

주정폐수 혐기성 소화의 저해작용에 관한 연구

장인성·김재신·이정학·박갑성*

서울대학교 공과대학 공업화학과

*한국외국어대학교 환경학과

(1993년 6월 28일 접수, 1993년 7월 20일 채택)

A Study on the Inhibition of Anaerobic Digestion for Alcohol Distillery Wastes

In-Soung Chang, Jae-Shin Kim, Chung-Hak Lee, and Kap-Song Park*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Env. Sci. & Technol., Hankuk University of Foreign Studies,

Mohyun-Myun Yongin-Kun, 449-791, Korea

(Received June 28, 1993, Accepted July 20, 1993)

요약: 주정폐수의 혐기성 소화 저해작용을 이해하기 위하여 회분식 혐기성 소화를 수행하였다. 나맥원료 주정폐수와 백미원료 주정폐수를 각각 분리막으로 여과하여 순수한 용존 유기물 부분과 고형물질 부분을 따로 분리하였다. 주정폐수의 용존 유기물 부분과 고형물질 부분 및 분리하지 않은 원 주정폐수를 기질로 사용하여 회분식 혐기성 소화를 수행하였다. 나맥원료 주정폐수의 고형물 부분에서 발생하는 프로피온산은 용존성 유기물 부분에서 발생하는 프로피온산의 비율보다 약 2배 가량 많았으며, 원 폐수에서 발생하는 프로피온산의 비율보다도 많았다. 나맥원료 주정폐수의 혐기성 소화 저해작용은 고형물질 부분 혐기성 소화과정 중 생성된 다량의 프로피온산에 연유될 수 있을 것이다.

Abstract: In order to investigate the inhibition of anaerobic digestion with alcohol-distillery wastes, batch anaerobic digestion experiments were conducted. Both naked-barley based and rice based alcohol-distillery wastes were separated into soluble organic fractions and suspended solids fraction using diafiltration with ceramic membranes. Each fraction of retentates and permeates, and the raw alcohol-distillery wastes were used as feeds for the anaerobic digestion study. The suspended solids fraction from the naked-barley stillages had produced much more propionic acid than the soluble organic fractions or raw alcohol-distillery wastes. The inhibition of anaerobic digestion for naked-barley alcohol-distillery wastes may be due to the higher productions of propionic acid with solids fraction of the wastes.

1. 서 론

국내에서는 타피오카, 백미, 절간 고구마 등을 이용하여 주정을 생산하고 있다. 주정 생산과정의 증류 공정에서 발생하는 주정폐수는 고농도의 유기폐액으로서 여러 단계의 처리공정을 거쳐야 하는 난분해성 폐수 중의 하나이다. 발생된 주정폐수는 부유물질의

일부를 제거하고 혐기성 소화과정을 거친 후에 활성슬러지법으로 처리되고 있다.

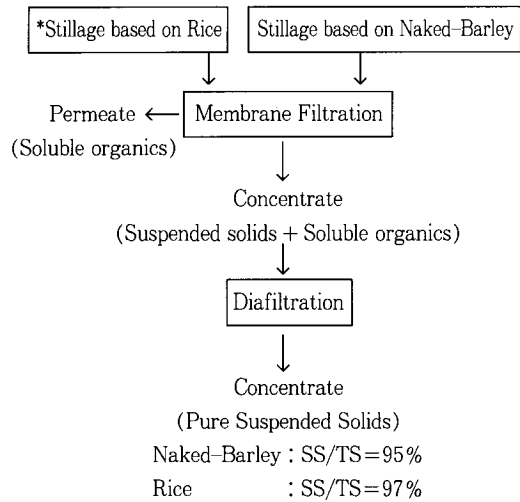
그런데 나맥이 주정원료로 사용되는 경우의 혐기성 소화에서는 메탄가스 발생과 유기물 제거 효율이 급격히 감소하는 소화 실패현상이 발생한다. 주정공장에서는 나맥 주정폐수의 혐기성 소화 저해를 극복하기 위하여 $FeCl_2$ 와 같은 응집제 등을 이용하여 나맥

