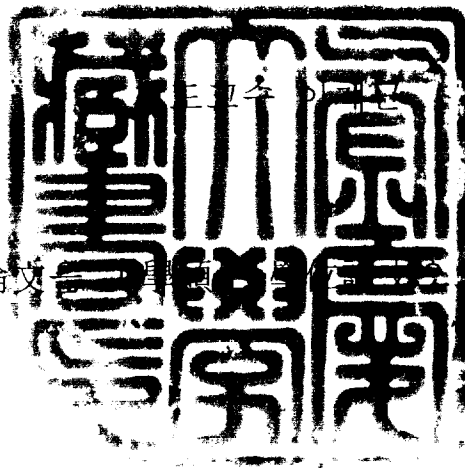


工學碩士學位論文

유기성 폐기물 자원화시설로부터
발생되는 악취물질 발생특성



이 論文은 學位 申請을 爲한 爲로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 産業大學院

環境工學科

金時永

이 논문을 김시영의 공학석사 학위논문으로 인준함

2006年 1月 6日

주 심 공학박사 여 석 준



위 원 공학박사 김 일 규



위 원 공학박사 이 제 근



목 차

목 차	I
Table List.....	III
Figure List.....	V
 Abstract	 1
1. 서론.....	3
2. 문헌고찰.....	6
2.1. 악취의 정의.....	6
2.2. 환경악취의 일반적 특성.....	7
2.2.1. 다성분계.....	9
2.2.2. 낮은 냄새 최소감지농도.....	9
2.2.3. 냄새성분의 수시 농도 변화.....	13
2.2.4. 헤테로 원자의 유기화합물.....	13
2.2.5 악취농도와 감각의 관계.....	13
2.3. 화학성분 농도로부터 예상악취강도와 세기의 예측.....	17
3. 재료 및 방법.....	19
3.1. 시료의 채취.....	19
3.1.1. 음식물쓰레기 사료화 시설에서의 시료의 채취.....	19
3.1.2. 하수슬러지 건조시설에서의 시료의 채취.....	20
3.2. 실험장치.....	21
3.2.1. 분석장치.....	21
3.2.2. 정성·정량.....	22

3.2.3. 예상악취강도와 악취기여율의 산정.....	24
4. 실험결과 및 고찰.....	27
4.1. 음식물쓰레기 사료화 시설에서의 악취평가.....	27
4.1.1 악취물질의 농도....	27
4.1.2 악취원인물질의 확인	31
4.1.3 악취물질의 물리화학적 특성과 냄새의 질.....	33
4.2. 하수슬러지 건조시설에서의 악취물질의 평가	37
4.2.1. 하수슬러지 건조시설에서의 악취물질의 농도.....	37
4.2.2. 악취원인물질의 확인.....	39
4.3. 악취물질의 저감방안	45
5. 결론.....	46
참고문헌.....	49

Table List

Table 1. The physical properties of odorous compounds.....	8
Table 2. Threshold values of odorous compounds.....	10
Table 3. Relationship between odor intensity and concentration.....	16
Table 4. Operating conditions of fodder manufacturing plant for food waste.....	19
Table 5. Conditions of GC-MS/FID.....	21
Table 6. Standard material used in this analysis.....	23
Table 7. Concentration and expected odor intensity (Alcohol).....	28
Table 8. Concentration and expected odor intensity (Aldehyde).....	29
Table 9. Concentration and expected odor intensity (Sulfur).....	30
Table 10. Concentration and attribution of odor of fodder manufacturing plant...	32
Table 11. Expected odor intensity and attribution in exhausted gases fodder manufacturing plan.....	33
Table 12. Expected odor intensity and attribution in storage tank of food waste.....	36
Table 13. Concentration of odor in dryer of sewage sludge drying facilities.....	38
Table 14. Concentration of odor in wet scrubber of sewage sludge drying facilities.....	38
Table 15. Expected odor intensity and attribution by group in dryer of sewage sludge drying facilities.....	39

Table 16. Expected odor intensity and odor attribution by group in wet scrubber of sewage sludge drying facilities.....	41
Table 17. Expected odor intensity and odor attribution in dryer of sewage sludge drying facilities.....	42
Table 18. Expected odor intensity and attribution in wet scrubber of sewage sludge drying facilities.....	43

Figure List

Figure 1. Weber–Fechner’s law(A).....	14
Figure 2. Weber–Fechner’s law(B).....	15
Figure 3. Sampling sites from on dryer and wet scrubber.....	20
Figure 4. Concentration distribution of odor by group in exhausted gases.....	27
Figure 5. Odor attribution by group in exhausted gases.....	28
Figure 6. Odor attribution with water soluble in exhausted gases of fodder manufacturing plant.....	34
Figure 7. Odor attribution with solubility in storage tank of food waste....	37
Figure 8. Odor attribution by group in dryer of sewage sludge drying facilities.....	40
Figure 9. Odor attribution by group in wet scrubber of sewage sludge drying facilities.....	41
Figure 10. Odor attribution with solubility in dryer of sewage sludge drying facilities.....	43
Figure 11. Odor attribution with solubility in wet Scrubber of sewage sludge drying facilities.....	44

Characteristics of Odor Emissions from Organic Waste Treatment Processes

Si-Young Kim

**Department of Environmental Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University**

Abstract

In this study, odorous compounds were qualified and quantified from fodder manufacturing plant for food waste and sewage sludge drying facilities. Odor samples collect inside of food waste storage tank and final outlet of pre-treatment gas in fodder plant, outlet of wet scrubber and steam drying process at sewage sludge drying facilities. Odor compounds were analyzed using cryo-concentration injector intergrated with GC-MS, GC-FID, GC-FPD, And major compounds of malodor attribution rate and expected odor intensity were assessed from measured each concentration and TLV(threshold limit value).

It was resulted that the major VOCs in fodder plant were ethyl alcohol 132ppm, acetaldehyde 45.7ppm but major malodor compounds and each odor attribution ratio were expected to Isovaleraldehyde 31.8%, methyl

mercaptan 27.1%, and Acetaldehyde 59.1%, butric acid ethyl ester 10.2% at inside of food storage tank. In steam drying process and wet scrubber at sewage sludge drying facilities, odor attribution of Isovaleraldehyde as major odorant was each 47.9%, 41.4%.

Top 10 major odorant in treatment process of organic waste was shown that odor attribution was more than 96% total odor attribution.

It was concluded that odorant's threshold limit value was major variable to assess odor intensity and odor attribution ratio more than concentration of each component.

The results can be used as a basic reference in removal and evaluation of major odorant from organic waste treatment processing.

1. 서론

최근 자원고갈과 대체에너지의 개발 및 점차적인 환경규제의 강화와 더불어 각종 폐기물의 자원화시설은 매년 증가하고 있으며, 특히 유기성 폐기물의 처리시설은 한국과 같이 인구밀도가 높고 주거지역과 공업지역이 혼재하고 있는 경우가 많아 악취감각공해에 의한 피해가 매년 급격히 증가하는 추세에 있다.¹⁾

특히, 유기성폐기물 중 음식물쓰레기나 하수슬러지는 유기물질과 다량의 수분을 함유하고 있어 급속한 부패를 유발하며, 수거 및 처리과정시 다량의 악취물질을 발생시키는 특성이 있다. 음식물쓰레기 처리시설 중의 하나인 사료화공정이나 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 악취물질은 주변지역 주민으로부터 민원의 대상이 되고 있으며, NIMBY 현상을 가중시키고 있다. 이에 환경규제강화와 더불어 매년 증가하고 있는 음식물쓰레기처리시설과 하수슬러지 처리시설에서 발생하는 악취물질에 대한 처리에 적절한 관리 및 대책수립이 시급하다.

그러나 악취물질의 경우 극미량의 농도(ppm수준)에서도 악취를 유발시키는 특성이 있고, 그 종류가 매우 다양하고, 분석기법의 복잡성, 정량과 관련된 문제, 다른 물질의 간섭, 검출감도와 관련된 문제 등으로 인해 실질적인 환경시료의 분석에 응용이 될 경우 여러 가지 제약이 따른다.²⁾

이러한 악취를 분석하는 방법으로는 크게 기기분석법과 관능법으로 크게 나눌 수 있으며, 기기분석법은 GC, GC/MS 등을 이용하여 분석하는 방법으로, 인간으로는 알 수 없는 냄새성분 규명이나 정량에는 적합하지만 냄새를 순간 또는 종합적으로 판단하는 경우에는 여러 종류의 장비와 검출기를 이용해야 하는 어려움이 있다. 반면 관능시험법은 후각을 이용하므로 냄새의 질, 세기, 불쾌도 등을 종합적으로 판단할 수 있는 장점을 가지나 후각의 응답이 주관적으로 나타내는데 문제가 있다. 또한 측정하는 기준으로는 냄새의 질(質)과 강도(強度), 용인성(容認性), 전파성으로 판

단되나 결국 물질의 종류와 그 농도와 관계가 있다.³⁾

악취를 평가하는 여러 방법은 어느 쪽이나 장단점이 있기 때문에 이들 방법을 상호보완적으로 이용할 필요가 있으며 측정된 자료로부터 상호간의 관계를 정량적으로 해석할 필요가 있다. 또한 기존의 악취에 대한 평가를 기기분석을 통하기 보다는 관능에 의한 검사가 주를 이루어 왔으나 기기의 발전과 더불어 분석기술이 발전함에 따라 기기분석을 통한 극미량의 악취물질의 정성 및 정량연구를 통한 주요악취물질의 확인 및 악취에 대한 평가법이 점차적으로 중요하게 대두되고 있으며, 이러한 악취물질의 정량적 결과와 주요악취원인물질의 확인기법이 각 종 시설에서의 악취저감을 위한 적절한 관리와 대책수립, 대기 중의 거동특성과 그 영향, 후처리설비의 설계 등에 주요한 기초 자료가 된다.

그러나 이러한 악취원인물질의 확인하기 위한 시료의 채취시 부지경계선이나 악취 발생원 인근에서 채취된 악취성분의 농도는 풍향, 풍속, 대기의 안정도, 음식물쓰레기의 공정 상황에 의하여 일정하지 않으며 수시로 그 농도가 변화된다. 특히, 악취가 심하게 날 때와 나지 않을 때의 농도에는 많은 농도차이를 보이고 있어 부지경계선상에서 시료채취를 통하여 악취원인물질을 파악하기에는 어려움이 있다. 결국 부지경계선에 미치는 악취물질은 배출구에서 발생하는 악취물질의 종류와 량에 크게 관계하기 때문에 배출구에서 시료를 채취하여 악취원인물질을 조사하는 것은 부지경계선보다 고농도 이므로 악취원인물질의 확인을 위한 정량분석작업시 GC에 고농도로 농축주입하지 않아도 되는 장점이 있으며, 보다 많은 종류의 악취물질을 정성 및 정량 하는데 있어서 용이하다.

따라서 본 연구에서는 극저온 농축주입장치와 연동되는 GC-MS/FID와 GC-FPD를 이용하여 주요한 유기성폐기물 처리시설로서 음식물쓰레기 사료화시설과 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 악취물질의 정성 및 정량을 하였으며, 측정결과로부터 악취평가는 각 농도 값과 삼점비교식 냄새방지법으로 측정된 최소감지농

도값(TLV, threshold limit value)으로부터 각 물질의 예상악취강도(expected odor intensity)를 평가하여, 주요악취원인물질의 확인 및 악취제거설비의 선정과 각 종 악취저감을 위한 주요자료로 활용하고자 하였다.

•

2. 문헌 고찰

2.1. 악취의 정의

악취는 세계적으로 대기오염, 수질오염, 소음·진동 등과 함께 독립된 오염으로 정의하고 있으며, 악취를 "황화수소, 메르캅탄류, 아민류, 그 밖에 자극성 있는 기체 상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새"라고 정의하고 있다.⁴⁾

즉, 악취라 함은 여러 가지 성분이 혼합된 상태로 존재하면서 사람의 후각을 자극하여 인간의 쾌적한 정서생활과 나아가서는 건강에 피해를 주는 나쁜 냄새를 의미한다. 악취는 감각적이고 주관적인 오염물질로 상황에 따라 또는 개인의 성향에 따라 문제의 심각성 여부와 정도가 판단되기 때문에 정량적인 측정이 어려운 물질이다. 그러나 이러한 악취로 인한 민원이 계속 발생하고, 쾌적한 대기 질을 원하는 요구가 점점 커지고 있다.⁵⁾

산업발전을 거듭해온 한국의 경우 2002년 환경오염 피해진정 4,500건 중 소음·진동 2,568건(57.1%), 대기 829건(18.4%), 악취가 438(9.3%)건으로 소음·진동 및 대기질과 관련된 민원 다음으로 높은 비중을 차지하고 있다. 부산시의 경우 환경오염 피해진정 658건 중 소음·진동 408(62%)건, 대기질 177건(26.9%) 악취 민원은 38건(5.8%)으로 전국적으로 악취 관련 피해 진정은 1998년 이후 급속하게 증가하고 있으며, 일반인의 관심이 점차 커지고 있음을 알 수 있다.⁶⁾ 또한 한국의 경우 좁은 국토와 인구밀도가 높은 주거지역과 공업지역이 혼재하고 있는 상황에서 악취 등 감각공해에 의한 민원 발생 가능성이 한층 높은 실정이다.