원료 주정폐수를 전처리하고 혐기성 소화를 수행하여 저해현상을 부분적으로 완화시키고 있으며[1], 저자들은 나뭇원료 주정폐수의 고형물질을 분리막으로 전처리하여 제거하면 혐기성 소화의 저해현상이 발생하지 않는다는 것을 발견하였다[2]. 이는 나뭇원료 주정폐수의 저해인자로 추정되는 물질이 고형물질에 존재하거나 혹은 고형물질이 대사과정 중에 분해되면서 저해인자를 발생시킨다는 것을 시사하고 있다. 따라서 본 연구의 목적은 나뭇원료 주정폐수의 고형물질 부분이 어떤 이유로 저해현상을 보이는가를 밝히는 데에 있다.

2. 실험

소화 저해현상을 보이는 나뭇원료 주정폐수와 정상적으로 혐기성 소화가 가능한 백미원료(백미 90%, 타피오카와 겔보리 10%) 주정폐수를 분리막을 이용하여 각각 순수한 용존 유기물 부분과 고형물질 부분으로 분리하였다(Fig. 1). 얻어진 고형물질 부분은 아직 다량의 용존 유기물 성분이 포함되어 있기 때문에, 다시 분리막을 이용하여 diafiltration함으로써 고형물질에 함유되어 있는 용존 유기물 부분을 배제하였다. 회분식 diafiltration을 수행하였는데, 즉 여과 후 농축액에 물을 첨가한 후 다시 여과하는 과정을 되풀이하여 용존 유기물의 대부분을 제거하였다. 얻어진 나뭇원료 주정폐수의 고형물 부분은 용존 유기물 부분 5% 이하, 백미원료 주정폐수의 고형물 부분의 용존 유기물은 3% 이하이었다. 사용된 분리막은 표면층이 ZrO_2 이고 지지층은 탄소인 세라믹막으로서 세공 크기는 $0.08 \mu m$ (France, TECHSEP)이었다.

주정폐수의 용존 유기물 부분과 고형물질 부분 및 그리고 분리하지 않은 원 주정폐수를 혐기성 소화조의 기질로 각각 사용하였다. 고형물질 부분과 분리하지 않은 원 주정폐수는 혐기성 소화에 비슷한 유기물 부하량을 주기 위하여 물로 희석하여 기질로 사용하



* Stillage based on mixture of Rice, Tapioca, and squirreltail barley(90 : 10)

Fig. 1. Schematic procedures for the feed preparation.

였다. 혐기성 소화조에 접종되는 혐기성균들은 미리 4N KOH용액으로 pH 6.1 정도로 조절하여, 대사과정 중에 발생하는 유기산들이 메탄으로 전환하는 것을 방지하였다. 반응조는 회분식으로 운영되었고, 250ml 짜리 플라스크를 사용하여 각각의 기질을 120ml씩 넣고 pH 조절된 미생물을 50ml씩 접종하였다. Table 1은 이와 같은 접종 후 6개의 서로 다른 소화조의 초기상태의 성분을 보여주고 있다. 발생하는 가스는 식염수로 포화된 산성용액(10% NaCl, 2% H_2SO_4) [3]을 채운 부상식 아크릴 원통으로 포집하였다. 각 반응조는 교반식 배양기(shaking incubator)에서 약 120rpm으로 혼합하면서 55℃로 유지시켰다.

기질의 COD, pH, MLSS/MLVSS는 Standard Methods[4]법에 따라 분석하였고 발생하는 유기산의 조성은 불꽃이온검출기(FID)가 달린 가스 크로마토그래피(TRACOR 540, USA)로 분석하였다. 사용된

Table 1. The Initial Compositions of Six Different Digesters

Substrates	stillages based on rice			stillages based on naked barley		
	Soluble organics	Suspended solids	raw stillages	soluble organics	suspended solids	raw stillages
COD(mg/ℓ)	30000	30300	23000	29050	30850	31650
pH	6.1	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
MLSS(mg/ℓ)	8800	14700	9900	10100	14800	12500
MLVSS(mg/ℓ)	7500	13000	8600	8200	12900	11600