하지만, 악취 원인물질을 정확하게 분석하는 것은 매우 어렵다. 악취에 관한 측정 방법은 한국과 일본에서의 공정시험방법에서 공기희석관능법, 그리고 일부항목에 대한 기기분석법이 제시되고 있다.⁷⁾

현재까지 일부 물질은 ppb 수준의 저농도 분석은 분석기술의 난이도와 인간의 후각이 느끼는 정도의 분석기술이 개발되지 못한 이유 등으로 저변확대가 이루어지지 않는 등 여러 가지 제약으로 대부분 관능법에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 관능법은 배출원이 밀집되어 있는 공업지역 등에서는 원인 물질을 배출하는 사업장을 추정하고 규정하기 어려워 측정의 신뢰성이 떨어지며 주관적인 면이 판정에 영향을 줄 수 있다.^{8, 9)}

2.2. 환경악취의 일반적 특성¹⁰⁾

악취는 대기오염의 한 형태이며, 대체로 신체적 장애가 나타나기 이하의 농도에서 피해가 두드러진 것으로 대기오염의 전국적 현상이라고 할 수 있다.

이미 알려진 유기화합물은 약 200만 종으로 그 중 1/5인 약 40만 종에는 냄새가 있다고 보고하고 있다. 냄새물질은 보통 냄새세기가 분자량에 반비례하여 단계적으로 약해지는 경향이 있으나 특정 짓기는 어렵 으며, 각종 악취물질의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The physical properties of odorous compounds¹¹⁾

compound	Formula	M · W	Specific gravity	M · P (°C)	B · P (°C)	Solubility ^{a)}
Ammonia	NH ₃	17.03	-	-77.7	-33.4	89.9g
Methyl mercaptan	CH ₃ SH	48.11	0.896	-121	6	v.sl.s
Hydrogen sulfide	H ₂ S	34.08	-	-82.9	-60.4	437cc
Dimethyl sulfide	(CH ₃) ₂ S	62.14	0.845	-83.2	37.5	i.
Dimethyl disulfide	CH ₃ SSCH ₃	92.14	1.057	Liquid	116	
Trimethylamine	(CH ₃) ₃ N	59.11	0.662	-124	3	v.sl.s
Acetaldehyde	CH ₃ CHO	44.05	0.784	-123.3	20.8	∞
Propionaldehyde	CH ₃ CH ₂ CHO	58.08	0.8058	-80.05	47.93	16.5g
n-butyraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	72.11	0.8049	-99	75.7	3.7g
i-butyraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCHO	72.11	0.7904	-65.9	64.2	8.8g
n-valeraldehyde	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	86.14	0.8105	-91.5	102.5	sl.s
i-valeraldehyde	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	86.14	0.8004	Liquid	92.5	sl.s
Isobutanol	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74.12	0.8018	-108	108	9.5g
Ethyl acetate	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88.11	0.9005	-83.6	76.82	7.87g
Methyl isobutyl ketone	CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	100.16	0.7960	-84.7	115.9	1.7g
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	0.8716	-95	110.8	i.
styrene	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	104.15	0.907	-31	145.8	v.sl.s
Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	0.861	-47.4	138.4	i.
Propionic acid	CH ₃ CH ₂ COOH	74.08	0.999	-22	141	∞
n-butyric acid	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	88.11	0.959	-5.7	163.5	∞
n-valeric acid	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	102.14	0.939	-34.5	187.0	3.7g
i-valeric acid	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	102.14	0.928	-37.6	176.5	4.2g

^{a)} Solubility is given in parts by weight per 100parts by weight of the water.

v. sl. v: very slightly soluble, sl. s: slightly soluble, i.: insoluble

냄새물질의 물리화학적 특성으로는 비교적 분자량이 작은 유기화합물로는 가연성, 휘발성, 화학반응성이 크고, 감각적 특성으로는 냄새 질이나 세기가 있다. 냄새분자

를 구성하는 원소는 탄소(C), 수소(H), 질소(N), 황(S), 염소(Cl) 등이 있으며, 악취 물질은 다음과 같은 특성을 갖는다.

2.2.1. 다(多) 성분계

대부분의 악취는 특정한 몇 가지 냄새나는 물질에 의한 것은 아니고, 대단히 많은 물질을 포함하는 다 성분계이다. 또한 이러한 다 성분계 냄새의 세기는 냄새를 일으키는 성분끼리의 복합 작용이 있기 때문에, 단순히 성분의 합으로 생각하기는 어려움이 있다.

2.2.2. 낮은 냄새 최소감지농도

매우 얇은 농도의 냄새는 아무 것도 느낄 수 없지만, 이것을 서서히 진하게 하면 무엇인지는 모르지만 냄새의 존재를 느끼는 농도가 된다. 이 최소농도를 “최소감지농도(Threshold limit value)”라고 정의하고 있다. 또한 농도를 더 짙게 하면, 냄새 질이나 어떤 느낌의 냄새인지 표현할 수 있는 시점이 나오게 된다. 이 최저농도가 되는 것이 “최소인지농도(Recognition Threshold)”라고 한다.

Table 2은 물질별 최소감지농도를 나타낸 것이다. 최소감지농도는 측정방법이나 측정기관에 따라 약간씩 차이를 보이며, 물질별 악취 최소감지값은 사람마다 차이를 보이므로 인종이 다른 국가간은 당연히 차이를 보이며, 특히 암모니아나 지방산 등에는 많은 차이를 보인다고 보고한 바 있다.

Table 2. Threshold values of odorous compounds^{12, 13)} (unit : ppm, V/V)

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
Sulfur		Aldehyde	
Sulfur dioxide	0.87	Formaldehyde	0.50
Carbonyl sulfide	0.155	Acetaldehyde	0.0015
Hydrogen sulfide	0.00041	Propionaldehyde	0.0010
Dimethyl sulfide	0.0030	n-Butylaldehyde	0.00067
Methyl allyl sulfide	0.00014	Isobuthylaldehyde	0.00035
Diethy sulfide	0.000033	n-Valeraldehyde	0.00041
Allyl sulfide	0.00022	Isovaleraldehyde	0.00010
Carbon disulfide	0.21	n-Hexylaldehyde	0.00028
Dimethy disulfide	0.0022	n-Hepthylaldehyde	0.00018
Diethyl disulfide	0.0020	n-Octylaldehyde	0.000010
Diallyl disulfide	0.00022	n-Nonylaldehyde	0.00034
Methyl mercaptance	0.000070	n-Decylaldehyde	0.00040
Ethyl mercaptance	0.000087	Acrolein	0.0036
n-Propyl mercaptance	0.000013	Methacrolein	0.0085
Isopropyl mercaptance	0.000060	Crotonaldehyde	0.023
n-Butyl mercaptance	0.000028	Ketones	
Isobutyl mercaptance	0.000068	Acetone	42
sec. Butyl mercaptance	0.000030	Methyl ethyl Ketone	0.44
tert. Butyl mercaptance	0.000029	Methyl n-propyl Ketone	0.028
n-Amyl mercaptance	0.00000078	Methyl isopropyl Ketone	0.50
Isoamyl Butyl mercaptance	0.00000077	Methyl n-butyl Ketone	0.024
n-Hexyl mercaptance	0.000015	Methyl isobutyl Ketone	0.17
Tiophene	0.00056	Methyl sec.butyl Ketone	0.024
Tetrahydrothiophene	0.00062	Methyl tert.butyl Ketone	0.043
Alcohol		Methy n-amyl butyl Ketone	0.0068
Methanol	33	Methyl isoamyl butyl Ketone	0.0021
Ethanol	0.52	Diacetyl	0.000050
n-Propanol	0.094	Fatty Acid	
IsoPropanol	26	Acetic acid	0.0060
n-Butanol	0.038	Propionic acid	0.0057
Isobutanol	0.011	n-Butyric acid	0.00019
sec. Butanol	0.22	Isobutyric acid	0.0015
tert. Butanol	4.5	n-Valeric acid	0.000037
n.Pentanol	0.10	Isovaleric acid	0.000078
Isopentanol	0.0017	n-Hexanoic acid	0.00060
sec.pentanol	0.29	Isohexanoic acid	0.00040
tert.pentanol	0.088	ester	
n-Hexanol	0.0060	Methyl formate	130
n-Heptanol	0.0048	Ethyl formate	2.7
n-Octanol	0.0027	n-Propyl formate	0.96
Isooctanol	0.0093	Isoproryl formate	0.29
n-Nonanol	0.00090	n-Butyl formate	0.087
n-Decanol	0.00077	Isobutyl formate	0.49

(continued)

Table 2. Threshold values of odorous compounds^{12, 13)} (unit : ppm, V/V)

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
Methyl acetate	1.7	m-Cresol	0.00010
Ethyl acetate	0.87	p-Cresol	0.000054
n-Butyl acetate	0.24	Oxide	
Isopropyl acetate	0.16	2-Ethoxyethanol	0.58
n-Butyl acetate	0.016	2-n-Butoxyethanol	0.048
Isobutyl acetate	0.0080	1-Butoxy-2-propanol	0.16
sec-Butyl acetate	0.0024	2-Ethoxyethyl acetate	0.049
tert-Butyl acetate	0.071	Geosmin	0.000065
n-Hexyl acetate	0.018	Ozone	0.0032
Methyl propionate	0.098	Furane	9.9
Ethyl propionate	0.0070	2,5-Dihydrofuran	0.093
n-Propyl propionate	0.058	Amines	
Isopropyl propionate	0.0041	Methylamine	0.035
n-Butyl propionate	0.036	Ethylamine	0.046
Isobutyl propionate	0.020	n-Propylamine	0.061
Methyl n-butyrate	0.0071	Isopropylamine	0.025
Methyl isobutyrate	0.0019	n-Butylamine	0.17
Ethyl n-butyrate	0.000040	Isobutylamine	0.0015
Ethyl isobutyrate	0.000022	sec. Butylamine	0.17
n-Propyl n-butyrate	0.011	tert. Butylamine	0.17
Isopropyl n-butyrate	0.0062	Dimethylamine	0.033
n-Propyl isobutyrate	0.0020	Diethylamine	0.048
Isopropyl isobutyrate	0.035	Trimethylamine	0.000032
n-Butyl n-butyrate	0.0048	Triethylamine	0.0054
Isobutyl n-butyrate	0.0016	Nitrogenous compound	
n-Butyl isobutyrate	0.022	Nitrogen dioxide	0.12
Isobutyl isobutyrate	0.075	Ammonia	1.5
Methyl n-valerate	0.0022	Acetonitrile	13
Methyl isovalerate	0.0022	Acrylonitrile	8.8
Ethyl n-valerate	0.00011	Methacrylonitrile	8.0
Ethyl isovalerate	0.000013	Pyridine	0.063
n-Propyl n-valerate	0.0033	Indole	0.00030
n-Propyl isovalerate	0.000056	Skatole	0.0000056
n-Butyl isovalerate	0.012	Ethyl-o-toluidine	0.026
Isobutyl isovalerate	0.0052	Aliphatic hydrocarbon	
Methyl acrylate	0.0035	Propane	1500
Ethyl acrylate	0.00026	n-Butane	1200
n-Butyl acrylate	0.00055	n-Pentane	1.4
Isobutyl acrylate	0.00090	Isopentane	1.3
Methyl methacrylate	0.21	n-Hexane	1.5
Phenol · Cresol		Isohexane(2-MPen)	7.0
Phenol	0.0056	3-Methylpentane	8.9
o-Cresol	0.00028	2,2-Dimethylbutane	20

(continued)

Table 2. Threshold values of odorous compounds^{12, 13)} (unit : ppm, V/V)

Substance	Odor Threshold	Substance	Odor Threshold
2,3-Dimethylbutane	0.42	Ethylbenzene	0.17
n-Heptane	0.67	o-Xylene	0.38
Isoheptane(2-MHex)	0.42	m-Xylene	0.041
3-Methylhexane	0.84	p-Xylene	0.058
3-Ethylhexane	0.37	n-Propylbenzene	0.0038
2,2-Dimethylpentane	38	Isopropylbenzene	0.0084
2,3-Dimethylpentane	4.5	1,2,4-Trimethylbenzene	0.12
2,4-Dimethylpentane	0.94	1,3,5-Trimethylbenzene	0.17
n-Octane	1.7	o-Ethyltoluene	0.074
Isooctane(2-MHep)	0.11	m-Ethyltoluene	0.018
3-Methylpentane	1.5	p-Ethyltoluene	0.0083
4-Methylpentane	1.7	o-Diethylbenzene	0.0094
2,2,4-Trimethylpentane	0.67	m-Diethylbenzene	0.070
n-Nonane	2.2	p-Diethylbenzene	0.00039
2,2,5-Trimethylhexane	0.90	n-Butylbenzene	0.0085
n-Undecane	0.87	1,2,3,4-Tetramethylbenzene	0.011
n-Decane	0.62	1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	0.0093
		Terpene	
n-Dodecane	0.11	α -Pinene	0.018
Propylene	13	β -Pinene	0.033
1-Butene	0.36	Limonene	0.038
Isobutene	10	Aliphatic alicyclic hydrocarbons	
1-Pentene	0.10	Methylcyclopentane	1.7
1-Hexene	0.14	Cyclopentane	2.5
1-Heptene	0.37	Methylcyclohexane	0.15
1-Octene	0.0010	Chlorine · chlorine compounds	
1-Nonene	0.00054	Chlorine	0.049
1,3-Butadiene	0.23	Dichloromethane	160
Isoprene	0.048	Chlorine	3.8
Aromatic hydrocarbons		Trichloroethylene	3.9
Benzene	2.7	Carbon tetrachloride	4.6
Toluene	0.33	Tetrachloroethylene	0.77
Styrene	0.035		

2.2.3. 냄새성분의 수시 농도 변화

실제 부지경계선이나 배출구에서 채취된 악취 성분의 농도는 일정하지 않으며 수시로 변화된다. 특히, 악취가 심하게 날 때와 냄새가 나지 않을 때의 악취성분의 농도에는 많은 차이를 보이며 악취 원인 성분을 규명하고자 할 때는 악취가 강하게 날 때의 악취 성분이 규명 되어야 할 것이다.

악취는 온도와 밀접한 관계가 있어, 통상의 악취물질은 26~30℃에서 강한 영향을 미치며, 온도가 낮아질수록 악취의 세기가 감소하는 경향이 있다. 또한 습도의 영향도 커서 60~80%의 상대습도에서 악취에 보다 민감하게 반응한다.¹⁴⁾

2.2.4. 헤테로 원자의 유기화합물

지방산류, 황화합물, 알데히드류, 아민류 등 헤테로 원자가 있는 유기화합물의 경우 악취 최소감지값이 낮은 경향을 보이며 이러한 물질이 배출되는 사업장에 대해서는 악취 관련 민원이 발생될 수 있다. 특히, 악취 최소감지값이 낮은 물질 즉, 지방산, 메르캅탄, 트리메틸아민 등이 발생하는 시설에 대해서는 얼마 안 되는 양이라도 대기 중에 배출되면 심각한 악취 민원을 야기하므로 면밀한 주의가 필요하다.

2.2.5. 악취 농도와 감각의 관계

물리화학적 자극량과 인간의 감각 세기와의 관계는 Weber-Fechner의 법칙이 잘 맞다고 알려져서, 청각 분야에서도 연구가 추진 중이다. 이 법칙은, $Y = a \log X + b$ 로 표현된다. X는 자극량, Y는 감각 세기, a와 b는 자극 고유의 상수를 나타낸다.

후각에 있어서도 예외는 아니며, 특히 악취 영역에서의 연구가 진행되고 있다. 냄새물질이 인간의 후각기관에서 감지되었을 때 냄새 세기는 냄새물질의 자극량(물질량)과 후각에서의 수용감각량(감각량)과의 관계로 나타내어진다.

Figure 1을 보면, 그래프에서 치솟는 점이 최소감지농도이며 그 다음, 등차수열적으로 감각량이 증가하지만 물질량이 많아질수록 그래프가 가로로 눕는다. 그래프가 가로로 누웠을 때의 영역에서는 물질량이 증가하여도 감각적으로는 그다지 강하게 되었다고 느껴지지 않는다는 것을 의미한다. 만약에 후각에 이런 속성 없이 감각 강도가 계속하여 높아져 가면 인간은 냄새 자극으로 졸도하고 말 것이며, 더 나아가 호흡을 중지시켜 질식사해 버릴 것이다. 이것은 몸을 지키기 위한 신체가 가진 적응이라고 생각된다. 이 식을 대수 모눈종이에 그린 Figure 2를 보면, 다른 후각의 특성을 볼 수 있다.

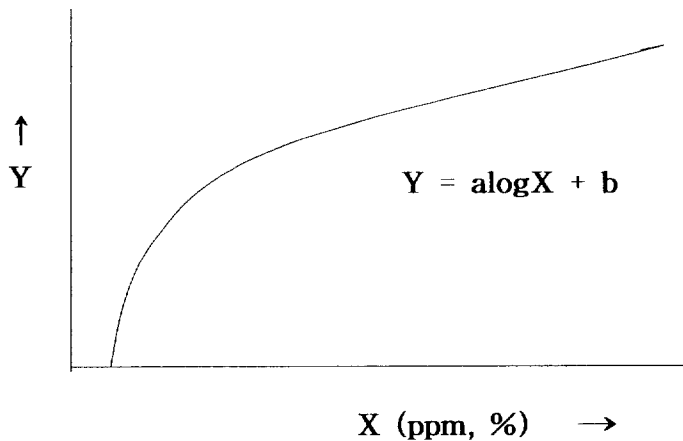


Figure 1. Weber-Fechner's law(A)

예를 들어, X축의 물질량에 암모니아 %를 대입한다, 암모니아량이 100%일때 후각 세기를 1의 세기로 가정한다면 X축의 암모니아를 97%제거하여 Y축의 감각 세기는 당초의 1/2(반 정도의 세기)로 되었을 뿐 그다지 약해졌다고는 느끼지 않는다, 나아가 99%를 제거하여도 당초의 1/3 정도의 세기로 느끼게 되는 것을 의미한다.

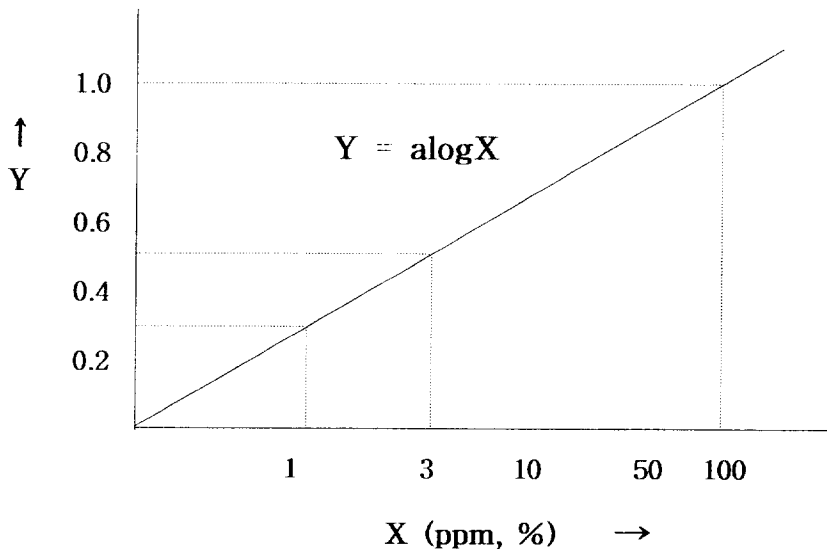


Figure 2. Weber-Fechner's law(B)

좀더 쉽게 이해하기 위해서, 이것을 소취제(냄새 제거 물질) 효과로 비교해 보자, 암모니아를 97% 제거할 수 있는 소취제를 개발했다고 가정하자. 이 소취제가 악취 제거 효과제로 뛰어난 효과가 인정되리라 생각되지만, 감각적으로 보면 당초의 1/2 (반 정도의 세기) 냄새 세기에 지나지 않았을 뿐 대단한 효과라고는 인정할 수 없으며 감각적인 효과 판정으로는 불충분하다고 판정된다. 이런 냄새 특성은 악취를 제거하여 무취로 만들기가 매우 어려움을 의미하고 있다.

악취물질의 영역에서 Weber-Fechner의 법칙이 자주 연구되고 많은 악취 물질 농도와 악취 세기의 관계식이 밝혀지고 있으며, 알려진 악취물질의 농도와 악취세기에 대한 관계식을 Table 3에 나타내었다. 이 관계는 어디까지나 단일 물질의 관계로 일반적으로 구성하는 복합냄새에 대해서 단순한 관계식으로 표현되지 않는다.¹⁴⁾

Table 3. Relationship between odor intensity and concentration^{7, 15)}

Materials	Function of Odor Intensity(X) and Concentration(Y) (X) : ppm	Odor Intensity						
		1	2	2.5	3	3.5	4	5
		Threshold	Moderate		Strong		Very strong	Over strong
Hydrogen sulfide	$Y=0.950\log X+4.14$	ppm 5.0×10^{-4}	ppm 5.6×10^{-3}	ppm 1.9×10^{-2}	ppm 6.3×10^{-2}	ppm 2.1×10^{-1}	ppm 7.2×10^{-1}	ppm 8.1
Methyl mercaptane	$Y=1.25\log X+5.99$	1.2×10^{-4}	6.5×10^{-4}	1.6×10^{-3}	4.1×10^{-3}	1.0×10^{-2}	2.6×10^{-2}	1.6×10^{-1}
ethyl mercaptane	$Y=0.808\log X+4.86$	1.7×10^{-5}	2.9×10^{-4}	1.2×10^{-3}	5.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	8.6×10^{-2}	1.5
Dimethyl sulfide	$Y=0.784\log X+4.06$	1.2×10^{-4}	2.3×10^{-3}	1.0×10^{-2}	4.4×10^{-2}	1.9×10^{-1}	8.3×10^{-1}	16
Diethyl sulfide	$Y=1.08\log X+4.69$	3.9×10^{-4}	3.3×10^{-3}	9.5×10^{-3}	2.8×10^{-2}	8.0×10^{-2}	2.3×10^{-1}	2
Dimethyl disulfide(1)	$Y=1.05\log X+4.45$	5.2×10^{-4}	4.6×10^{-3}	1.4×10^{-2}	4.2×10^{-2}	1.2×10^{-1}	3.7×10^{-1}	3.4
Dimethyl disulfide(2)	$Y=0.985\log X+4.51$	2.8×10^{-4}	2.9×10^{-3}	9.2×10^{-3}	3.0×10^{-2}	9.6×10^{-2}	3.1×10^{-1}	3.2
Formaldehyde	$Y=1.53\log X+1.59$	4.1×10^{-1}	1.9	3.9	8.4	18	36	170
Acetaldehyde	$Y=1.01\log X+3.85$	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	4.7×10^{-2}	1.5×10^{-1}	4.6×10^{-1}	1.4	14
Acrolein	$Y=1.51\log X+3.30$	3×10^{-2}	1.4×10^{-1}	2.9×10^{-1}	3×10^{-1}	1.4	2.9	13
Propionaldehyde	$Y=1.01\log X+3.86$	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1.4×10^{-1}	4.5×10^{-1}	1.4	13
n-Butylaldehyde(1)	$Y=0.900\log X+4.18$	2.9×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.4×10^{-2}	4.9×10^{-2}	1.8×10^{-1}	6.3×10^{-1}	8.1
n-Butylaldehyde(2)	$Y=1.03\log X+4.61$	3.2×10^{-4}	2.9×10^{-3}	8.9×10^{-3}	2.7×10^{-2}	8.2×10^{-2}	2.5×10^{-1}	2.3
I-Butylaldehyde	$Y=1.06\log X+4.23$	9×10^{-4}	7.9×10^{-3}	2.3×10^{-2}	6.9×10^{-2}	2.1×10^{-1}	6.1×10^{-1}	5.3
n-ValerButylaldehyde	$Y=1.36\log X+5.28$	7.1×10^{-4}	3.8×10^{-3}	9.0×10^{-3}	2.1×10^{-2}	4.9×10^{-2}	1.1×10^{-1}	6.2×10^{-1}
I-ValerButylaldehyde	$Y=1.35\log X+6.01$	1.9×10^{-4}	1.1×10^{-3}	2.5×10^{-3}	5.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.8×10^{-1}
Acetone	$Y=1.79\log X-1.64$	30	110	210	400	760	1400	5200
Methyl ethyl ketone	$Y=1.85\log X+0.149$	2.9	10	13	35	64	120	410
Methyl isobutyl ketone	$Y=1.65\log X+2.27$	1.7×10^{-1}	6.8×10^{-1}	1.4	2.8	5.5	11	45
Methyl acetate	$Y=2.17\log X-0.864$	7.3	21	36	61	100	180	510
ethyl acetate	$Y=1.36\log X+1.82$	2.5×10^{-1}	1.4	3.2	7.4	17	40	220
Methyl acrylate	$Y=1.30\log X+4.30$	2.9×10^{-3}	1.7×10^{-2}	4.1×10^{-2}	1.0×10^{-1}	2.4×10^{-1}	5.9×10^{-1}	3.5
ethyl acrylate	$Y=1.26\log X+5.65$	2×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3.2×10^{-3}	8.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	3.1×10^{-1}
Methyl methacrylate	$Y=2.05\log X+2.68$	1.5×10^{-1}	4.7×10^{-1}	8.2×10^{-1}	1.4	2.5	4.4	14
n-Butyl acetate	$Y=1.14\log X+2.34$	6.6×10^{-2}	5.0×10^{-1}	1.4	3.8	10	2.9	220
n-Butyl acrylate	$Y=1.00\log X+4.56$	2.8×10^{-4}	2.7×10^{-3}	8.7×10^{-3}	2.7×10^{-2}	8.7×10^{-2}	2.7×10^{-1}	2.7
Propionic acid(1)	$Y=1.46\log X+5.03$	1.7×10^{-3}	8.4×10^{-3}	1.9×10^{-2}	4.1×10^{-2}	9.0×10^{-2}	2.0×10^{-1}	9.7×10^{-1}
Propionic acid(2)	$Y=1.38\log X+4.60$	2.4×10^{-3}	1.3×10^{-2}	3.6×10^{-2}	6.9×10^{-2}	1.6×10^{-1}	3.7×10^{-1}	1.9
n-Butyric acid(1)	$Y=1.16\log X+5.66$	9.6×10^{-5}	7.0×10^{-4}	1.9×10^{-3}	5.1×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.7×10^{-2}	2.7×10^{-1}
n-Butyric acid(2)	$Y=1.29\log X+6.37$	6.8×10^{-5}	4.1×10^{-4}	1.0×10^{-3}	2.4×10^{-3}	6.0×10^{-3}	1.5×10^{-2}	8.7×10^{-2}
I-Butyric acid	$Y=1.43\log X+5.08$	1.4×10^{-3}	7.0×10^{-3}	1.6×10^{-2}	3.5×10^{-2}	7.8×10^{-2}	1.8×10^{-1}	8.8×10^{-1}
n-Valeric acid	$Y=1.58\log X+7.29$	1×10^{-4}	4.5×10^{-4}	9.3×10^{-4}	1.9×10^{-3}	4.0×10^{-3}	8.2×10^{-3}	3.5×10^{-2}
I-Valeric acid	$Y=1.09\log X+5.65$	5.3×10^{-5}	4.4×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3.7×10^{-3}	1.1×10^{-2}	3.0×10^{-2}	2.5×10^{-1}
Methanol	$Y=1.84\log X-2.23$	57	200	374	700	1300	2500	8600
ethanol	$Y=0.318\log X+1.36$	3.6×10^{-1}	6.1	25	100	410	1700	28000
I-Butanol	$Y=0.790\log X+2.53$	1.2×10^{-1}	2.2×10^{-1}	9.3×10^{-1}	4	17	74	1400
Phenol	$Y=1.42\log X+3.74$	1.2×10^{-2}	5.9×10^{-2}	1.3×10^{-1}	3.0×10^{-1}	6.8×10^{-1}	1.5	7.7
O-Cresol	$Y=0.826\log X+3.83$	3.8×10^{-4}	6.1×10^{-3}	2.5×10^{-2}	9.9×10^{-2}	4.0×10^{-1}	1.6	26
m-Cresol	$Y=0.792\log X+4.08$	1.3×10^{-4}	2.4×10^{-3}	1.0×10^{-2}	4.4×10^{-2}	1.9×10^{-1}	8.1×10^{-1}	15
p-Cresol	$Y=0.604\log X+3.64$	4.2×10^{-5}	1.9×10^{-3}	1.3×10^{-2}	8.6×10^{-2}	5.8×10^{-1}	3.9	180
Ammonia	$Y=1.67\log X+2.38$	1.5×10^{-1}	5.9×10^{-1}	1.2	2.3	4.6	9.2	37
Methylamine	$Y=1.08\log X+4.10$	9.5×10^{-4}	8.9×10^{-3}	2.7×10^{-2}	8.4×10^{-2}	2.6×10^{-1}	7.9×10^{-1}	7.4
Ethylamine	$Y=0.811\log X+3.52$	7.7×10^{-4}	1.3×10^{-2}	5.5×10^{-2}	2.3×10^{-1}	9.4×10^{-1}	3.9	66
Trimethylamine	$Y=0.901\log X+4.56$	1.1×10^{-4}	1.4×10^{-3}	5.2×10^{-3}	1.9×10^{-2}	6.7×10^{-2}	2.4×10^{-1}	3
Diethylamine	$Y=1.00\log X+2.52$	3×10^{-2}	3.0×10^{-1}	9.5×10^{-1}	3	9.5	30	300
Toluene	$Y=1.40\log X+1.05$	9.2×10^{-1}	4.8	11	25	56	130	660
Styrene	$Y=1.42\log X+3.10$	3.3×10^{-2}	1.7×10^{-1}	3.8×10^{-1}	8.4×10^{-1}	1.9	4.3	22
Xylene(o:m:p=1:2:1)	$Y=1.53\log X+2.44$	1.1×10^{-2}	5.2×10^{-1}	1.1	2.3	4.9	10	47
o-Xylene	$Y=1.66\log X+2.24$	1.8×10^{-1}	7.2×10^{-1}	1.4	2.9	5.7	11	46
m-Xylene	$Y=1.46\log X+2.37$	1.2×10^{-1}	5.6×10^{-1}	1.2	2.7	6.5	13	63
p-Xylene	$Y=1.57\log X+2.44$	1.2×10^{-1}	5.2×10^{-1}	1.1	2.3	4.7	9.8	42
I-Propylbenzene	$Y=1.16\log X+3.12$	1.5×10^{-1}	1.1×10^{-1}	2.9×10^{-1}	7.9×10^{-1}	2.1	5.7	42
1,2,4-Trimethylbenze	$Y=1.13\log X+2.75$	2.8×10^{-2}	2.2×10^{-1}	6.0×10^{-1}	1.7	4.6	13	98
1,3,5-Trimethylbenze	$Y=1.11\log X+2.60$	3.6×10^{-2}	2.9×10^{-1}	8.1×10^{-1}	2.3	6.5	18	150

2.3. 화학성분 농도로부터 예상악취강도와 세기의 예측

예상악취강도는 그 냄새가 최소감지농도값에 이를 때까지 무취공기로 회석시킬 때 필요한 회석배율로 나타나므로 냄새가 단일 물질로 구성된 경우, 예상악취농도는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$OCT = C_i / Thi$$

여기서, OCT : 예상악취농도

C_i : 측정된 악취 성분 농도

Thi : 측정된 악취성분의 최소감지값

여러 성분으로 구성된 악취에 대해서는 성분사이의 냄새세기에 대한 상호작용의 영향을 고려해야 한다. 혼합물의 냄새 세기는 각 성분에 대해 독립적인 것, 중화(中和)적인 것, 혹은 상가(相加)적이거나 상승(相乘)적인 것도 있다. 예를 들면 A, B의 두 종류의 냄새물질이 혼합되면 악취의 세기는 다음처럼 될 수 있다.

$$\text{독립 } I_{AB} = K \log(C_A \text{ 또는 } C_B)$$

$$\text{중화 } I_{AB} < K \log(C_A \text{ 또는 } C_B)$$

$$\text{상가 } I_{AB} = K \log(C_A + C_B)$$

$$\text{상승 } I_{AB} > K \log(C_A + C_B)$$

여기에서, I_{AB} = 혼합냄새의 세기

K : 계수

C_A, C_B : 물질농도

현재의 기술 수준으로는 상승·상쇄 작용 등 성분 상호작용의 관계를 정확하게 파악하기에는 어려움이 있다. 그러나 각 성분에 의한 예상악취강도 값이 큰 성분일 수록 냄새의 세기에 크게 기여하고 있는 것은 확실하며, 그 성분이 냄새의 주된 역할을 하는 성분 중 하나임에는 틀림없다고 말할 수 있다.¹⁶⁾

3. 재료 및 방법

3.1 시료의 채취

3.1.1 음식물쓰레기 사료화 시설에서의 시료의 채취

본 연구에서 조사대상으로 선정된 부산 소재 S구 음식물쓰레기 사료화 시설의 조업조건 및 시료 채취점을 Table 4에 나타내었다. 대상시설은 고온살균 가수분해 건조시스템으로 크게 음식물 쓰레기 저장탱크, 탈수과정, 증자/이물질 선별과정, 건조과정, 응축과정으로 이루어져 있다. 공정에서 발생하는 최종 배출가스는 응축기를 통과한 후 저장탱크 및 탈수시설내의 배기가스와 혼합되어 배출된다. 처리방식은 건식사료화(중간원료)이며, 시설용량은 50톤/일, 처리량 40톤/일, 제품(사료) 생산량 7.5톤/일, 사료의 주요 공급처는 양계장이다.¹⁷⁾

Table 4. Operating conditions of fodder manufacturing plant for food waste

Parameter	Process				
	Storage*	Cooking**	Drying	Condensing	Exit
Temp.(℃)	30±2	170±10	110±5	38±3	37±3
Capacity	Food waste : 50 ton/day Exhaust gas : 90±10(m ³ /min), Product : 7.5 ton/day				

* Over 30 cm from surface of food waste in tank.

** Heat flow type(no steam)

시료는 음식물 쓰레기 저장탱크와 최종가스배출구 2지점을 선정하였으며, 대부분의 악취성분을 포집 할 수 있고 또한 포집효율이 우수하고, 시료성분의 변화가 거의 없는 6L silco-canister와 tedlar bag을 이용하여 채취하였다.¹⁸⁾ 시료 채취시 수분의 영향을 최소화하기 위하여 얼음이 채워진 임핀저 공트랩으로 수분을 제거한

후 초기 흡입속도 300mL/min로 포집하였다.

3.1.2 하수슬러지 건조시설에서의 시료의 채취

본 연구에서 조사대상으로 선정된 부산 H구는 국내 전형적인 하수슬러지 건조시설 중의 하나이며, 건조기 후단에 wet scrubber가 설치되어 있다.

Figure 3에는 하수슬러지 건조시설에서의 시료 채취 장소를 나타내었다. 현장시료의 채취는 건조시설출구와 wet scrubber 후단에서 15L silco-canister를 이용하였으며, 시료 채취시 수분의 영향을 최소화하기 위하여 2개의 임핀저 트랩으로 수분을 제거한 후 평균 흡입속도 300mL/min로 시료를 채취하고, 임핀저 응축수 트랩에 포집된 응축액은 바이얼병에 밀봉 채취한 후, 50℃에서 15분간 초고순도 질소로 퍼지하여 발생된 가스를 채취하여 측정대상 시료로 하였다.

여기서 캐니스터에 채취된 시료에서의 악취물질과 응축액에서 발생 가능한 악취물질을 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 전체 악취물질량으로 하였다.

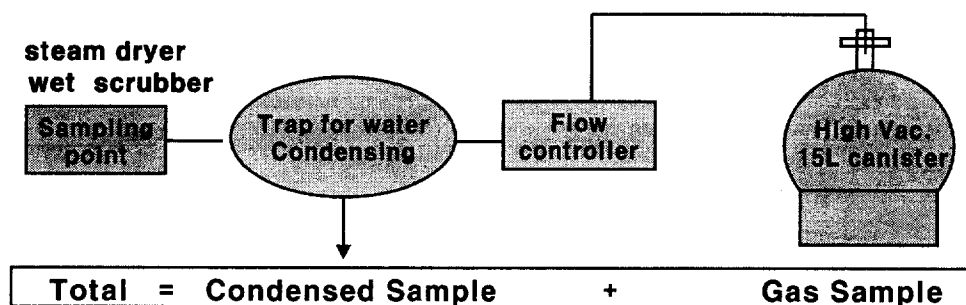


Figure 3. Sampling sites from on dryer and wet scrubber

3.2. 실험장치

3.2.1. 분석장치

시료가스 전처리에 이용된 극저온농축시스템은 Tekmar사의 14-Acan-200 model로 크게 sample transfer line, carrier gas와 시료의 흐름방향을 조절하는 자동밸브, two stage cryo trap, 액체질소 공급장치, MCS(moisture control system)로 구성되어 있다. 시료농축과정은 시료 10~50mL를 취하여 1차트랩(-100°C) 및 2차트랩(-185°C)에서 단계적으로 농축하여 GC에 주입하였다. 극저온 농축주입장치와 연동하는 GC-MS/FID(Shimadzu, QP-2010A)의 분석조건은 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Conditions of GC-MS/FID

Parameter	Conditions
Oven Temp.	35 $^{\circ}\text{C}$ @10min
	8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ @120 $^{\circ}\text{C}$ @10min
	12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ @180 $^{\circ}\text{C}$ @10min
	12 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ @200 $^{\circ}\text{C}$ @ 7min
Column(MSD)	AT1 60m $\times$ 0.32mm $\times$ 1.0 μm
Column(FID)	Carbowax. 30m $\times$ 0.25mm
Interface temp.	230 $^{\circ}\text{C}$
Mass range	20 - 280amu
Column pressure	15.7psi
MS Det. temp.	250 $^{\circ}\text{C}$
FID Det. temp.	250 $^{\circ}\text{C}$
Carrier gas	He (99.9999%)

일반적으로 GC의 원리는 혼합 냄새물질이 기화하여 분석 칼럼내의 고정상을 통과하면 개개의 냄새물질마다 물리화학적인 상호작용에 따라 이동속도가 다르기 때문에 분리된다. 분리된 냄새물질이 검출기로 검출되면 레코더(recorder) 위의 시간 좌표축(X축) 위에 피크(peak)로 나타낸다. 냄새물질을 주입했을 때를 시작으로 피크(peak)가 나올 때까지의 시간을 머무름 시간(retention time)이라하며, 정성하여

피크(peak) 면적을 가지고 정량 분석한다.¹⁹⁾

최근에는 GC와 질량분석계(Mass spectrometer = MS)를 접속한 것이 많고, 이것을 GC-MSD라고 한다. MS의 원리는 GC에서 분리된 냄새분자를 초진공중으로 가열 기화시켜 열전자를 충돌시키면 분자중의 전자 1개가 방출되어, 양이온(분자이온)으로 분해한 이온(fragment ion)을 발생시킨다. 이들 이온을 질량/전하비의 크기 순으로 분류하여, 레코더(recorder) 상의 가로축으로 질량/전하비(m/e), 세로축에 이온세기를 나타낸 mass spectra를 얻는다. 분자이온에서 분자량을 추정하여 fragment ion 방법으로 분자 구조를 추정한다.²⁰⁾

3.2.2 정성 · 정량

각 종 산업현장의 악취유발물질은 극미량(ppb)수준에서도 악취를 유발하는 물질이 존재하며, 다 성분의 악취물질이 혼재되어 있으므로 이를 정성 및 정량을 위해서는 고도의 분석기술이 요구되며, 각 악취물질 그룹별로 정확한 정성 및 정량을 위해서는 극저온농축장비와 여러 가지 GC 검출기를 연동하여 사용하여야 한다. 또한 황화합물이나 아민류, 알데히드류 등의 악취물질은 휘발성이 강하고, 물리화학적 특성이 다르고, 시료의 운반 취급시 소실과 오염의 위험이 높아, 각 물질을 분리 동정하기 위한 컬럼과 검출기도 달리하여야 함으로 고가의 분석비용과 분석시간이 요구된다.

그러므로 본 연구에서는 이러한 문제점을 최소화하기 위하여 음식물쓰레기장과 같이 다양한 악취물질이 존재하는 시료를 극저온 농축장비와 GC-MS를 이용하여 동시 다 성분의 악취물질을 정성 및 정량에 이용하였고, GC-MS에서 정량이 어려운 항목은 검출기를 달리하여 지방산은 GC-FID로, 황화합물의 경우 GC-FPD를 이용하여 시료채집 24시간 이내에 극저온 농축주입 후 분리 동정을 진행한 후 동일한 분석조건에서 표준물질에 대한 검량선 작업을 하였다.

본 연구에서 GC-MS를 통한 정성 및 정량분석은 library(nist21, nist107, wiley229)와 검색 비교하고, Table 6에 나타난 표준물질의 체류시간(RT)을 참조하여 정성한 후 target ion 1개와 reference ion 2개, 머무름시간(RT), ion intensity ratio를 주요 factor로 하여 각 물질을 정량하였고, 표준물질을 확보하지 못한 물질은 비점, 극성, 분자구조가 유사한 물질의 TIC(Total ion chromatography) intensity가 동일하다는 가정하고 추정 정량하였다.

정량분석의 신뢰성 확보를 위한 재현성 시험은 EPA TO14 유기독성화합물 표준가스(10ppbv)로 3회의 반복시험을 행하였으며, 그 결과는 각 물질별로 상대표준편차 5% 이내의 양호한 결과를 보였다.

Table 6. Standard material used in this analysis

Standard(item)	Conc. level	Maker
Sulfur(4)	10 ppm	Rigas
amines(4)	10ppm(3), TMA	Rigas
To14(41)	1 ppm	Restek
O ₃ precursor(63)	1 ppm	Supelco
To15(25)	2 ppm	Entech
Aldehyde6)	10 ppm	Rigas
Liquid std.(20)	Acids, alcohols, etc.	Merck

또한 본 시험에서 황화합물(H₂S, CH₃SH, (CH₃)₂S, (CH₃)₂S₂)은 시료를 액체 산소로 냉각된 농축관에 일정량을 흡입 농축시킨 후, 농축관과 GC를 연결, 안정화 시킨 후 농축관을 70℃ 까지 가열승온시켜 GC(FPD)에 도입시켜 분리 검출하였다.

트리메틸아민의 분석은 1N 황산 1ml를 넣어 건조시킨 산성여지를 채취용 홀더에 장착한 후 10 ℓ/min의 유량으로 5분간 흡입채취한후 채취된 여지를 증류수 20ml를 가하여 흔들어 섞은 다음 거른액을 분석용 시료로 하고, 50% NaOH 20ml가 담겨져

있는 분해병에 Silicone 마개를 통하여 시료를 주입한후 250~300ml/min의 유량으로 10분간 purge시켜 액체 산소를 사용하여 -180℃로 냉각된 농축관으로 도입시킨 후 시료농축관과 GC를 연결한후 농축관을 70℃가열, Carrier gas를 흘려 GC(FID)로 도입시켜 분석하였다.

3.2.3 예상 악취강도와 악취기여율의 산정

악취물질의 자극량과 인간의 감각이 느끼는 강도와 관계는 일반적으로 아래 수식에 보는 바와 같이 Weber-Fechner의 법칙이 적합한 것으로 알려져 있으며, 많은 악취물질의 농도와 악취강도와의 관계식이 연구되고 있으나 상관성을 규명한 자료가 매우 부족한 상태로 현장에서 측정된 다 성분의 각 해당물질별 악취강도를 산정하기에는 보다 많은 연구가 진행되어야 한다.

$$I = k \cdot \log C + b$$

여기서, I : 냄새(악취)의 세기

C : 악취물질의 농도

k : 냄새물질별 상수

b : 상수 (무취농도의 가상 대수치)

본 연구에서는 측정된 각 물질별 예상악취강도평가는 측정된 항목만이 모든 악취유발물질임을 가정하고, 농도레벨과 악취강도와는 정비례 관계를 갖는 다는 가정하에 측정농도를 최소감지농도값으로 나누어 추정된 예상악취강도(expected odor intensity)를 산정하였다.

악취를 발생하는 성분은 단순히 그 성분의 농도만으로 악취의 강도에 기여하는

바가 크다고 단정할 수는 없다. 왜냐하면 악취성분에 따라서는 높은 농도라고 할지라도 악취기(惡臭氣)를 나타내지 못하고, 아주 미량의 농도라고 할지라도 악취기에 지대한 영향을 미치는 성분이 있기 때문이다. 이러한 점이 악취 성분에 대해 정량적으로 논의하기 어렵게 하는 요인이 되고 있다. 일반적으로 악취성분에 따라 악취를 감지할 수 있는 최소농도인 최소감지값(Odor Threshold, Table 2)이 있기 때문에 측정된 농도를 최소감지값으로 나누어 예상악취강도(expected odor intensity)를 산정할 수 있다.

따라서 분석된 악취성분의 예상악취강도를 검토하기 위하여 수식(1)과 같이 각 악취성분의 농도를 성분별로 알려진 최소감지값으로 나누어 예상악취강도를 산정하였다. 그리고 측정된 모든 악취성분의 예상악취강도를 모두 합하여 전체 예상악취강도를 구하고, 구해진 전체 예상악취강도에 대한 각 악취성분의 예상악취강도의 백분율을 수식(2)와 같이 악취기여율(odor attribution)로 정의하여 악취에 주로 기여하는 원인물질을 규명하고자 하였다.²¹⁾

$$Opf = Cm/Ct \quad (1)$$

여기서, Opf : 측정된 악취성분의 예상악취강도

Cm : 측정된 악취성분의 농도

Ct : 측정된 악취성분이 최소감지값

$$Ao = Opf / \sum Opf \times 100 \quad (2)$$

여기서, Ao : 악취기여율(%)

Opf : 측정된 악취성분의 예상악취강도

$\sum Opf$: 측정된 모든 악취성분의 예상악취강도 합

악취는 악취성분의 농도보다 악취의 세기를 표현하는 예상악취강도에 의존하므로 악취성분의 전체 예상악취강도에 대한 악취기여율을 계산함으로써 악취의 주요 성분이 어느 물질인가를 판단할 수 있다. 즉 악취는 농도가 높은 악취물질을 대상으로 제어가 계획되기보다는 악취기여율이 높은 악취물질을 중심으로 제어가 계획되어야 악취 저감의 효율성이 있으므로, 악취기여율의 계산은 악취저감 대책 마련을 위한 중요한 과정이라고 할 수 있다.

각 물질의 최소감지농도값이 알려지지 않은 물질은 동족체 또는 동일그룹 물질들의 평균을 이용한 추정 값을 이용하였다. 그 외의 악취유발 가능성이 있는 아민류, 암모니아, 포름산, 지방족 탄화수소류 일부는 악취강도가 낮거나, 본 분석시스템에서 정량이 불가능하여 본 항목에서 제외되었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 음식물쓰레기 사료화 시설에서의 악취 평가

4.1.1 악취물질농도

측정결과 ppb수준 이상의 농도로 존재하는 물질이 150여종 이상이 검출되었으며, 이러한 물질을 알콜류, 알데히드류, 에스테르류, 황화합물류, 테르펜류, 지방산류, 케톤류, 방향족화합물로 8개의 그룹으로 분류하여 88개 악취물질을 정량하였다.

Figure 4에 나타난 배출구가스에서 물질그룹별 농도분포특성을 보면 알콜류(42.63%), 알데히드류(25.87%), 에스테르류(11.19%), 황화합물류(7.07%)순으로 나타났다.

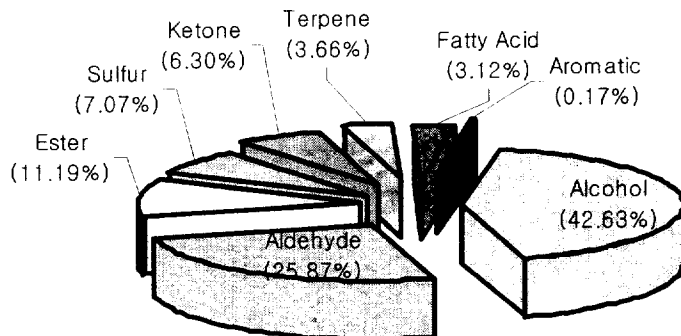


Figure 4. Concentration distribution of odor by group in exhausted gases

그리고 가장 높은 농도를 차지하고 있는 알콜류의 세부물질별 농도와 각 물질의 예상악취강도를 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Concentration and expected odor intensity (Alcohol)

Group	Compounds	TLV (ppm)	Conc (ppm)	exp odor int.
Alcohol	Isopentanol	0.0017	0.81	476
	Ethanol	0.52	132	254
	Propanol	0.038	6.6	174
	Isopropyl alcohol	0.011	1.6	145
	n-Hexanol	0.006	0.3	50
	2-Butanol	0.22	4.2	19
	n-Butanol	0.094	0.4	4
	1-Pentanol	0.0339	0.1	3
	Ethy vinyl carbinol	0.0339	0.1	3
	Methanol	33	6.6	0
	Isobutyl alcohol	26	1.2	0

Table 7에서 나타난 바와 같이 알콜류의 세부물질별 농도는 Ethanol 132ppm, Methanol 6.6ppm, Propanol 6.6ppm, 2-Butanol 4.2ppm으로 나타났다. 이중 Isopentanol은 농도(0.81ppm)는 낮지만 최소감지값(TLV)이 0.0017ppm으로 다른 알콜류 보다 낮아 알콜류중에서 예상악취강도(476)가 높음을 알 수 있으며, Ethanol, Propanol 순으로 예상악취강도가 나타났다.

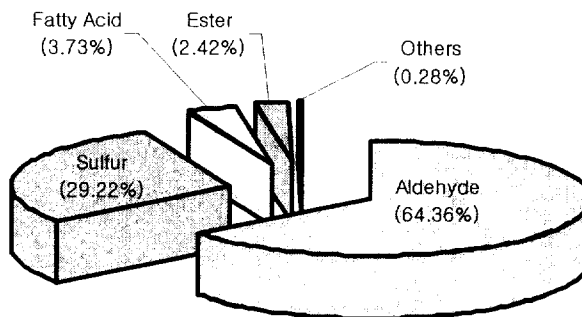


Figure 5. Odor attribution by group in exhausted gases

그러나 Figure 5에서 보는 바와 같이 배출가스에서 물질 그룹별 악취 기여율을 보면 예상악취농도와는 달리 알데히드류(64.36%), 황화합물류(29.22%), 지방산류(3.73%)순으로 나타났다. 물질그룹별 농도분포에서는 알콜류가 가장 높았으며 악취 기여율에서는 매우 낮음을 알 수 있으며, 알데히드류는 농도 분포에서는 25.87%이나 악취 기여율에서는 64.36%로 매우 높음을 알 수 있다.

그리고 악취강도측면에서 가장 높은 강도를 나타내고 있는 알데히드류의 세부물질별 농도와 각 물질의 예상악취강도를 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Concentration and expected odor intensity (Aldehyde)

Group	Compounds	TLV (ppm)	Conc (ppm)	exp odor int.
Aldehyde	Isovaleraldehyde	0.0001	18.2	182000
	2-Methylbutanal	0.0001	10.1	101000
	Isobutyraldehyde	0.00035	15.4	44000
	Acetaldehyde	0.0015	45.7	30467
	n-Heptanal	0.00018	0.52	2889
	n-Hexanal	0.00028	0.8	2857
	Nonanal	0.00034	0.87	2324
	Valeraldehyde	0.00041	0.9	2195
	n-Decanal	0.0004	0.1	250
	Cartonaldehyde	0.00137	0.2	146
	Furfural	0.00137	0.1	73
	Butyraldehyde	0.00067	0.1	149
	2-Pentenal	0.00137	0.1	73
	Hexenal	0.00137	0.0	25
	Acrolein	0.0036	0.1	28
	Methylacrolein	0.0085	0.1	12

Table 8에서 보는 바와 같이 알데히드류의 물질별 농도분포는 Acetaldehyde

45.7ppm, Isovaleraldehyde 18.2ppm, Isobutyraldehyde 15.4ppm, 2-Methylbutanal 10.1ppm 순으로 나타났다.

알데히드류의 예상악취강도를 보면 Isovaleraldehyde가 182000으로 매우 높으며, 이것은 최소감지값(TLV)이 0.0001ppm으로 매우 낮아 알데히드류 중에서 예상악취강도가 가장 높음을 알 수 있으며, 2-Methylbutanal, Isobutyraldehyde, Acetaldehyde 순으로 예상악취강도가 나타났다.

알데히드류 다음으로 높은 악취강도를 나타내는 황화합물의 세부물질별 농도와 각 물질의 예상악취강도를 Table 9에 나타내었다.

Table 9. Concentration and expected odor intensity (Sulfur)

Group	Compounds	TLV (ppm)	Conc (ppm)	exp odor int.
Sulfur	Methyl mercaptan	0.00007	10.9	155714
	Hydrogen Sulfide	0.00041	2.97	7244
	Diallyl disulphide	0.00022	0.63	2864
	Disulfide, dimethyl	0.0022	2.48	1127
	Dimethyl sulfide	0.003	1.98	660
	Sulfide, allyl methyl	0.00014	0.0	317
	Carbon oxide sulfide	0.055	5.3	96
	Methyl allyl disulfide	0.03388	0.4	12
	Allyl sulfide	0.03388	0.3	9
	Disulfide, methyl propyl	0.03388	0.2	6
	Dimethyl trisulfide	0.03388	0.1	3
	Allyl propyl disulfide	0.03388	0.0	1

Table 9에서 보는 바와 같이 황화합물의 경우 Methyl mercaptan 10.9ppm, Carbon oxide sulfide 5.3ppm, Hydrogen sulfide 2.97ppm, Disulfide dimethyl 2.48ppm, Dimethyl sulfide 1.98ppm 순으로 나타났다. 황화물의 예상악취강도를 보면, Methyl mercaptan 155714으로 가장 예상악취강도가 높으며, Hydrogen Sulfide, Diallyl disulphide, Disulfide dimethyl 순으로 예상악취강도가 나타났다

본 연구결과 음식물쓰레기 사료화시설에서 최종출구에 나타나는 주요악취물질류는 알데히드류와 황화합물류인 것으로 나타났다.

4.1.2. 악취원인 물질의 확인

음식물쓰레기 사료화 시설에서 최종출구와 음식물쓰레기 저장탱크에서 배출구가스를 기준으로 추정된 예상악취강도(Expected odor intensity)가 높은 20개의 물질을 선별하여 최소감지농도(TLV, Threshold limit value), 측정농도, 악취기여율(Odor attribution), 수용성(water soluble) 정도를 Table 10에 나타내었다.

대상 시설의 출구가스를 기준으로 하여 조사된 악취기여율은 상위 20개의 물질이 99%이상을 차지하고 있고, 상위 10개의 물질이 96%이상을 차지하였다.

이러한 상위 10개의 물질중 강한 친수성인 물질도 있으나 상위 1위(Isovaleraldehyde, 31.8%), 2위(Methyl mercaptan, 27.1%), 3위(2-Methylbutanal, 17.6%)는 물에 대한 다소 용해도가 낮은 물질이었다.

Table 10. Concentration and attribution of odor of fodder manufacturing plant

No.	Compound	TLV (ppm)	Exit		Storage		water soluble
			Conc (ppm)	Att. (%)	Conc (ppm)	Att. (%)	
1	Isovaleraldehyde	0.0001	18.2	31.8	0.248	3.44	slightly
2	Methyl mercaptan	0.00007	10.9	27.1	0.39	7.99	very slightly
3	2-Methylbutanal	0.0001*	10.1	17.6	0.05	0.74	slightly
4	Isobutyraldehyde	0.00035	15.4	7.70	2.12	8.61	soluble
5	Acetaldehyde	0.0015	45.7	5.31	62.4	59.1	soluble
6	Butric acid, Ethyl Ester	0.0004	5.32	2.32	2.86	10.2	soluble
7	Valeric Acid	0.000037	0.43	2.00	0.04	1.54	soluble
8	Hydrogen Sulfide	0.00041	2.97	1.26	0.75	2.58	soluble
9	Butanoic Acid	0.00019	1.01	0.93	0.02	0.16	soluble
10	Iso-Valeric Acid	0.000078	0.24	0.55	0.02	0.36	soluble
Sum of 10 elements			110	96.6	70.0	94.7	
11	N-Heptanal	0.00018	0.52	0.51	0.11	0.87	insoluble
12	Diallyl Disulphide	0.00022	0.63	0.50	0.38	2.42	insoluble
13	N-Hexanal	0.00028	0.80	0.50	0.11	0.57	insoluble
14	Nonanal	0.00034	0.79	0.40	NA	-	insoluble
15	Valeraldehyde	0.00041	0.91	0.39	NA	-	slightly
16	Disulfide, Dimethyl	0.0022	2.48	0.20	0.07	0.05	soluble
17	Octanoic Acid	0.0071*	5.12	0.13	NA	-	soluble
18	Dimethyl Sulfide	0.003	1.98	0.11	0.50	0.24	insoluble
19	Isopentanol	0.0017	0.81	0.08	0.09	0.07	slightly
20	Isobutyric Acid	0.0015	0.59	0.07	0.01	0.01	soluble
Sum of 20 elements			125	99.5	70.2	99.0	

NA = Not analyzed quantitatively, TLV = Threshold Limit Value

* Presumed TLV from the same family or group

또한 Table 10에 나타난 바와 같이 사료화 공정에서 발생하는 악취물질의 최소감지농도가 ppt 혹은 ppb 수준임을 고려할 때 ppm수준의 악취물질을 최소감지농도값 이하로 제거하기 위해서는 높은 제거효율이 요구됨을 알 수 있다.

4.1.3. 악취물질의 물리화학적 특성과 악취의 질

최종출구에서 상위 10위내의 물질의 예상악취강도, 악취기여율, 악취특성을 Table 11에 나타내었다.

Table 11. Expected odor intensity and attribution in exhausted gases fodder manufacturing plant

No.	Compound	TLV (ppm)	Exit			water soluble	quality of odor
			Conc (ppm)	odor int.	Att. (%)		
1	Isovaleraldehyde	0.0001	18.2	182000	31.8	slightly	malt, vinegary
2	Methyl mercaptan	0.00007	10.9	155714	27.1	very slightly	rotten onion, garlic
3	2-Methylbutanal	0.0001*	10.1	101000	17.6	slightly	cocoa, almond, vinegary
4	Isobutyraldehyde	0.00035	15.4	44000	7.70	soluble	pungent, malt
5	Acetaldehyde	0.0015	45.7	30467	5.31	soluble	pungent, fruity (apple)
6	Butric acid, Ethyl ester	0.0004	5.32	13300	2.32	soluble	fruity(banana and pineapple)
7	Valeric Acid	0.000037	0.43	11622	2.00	soluble	sweat, acid, rancid
8	Hydrogen Sulfide	0.00041	2.97	7244	1.26	soluble	rotten eggs
9	Butanoic Acid	0.00019	1.01	5316	0.93	soluble	rancid, cheese, sweat of vomit
10	Iso-Valeric Acid	0.000078	0.24	3077	0.55	soluble	sweat, acid, rancid
Sum					96.6%		

NA = Not analyzed quantitatively, TLV = Threshold Limit Value

* Presumed TLV from the same family or group

Table 11에서 보는바와 같이 악취기여율이 가장 높은 물질은 익어서 시큼한 묽은 식초 냄새 혹은 맥주냄새와 유사한 Isovaleraldehyde가 31.8%의 가장 높은 기여율을 나타내었고, 다음으로는 썩은 양파 혹은 마늘냄새와 유사한 Methyl mercaptan

이 27.1%, 시큼한 냄새를 유발하는 코코아와 아몬드 냄새와 유사한 2-Methylbutanal이 17.6%로 나타났다.

Table 7에서 Ethanol 132ppm으로 최종배출구에서 예상악취강도가 가장 높은 Isovaleraldehyde의 농도 18.2ppm보다 악취농도는 매우 높지만 예상악취강도에서는 비교가 되지 않을 정도로 낮게(Isovaleraldehyde 182000, Ethanol 254) 나타났으며, 이를 통하여 정확한 악취 원인 물질을 규명하고 예상악취강도를 평가하기 위해서는 최소감지농도가 측정농도의 레벨보다 중요한 변수임을 알 수 있었다.

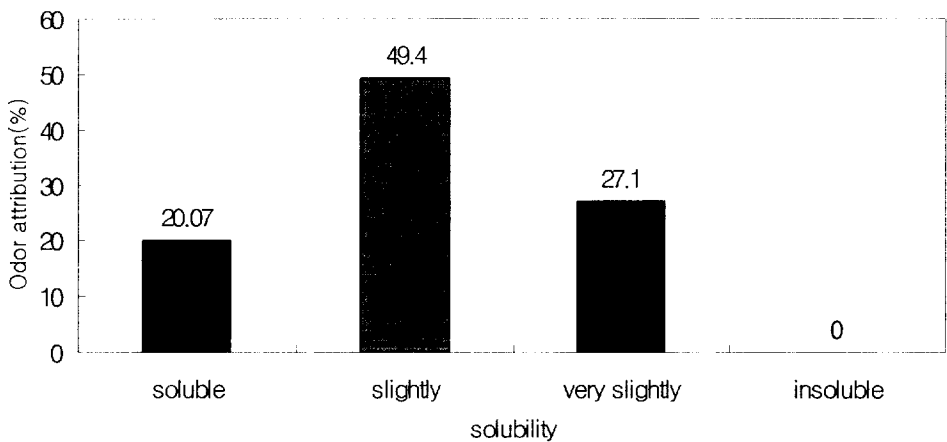


Figure 6. Odor attribution with water soluble in exhausted gases of fodder manufacturing plant

또한, Figure 6에서 보는 바와 같이 최종배출구에서의 악취기여도 측면에서 수용성 성분이 약 70% 존재하며, 악취 물질 중 친수성인 Isobutyraldehyde, Hydrogen Sulfide, Fatty acids 등이 포함되어 있어 악취제거를 위한 후처리 설비

에 주요 고려 사항으로 판단된다.

음식물 쓰레기 저장탱크에서 상위 10위내의 예상악취강도 및 악취기여율을 Table 12에 나타내었다. 음식물 쓰레기 저장탱크는 Table 12에서 보는 바와 같이 는 Acetaldehyde가 59.1%의 악취기여율로 최종출구(5.31%)와 다르게 예상악취강도 (expected odor intensity)가 가장 높은 물질로 나타났다.

이러한 경향은 고온의 증자/건조공정과는 다르게 음식물이 저장탱크내 체류하는 동안 자체발효에 의하여 생성된 에탄올이 산화되어 끓는점이 낮고, 휘발성이 더 강한 Acetaldehyde가 대기중에 배기되어 영향을 미치는 것으로 판단된다.

그리고, Butric acid 10.2%, Isobutyraldehyde 8.61%, Methyl mercaptan 7.99%로 예상악취강도가 나타났다.

Table 12. Expected odor intensity and attribution in storage tank of food waste

No.	Compound	TLV (ppm)	Storage			water soluble	quality of odor
			Conc (ppm)	odor int.	Att. (%)		
1	Acetaldehyde	0.0015	62.4	41600	59.1	soluble	pungent, fruity (apple)
2	Butric acid, Ethyl Ester	0.0004	2.86	7150	10.2	soluble	Sweet, fruity (banana and pineapple)
3	Isobutyraldehyde	0.00035	2.12	6057	8.61	soluble	pungent, malt
4	Methyl mercaptan	0.00007	0.39	5571	7.99	very slightly	rotten onion, garlic
5	Isovaleraldehyde	0.0001	0.248	2480	3.44	slightly	malt, vinegary
6	Hydrogen Sulfide	0.00041	0.75	1829	2.58	soluble	rotten eggs
7	Diallyl Disulphide	0.00022	0.38	1727	2.42	insoluble	garlic, leek oils
8	Valeric Acid	0.000037	0.04	1081	1.54	soluble	sweat, acid, rancid
9	N-Heptanal	0.00018	0.11	611	0.87	insoluble	rancid, toasted smell, fat, citrus, rancid
10	2-Methylbutanal	0.0001*	0.05	500	0.74	slightly	cocoa, almond, vinegary
Sum					97.5%		

NA = Not analyzed quantitatively, TLV = Threshold Limit Value

* Presumed TLV from the same family or group

또한, Figure 7에서 보는 바와 같이 음식물쓰레기 저장탱크에서의 악취기여도 측면에서 수용성 성분이 약 86% 존재하며, 주요 악취물질 중 친수성 물질인 Acetaldehyde(59.1%), Butric acid(10.2%), Isobutyraldehyde(8.61%) 등이 높은 악취기여율로 포함되어 있으며 악취 제거 설비 선정에 있어 습식세정이 고려 될 수 있을 것이다.

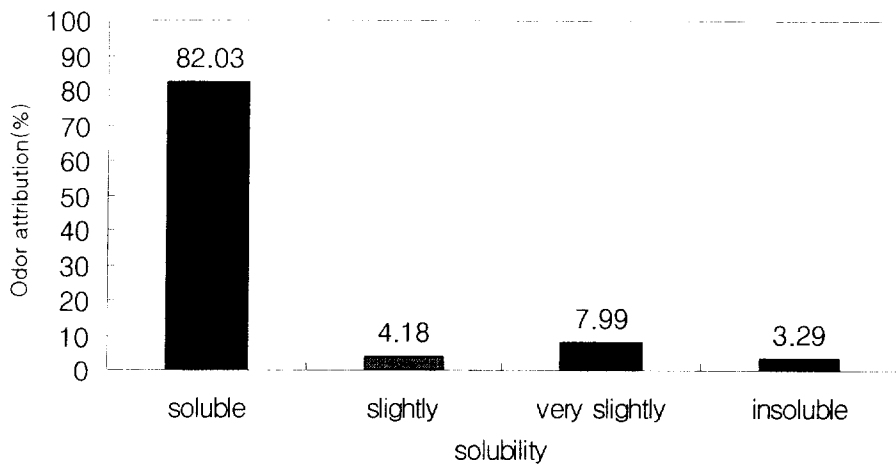


Figure 7. Odor attribution with solubility in storage tank of food waste

4.2. 하수슬러지 건조시설에서의 악취평가

4.2.1 하수슬러지 건조시설에서의 악취물질 농도

하수슬러지 건조공정에서 발생하는 악취물질의 농도를 Table 13에 나타내었다. 하수슬러지 건조공정에서의 악취물질의 농도 중 isovaleraldehyde가 76.8ppm으로 가장높은 농도를 차지하였고, 다음으로는 Acetaldehyde가 73.7ppm으로 나타났다.

Table 13. Concentration of odor in dryer of sewage sludge drying facilities

unit:ppmv(%)

No	Compound	TLV	Concentration(portion)		
			Total	Gas phase	Condensed
1	Isovaleraldehyde	0.0001	76.8(19.6)	3.5(0.9)	73.3(18.7)
2	Acetaldehyde	0.0015	73.7(18.87)	4.2(1.06)	69.5(17.81)
3	Butyraldehyde, 2-methyl	0.0001*	51.5(13.17)	1.8(0.47)	49.7(12.70)
4	Acetone	42	25.6(6.56)	0.8(0.20)	24.8(6.36)
5	Methyl ethyl ketone	0.44	24.1(6.16)	0.2(0.05)	23.9(6.11)
6	Isobutyraldehyde	0.00035	24.0(6.14)	1.0(0.25)	23.0(5.89)
7	Furfural	0.00137*	22.5(5.76)	0.03(0.01)	22.5(5.75)
8	Heptanal	0.00018	12.8(3.27)	0.2(0.06)	12.6(3.21)
9	Ethanol	0.52	9.9(2.55)	0.2(0.06)	9.7(2.49)
10	Hydrogensulfide	0.00041	7.9(2.03)	7.9(2.03)	0.01(0.00)

* Presumed TLV from the same family or group

Table 14. Concentration of odor in wet scrubber of sewage sludge drying facilities

unit:ppmv(%)

No	Compound	TLV	Concentration(portion)		
			Total	Gas phase	Condensed
1	Acetic acid	0.006	12.13(44.07)	12.09(43.93)	0.04(0.14)
2	Isovaleraldehyde	0.0001	2.94(10.69)	0.41(1.51)	2.53(9.18)
3	Acetone	42	1.98(7.19)	0.35(1.29)	1.62(5.90)
4	Acetaldehyde	0.0015	1.80(6.55)	0.75(2.72)	1.05(3.83)
5	Butyraldehyde, 2-methyl	0.0001*	1.55(5.64)	0.22(0.81)	1.33(4.83)
6	Methyl ethyl ketone	0.44	1.47(5.35)	0.03(0.09)	1.45(5.26)
7	Isobutyraldehyde	0.00035	0.86(3.12)	0.11(0.40)	0.75(2.73)
8	Propanoic acid	0.0057	0.70(2.53)	0.68(2.49)	0.01(0.05)
9	Trimethylamine	0.000032	0.43(1.54)	0.42(1.52)	0.01(0.02)
10	Ethanol	0.52	0.35(1.28)	0.12(0.44)	0.23(0.84)

* Presumed TLV from the same family or group

세정스크러버 후단에서 발생하는 악취물질의 농도를 Figure 14에 나타내었다. 세정스크러버 후단에서 채취된 시료의 악취물질의 농도 중 Acetic acid이 12.13ppm으로 가장 높은 농도를 차지하였으며, 다음으로는 Isovaleraldehyde 2.94 ppm으로 나타났다. 반면 응축액에서 Isovaleraldehyde 2.53ppm으로 가장 높은 농도로 나타났으나, 가스상에서는 Acetic acid가 보다 높은 농도로 나타났다. 이는 물에서의 용해도의 차이에서 나타나는 것으로 판단된다.

4.2.2. 악취원인물질의 확인

Table 15. Expected odor intensity and attribution by group in dryer of sewage sludge drying facilities

Group	Expected Odor intensity(Attribution %)		
	Total Int.(Attri.)	Gas-Int.(Attri.)	Con-Int.(Attri.)
Sulfur	53346.2(3.3)	47945.3(3.0)	5401.0(0.3)
Ketones	118.0(0.0)	0.9(0.0)	117.1(0.0)
Aliphatic	65.4(0.0)	7.6(0.0)	57.8(0.0)
Alcohol	19.2(0.0)	0.4(0.0)	18.7(0.0)
Aldehyde	1506133.4(94.0)	61045.3(3.8)	1445088.1(90.2)
Amines	13565.9(0.8)	10910.0(0.7)	2655.9(0.2)
Fatty Acid	29021.7(1.8)	28673.9(1.8)	347.8(0.0)
Aromatic	211.5(0.0)	6.3(0.0)	205.3(0.0)
Terpene+etc	35.1(0.0)	17.1(0.0)	18.0(0.0)

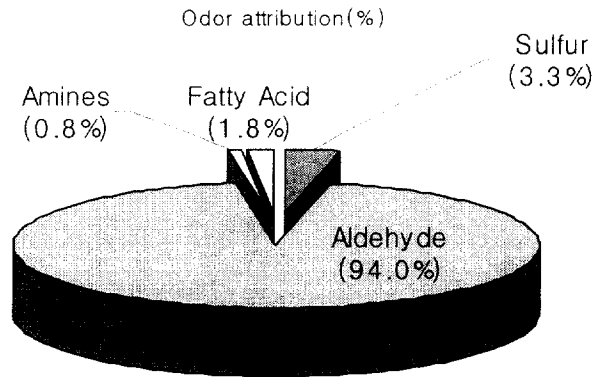


Figure 8. Odor attribution by group in dryer of sewage sludge drying facilities

슬러지 건조시설의 건조공정 중에서 발생하는 냄새물질을 그룹별로 그 예상악취 강도 및 기여율을 조사한 결과를 Table 15, Figure 8에 나타내었다. 알데히드류가 94.0%의 기여율로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 황화합물이 3.3%의 기여율로 나타났다. 특히 알데히드류의 경우 응축된 액체속에서 많이 분출되어 나오는 것으로 나타났으며, 가스상의 경우 알데히드류와 황화합물 그리고 지방산류가 악취원인물질로 나타났다.

Table 16. Expected odor intensity and odor attribution by group in wet scrubber of sewage sludge drying facilities

Group	Odor intensity(Attribution %)		
	Total Int.(Attri.)	Gas-Int.(Attri.)	Con-Int.(Attri.)
Sulfur	1790.0(2.5)	1661.2(2.3)	128.8(0.2)
Ketones	4.0(0.0)	0.2(0.0)	3.8(0.0)
Aliphatic	3.3(0.0)	1.2(0.0)	2.1(0.0)
Alcohol	0.7(0.0)	0.2(0.0)	0.4(0.0)
Aldehyde	50951.0(71.7)	7570.6(10.7)	43380.4(61.1)
Amines	13286.2(18.7)	13091.4(18.4)	194.8(0.3)
Fatty Acid	5003.0(7.0)	4548.0(6.4)	455.0(0.6)
Aromatic	10.6(0.0)	2.0(0.0)	8.6(0.0)
Terpene+etc	3.5(0.0)	3.4(0.0)	0.1(0.0)

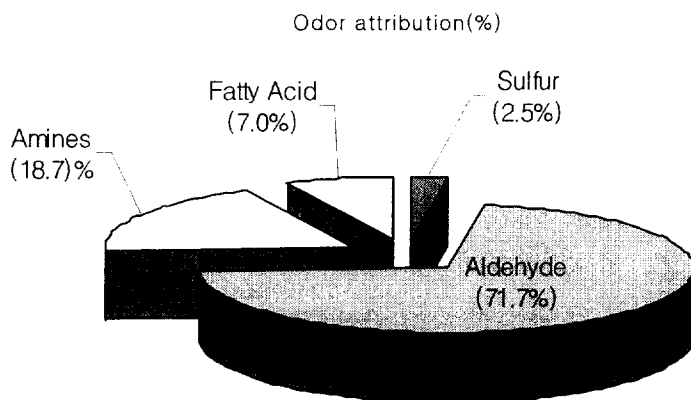


Figure 9. Odor attribution by group in wet scrubber of sewage sludge drying facilities

세정 스크러머 후단에서 발생하는 냄새물질을 그룹별로 그 예상악취강도 및 기여율을 조사한 결과를 Table 16, Figure 9에 나타내었다. 알데히드류가 71.7%의 기여율로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 아민류가 18.7%의 기여율로 나타났다. 알데히드류의 경우 응축된 액체속에서 많이 분출되어 나오는 것으로 나타났으며, 가스상의 경우 아민류와 알데히드류 그리고 지방산류가 악취원인물질로 나타났다.

Table 17. Expected odor intensity and odor attribution in dryer of
sewage sludge drying facilities

No	Compound	TLV (ppm)	Odor intensity(Attribution %)			water soluble
			Total Int.(Attri.)	Gas-Int.(Attri.)	Con-Int.(Attri.)	
1	Isovaleraldehyde	0.0001	768043.6(47.9)	35477.1(2.2)	732566.5(45.7)	slightly
2	Butyraldehyde, 2-m	0.0001*	514910.2(32.1)	18425.8(1.1)	496484.3(31.0)	slightly
3	Heptanal	0.00018	70959.5(4.4)	1247.9(0.1)	69711.5(4.4)	insoluble
4	Isobutyraldehyde	0.00035	68643.2(4.3)	2808.1(0.2)	65835.1(4.1)	soluble
5	Acetaldehyde	0.0015	49183.9(3.1)	2758.4(0.2)	46425.5(2.9)	soluble
6	Methylmercaptan	0.00007	32150.7(2.0)	28018.0(1.7)	4132.7(0.3)	very slightly
7	Valeric acid	0.000037	20925.9(1.3)	20925.9(1.3)	0.0(0.0)	soluble
8	Hydrogensulfide	0.00041	19348.9(1.2)	19322.1(1.2)	26.8(0.0)	soluble
9	Furfural	0.00137*	16428.2(1.0)	18.8(0.0)	16409.4(1.0)	slightly
10	Trimethylamine	0.000032	13565.9(0.8)	10910.0(0.7)	2655.9(0.2)	very slightly
sum			98.1%			

* Presumed TLV from the same family or group

슬러지 건조시설에서 건조공정 중 세부물질별로 예상악취강도가 높은 물질순으로 나열하여 Table 17에 나타내었으며, 악취를 가장 크게 유발시키는 물질로써 Isovaleraldehyde로 47.9%의 악취기여율을 나타내었으며, 다음으로는 Butyraldehyde, 2-methyl가 32.1%를 나타냈다. 예상악취강도가 높은 물질 중 상위 2종의 물질이 전체 악취기여율의 80%를 차지하였다. 그리고, 예상악취강도가 높은 물질 중 상위 10개의 물질이 전체의 98.1%를 나타내었다. 이러한 결과로부터 상위 10개의 물질류의 물리화학적 특성을 고려하여 악취처리설비를 선정한다면 효과적일 것으로 판단된다.

그리고 응축된 액상속에서 포함된 악취물질류가 가스상에 비하여 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이것은 난류를 억제하여 응축액속의 악취물질이 대기중으로 휘발되지 않게 처리하는 것도 악취를 저감할 수 있는 효과적방안의 하나라고 판단된다.

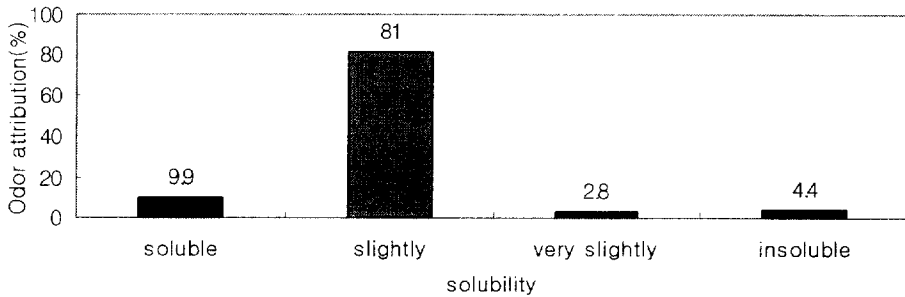


Figure 10. Odor attribution with solubility in dryer of sewage sludge drying facilities

또한, Figure 10에서 보는 바와 같이 하수슬러지 건조공정에서 악취기여도 측면에서 수용성 성분이 약 91% 존재하며, 주요 악취 원인 물질 중 친수성 물질인 Isovaleraldehyde(47.9%), Butyraldehyde, 2-methyl(32.1%)등이 높은 악취기여율로 포함되어 있으며 악취제거를 위한 후처리 설비에 주요 고려 사항으로 판단된다.

Table 18. Expected odor intensity and attribution in wet scrubber of sewage sludge drying facilities

No	Compound	TLV (ppm)	Odor intensity(Attribution %)			water soluble
			Total Int. (Attri.)	Gas-Int. (Attri.)	Con-Int. (Attri.)	
1	Isovaleraldehyde	0.0001	29422.8(41.4)	4148.8(5.8)	25273.9(35.6)	slightly
2	Butyraldehyde, 2-m	0.0001*	15525.2(21.9)	2239.0(3.2)	13286.2(18.7)	slightly
3	Trimethylamine	0.000032	13286.2(18.7)	13091.4(18.4)	194.8(0.3)	very slightly
4	Valeric acid	0.000037	2803.6(3.95)	2396.7(3.37)	406.8(0.57)	soluble
5	Isobutyraldehyde	0.00035	2455.9(3.46)	312.6(0.44)	2143.3(3.02)	soluble
6	Acetic acid	0.006	2021.4(2.84)	2015.1(2.84)	6.3(0.01)	soluble
7	Heptanal	0.00018	1931.7(2.72)	290.9(0.41)	1640.8(2.31)	insoluble
8	Methylmercaptan	0.00007	1465.14(2.06)	1347.7(1.90)	117.4(0.17)	very slightly
9	Acetaldehyde	0.0015	1201.6(1.69)	499.0(0.70)	702.6(0.99)	soluble
10	Hydrogensulfide	0.00041	270.2(0.38)	268.3(0.38)	1.9(0.00)	soluble
sum			99.1%			

* Presumed TLV from the same family or group

세정스크러버 후단에서 세부물질별로 예상악취강도가 높은 물질 순으로 나열하여 Table 18에 나타내었으며, 악취를 가장 크게 유발시키는 물질로써 Isovaleraldehyde로 41.4%의 악취기여율을 나타내었으며, 다음으로는 Butyraldehyde, 2 methyl가 21.9%를 나타냈다. 예상악취강도가 높은 물질 중 상위 2종의 물질이 전체 악취기여율의 약 63%를 차지하였다. 그리고, 예상악취강도가 높은 물질 중 상위 10개의 물질이 전체의 99.1%를 나타내었다. 이러한 결과로부터 상위 10개의 물질류의 물리화학적 특성을 고려하여 악취처리설비를 선정한다면 효과적일 것으로 판단된다.

세정스크러버 후단에서의 예상악취강도와 기여율은 건조공정 후단과 유사한 경향을 보였으나, 아민류와 지방산류의 악취기여율이 건조공정에 비하여 증가한 현상을 보였다. 이러한 현상은 세정스크러버에서 아민류와 지방산류가 용해되어 있다가, 열과 퍼지가스에 의해 다시 대기 중으로 발산되기 때문인 것으로 판단된다.

이러한 결과로부터 건조공정의 응축액이나 세정수의 처리에 있어서 열과 난류를 억제하여 대기 중으로의 재발산을 최소화하여 처리하는 것이 악취저감의 한 방법으로 판단된다.

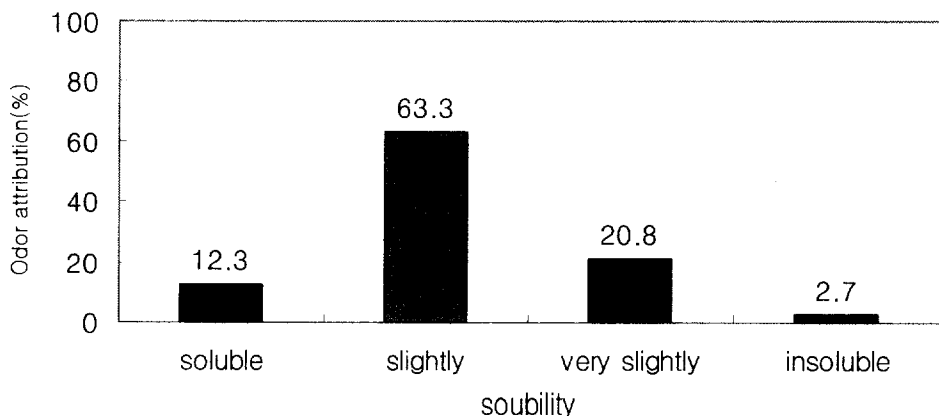


Figure 11. Odor attribution with solubility in wet Scrubber of sewage sludge drying facilities

또한, Figure 11에서 보는 바와 같이 하수슬러지 세정스크러버에서 악취기여도 측면에서 수용성 성분이 약 75% 존재하며, 건조공정과 유사하게 주요 악취 원인 물질 중 친수성 물질인 Isovaleraldehyde (41.4%), Butyraldehyde, 2-methyl (21.9%) 등이 높은 악취기여율로 포함되어 있음을 알 수 있다.

4.3 악취물질의 저감방안

악취를 평가하는 방법 중에서 최소감지농도와 측정 농도 값으로부터 산정되는 예상악취강도 추정법은 악취원인물질 확인과 악취평가에 있어서 효과적이었으며, 음식물쓰레기 사료화시설과 하수슬러지 건조시설과 같은 유기성 폐기물 처리시설에서 발생하는 주요 악취물질류는 알데히드류와 황화합물류, 지방산류가 주를 이루고 있는 것으로 나타났다.

이러한 유기성폐기물 처리시설에서 발생하는 주요 악취원인물질의 확인과 더불어 친수성 물질과 소수성 물질이 공존하고 있음을 확인한 결과로부터 악취제거설비로서는 유기성폐기물의 가열 건조공정에서 다량의 수분의 발생과 함께 악취물질이 생성되는 특성이 있으므로 저농도 고품량에 효과적으로 이용되는 생물학적 처리방법이 효과적일 것으로 판단되며, 1차적으로 습식세정 혹은 biotrickling filter를 통하여 다소 높은 농도를 차지하고 있는 알콜류나 지방산류 및 일부 알데히드류를 제거한 후 농도 부하를 줄인 다음 2차적으로 biofilter로 처리함으로써 나머지 소수성의 악취물질을 적절히 제거하는 것이 효과적이라 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서 유기성폐기물자원화 시설 중 음식물쓰레기 시료화시설과 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 악취물질을 정성 및 정량하여 예상악취강도 추정법을 통한 악취의 주요원인물질의 확인과 악취평가를 한 결과는 다음과 같다.

1. 음식물쓰레기 사료화 시설의 최종배출가스에서 악취의 주요원인물질은 Isovaleraldehyde (기여율, 31.8%), Methyl mercaptan(기여율, 27.1%), 2-Methylbutanal(기여율, 17.6%) 순으로 나타났으며, 음식물 쓰레기 저장탱크에서는 Acetaldehyde(기여율, 59.1%), Butric acid, ethyl ester(기여율, 10.2%), Isobutyl aldehyde(기여율, 8.61%) 로 나타났다.

2. 음식물쓰레기 사료화 시설에서 발생하는 악취물질 중 예상악취강도가 높은 상위 10개 물질의 악취기여율이 96%이상이며, ppm수준의 악취물질을 ppt 혹은 ppb 수준의 최소감지농도값 이하로 제거하기 위해서는 높은 제거효율이 요구됨을 알 수 있었다.

3. 음식물쓰레기 사료화 시설의 최종배출구에서 Ethanol 132ppm으로 타 물질에 비하여 높은 농도를 나타내었으나, 예상악취강도 상위 20에 속하지 않았고, 악취에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 조사되었다. 이를 통해 정확한 악취원인물질을 규명하고 악취강도를 평가하기 위해서는 최소감지값(threshold)이 농도레벨보다 중요한 변수임을 알 수 있었다.

4. 음식물쓰레기 사료화 시설에서 발생된 주요 악취원인 물질의 물리화학적 특성을 조사한 결과 수용성물질과 비수용성 물질이 혼재되어 있었으며, 이러한 결과로부터 악취물질의 저감을 위한 대책수립이나 후처리설비의 선정에 주요한 자료가 될 수 있음을 알 수 있었다.

5. 하수슬러지 건조시설에서 발생하는 악취물질 중 예상악취강도가 높은 상위 10개 물질의 악취기여율이 98% 이상이며, 하수슬러지 건조공정에서 악취기여율을 가장 높게 유발시키는 물질은 Isovaleraldehyde(기여율, 47.9%), Butyraldehyde, 2-Methyl(기여율, 32.1%) 순으로 나타났다. 세정스크러버 후단에서 악취기여율을 가장 높게 유발시키는 물질은 Isovaleraldehyde (기여율, 41.4%), Butyraldehyde, 2-Methyl (기여율, 21.9%), Trimethylamine (기여율, 18.7%) 순으로 나타났다.

6. 악취를 평가하는 방법 중에서 최소감지농도와 측정 농도 값으로부터 산정되는 예상악취강도 추정법은 악취원인물질 확인과 악취평가에 있어서 효과적이었으며, 음식물쓰레기 사료화시설과 하수슬러지 건조시설과 같은 유기성 폐기물 처리시설에서 발생하는 주요 악취물질류는 알데히드류와 황화합물류, 지방산류가 주를 이루고 있는 것으로 나타났다.

7. 이러한 유기성폐기물 처리시설에서 발생하는 주요 악취원인물질의 확인과 더불어 친수성 물질과 소수성 물질이 공존하고 있음을 확인한 결과로부터 악취제거설비로서는 유기성폐기물의 가열 건조공정에서 다량의 수분의 발생과 함께 악취물질이 생성되는 특성이 있으므로 저농도 고품량에 효과적으로 이용되는 생물학적 처리방법이 효과적일 것으로 판단되며, 1차적으로 습식세정 혹은 biotrickling filter를 통하여 다소 높은 농도를 차지하고 있는 알콜류나 지방산류 및 일부 알데히드류를 제

거한 후 농도부하를 줄인 다음 2차적으로 biofilter로 처리함으로써 나머지 소수성의 악취물질을 적절히 제거하는 것이 효과적이라 판단된다.

8. 세부 악취물질농도와 예상악취강도와의 관계식에 대한 보다 정밀한 연구와 다 성분 복합 물질에서 악취원인물질 확인기법 및 총괄악취강도에 대한 연구와 다양한 냄새물질에 대하여 정확하고 광범위한 최소감지농도에 대한 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

1. 송복주, 정재은, 정승열, 지기원, "음식물쓰레기 처리설비의 악취성분에 관한연구", 한국폐기물학회지, Vol. 21, No. 2, 2004
2. 김기현, 오상인, 최여진, 최규훈, 주도훈, "환경 대기 중 ppt 수준의 황화수소 분석을 위한 GC 방식의 검량 기법에 대한 연구", 한국대기환경학회지, Vol. 19, No. 6, 2003
3. 양성봉, 이성화, "악취의 성분분석", 동화기술, 1994
4. 환경부, 악취방지법, 제2조 1항, "악취"
5. 김만구, 정영림, 박정진, 서영민, 윤인구, "관능법과 기기분석법을 접목한 악취원인물질 평가 방법", 한국냄새환경학회지, Vol. 1, No. 1, 2002
6. 환경부, "2003년 환경통계연감", 2004
7. 국립환경연구원, "악취공정시험방법", 국립환경연구원 고시 제2005-4호, 2005. 2
8. 백성옥, 허목, 허귀석, "휘발성 유기악취물질에 대한 흡착채취-열탈착-GC/MS 방법의 적용 가능성 평가", 한국냄새환경학회지, Vol. 3, No. 4, 2004
9. 양성봉, 김성만, "악취관리제도의 국가간 비교 연구", 한국 대기환경학회지, Vol. 16, No. 1, 2000
10. 환경부, "악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구", 2001

11. 홍성호, "Zeolite/polyethylene 복합담체를 충전한 biotrickling filter에서 VOCs 및 악취물질 제거특성", 부경대학교 박사학위 논문, 2005
12. 永田好男, 제15회 냄새환경학회 강연요지집, 일본냄새환경학회, 2002
13. Yoshio Nagata, Japan Environment Sanitation Center, "Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag method".
14. 양성봉, 안정수, 유미선, "후각과 냄새물질", (주)수도 PEC 출판부, 2004
15. 일본환경위생센터 연구소보, 17, 1990
16. 환경부, "업종·시설별 악취관리", 2003
17. 한국환경자원공사, 환경부, "환경과 경제를 살리는 일 남은 음식물 자원화(음식물류폐기물 처리시설 운영사례)", 2005. 8
18. 전선주, 허귀석, "캐니스터와 Tedlar-bag 시료 채취법을 이용한 대기 중의 휘발성 유기화합물의 측정", Vol. 15, No. 4, 1999
19. 김경례, "기체크로마토그래프", 자유아카데미, 2000
20. 유미선, "냄새의 성분분석과 평가방법에 관한연구", 울산대학교 박사학위 논문, 2002
21. 유미선, 양성봉, 안정수, "흡착열탈착 장치와 GC/MS를 이용한 휘발성 유기화합물의 분석과 악취 원인 성분의 예측", Analytical Science & Technology, Vol. 15, No. 1, 2002