컬럼은 GP 10% SP-1200/1% H₃PO₄ 80/100 Chromosorb WAW이고, 오븐온도는 140℃였다. 캐리어 가스는 50ml/min 유속의 질소를 사용하였다. 황산염 이온(SO₄²⁻)과 암모늄이온(NH₄⁺)이온은 소화액을 3,000rpm으로 원심분리한 후 상등액을 이온 크로마토그래피(DIONEX 4500I)로 분석하였다. 황화이온(S²⁻)은 흡광도법을 이용하여 분광광도계(HACH, DI2000)로 측정하였다. 각종 금속 이온은 소화액을 원심분리하여 상등액만을 유도결합 플라즈마 발광분광 분석장치(Inductively Coupled Plasma, Shimadzu, ICPQ1000)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 나뭇원료 주정폐수 혐기성 소화의 저해

인자로 여겨져 왔던 황산염이온과 황화이온, 그리고 암모늄이온의 반응 초와 반응 후의 농도를 보여주고 있다. 각각의 소화조에서 암모늄 및 황화이온은 혐기성 소화에 저해를 일으키는 농도로 알려진 1,500 mg/ℓ 과 200mg/ℓ 에 각각 훨씬 못 미치고 있어[5] 혐기성 소화가 나뭇원료 주정폐수의 암모늄/암모니아, 황산염/황화이온들에 의해 저해를 받을 가능성은 매우 적을 것이다.

각종 용존성 금속이온 농도는 큰 차이를 보이지 않았으며, 실험 전과 후 그리고 혐기성 소화 도중에 그 농도의 범위를 Table 3에 나타내었다. 중금속인 용존성 Cr⁶⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺이 혐기성 소화에 저해를 일으키는 농도는 각각 3.0, 0.5, 2.0, 1.0mg/ℓ 로 보고[6] 되고 있으나, 나뭇원료나 백미원료 주정폐수 공허 검출되지 않거나 저해농도 이하의 값을 보이고 있다.

Table 2. Initial and Final Concentrations of Inhibitory Ions during the Anaerobic Digestion

(mg/ℓ)

Substrates		Ions	NH ₄ ⁺		SO ₄ ²⁺		S ²⁻	
			Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
Stillages based on Rice	Soluble Organics		994	714	237	284	0.3	3.3
	Suspended Solids		729	760	593	104	2.3	2.8
	Raw Stillages		650	756	539	160	3.3	2.8
Stillages based on Naked Barley	Soluble Organics		899	849	344	411	3.3	3.5
	Suspended Solids		649	1015	534	445	4.3	3.3
	Raw Stillages		1009	1012	868	230	4	4

Table 3. Variation of Metal Ion Concentrations

(mg/ℓ)

Substrates		Metals											
		Al	Ni	K	Ca	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na	Zn	Hg
Rice	Suspended solids	3.8-4.4	ND	796-804	69.1-86.5	0.7-1.0	ND	3.3-4.1	118.0-119.6	2.1-2.7	46.3-67.5	ND	ND
	Soluble Organics	1.9-2.4	ND	113-132	21.8-38.9	0.5	ND	3.4-4.4	34.8- 40.6	0.7-0.2	32.2-37.1	ND	ND
	Raw Stillages	2.2-2.9	ND	356-390	32.9-52.8	0.5-0.6	ND	3.3-3.8	65.1- 68.6	1.2-1.8	40.5-41.7	ND	ND
Naked Barley	Suspended solids	2.7-3.7	ND	997-1092	46.5-71.2	0.9	ND	3.9	159.2-169.0	1.3-2.3	46.8-49.3	ND	ND
	Soluble Organics	1.6-2.1	ND	277-302	23.0-31.9	0.5	ND	2.9-3.2	50.8-53.2	0.7	35.7-39.8	ND	ND
	Raw Stillages	1.7-2.2	ND	591-639	26.8-34.2	0.6	ND	3.2-3.6	88.1-90.9	0.9-1.1	45.9-48.3	ND	ND

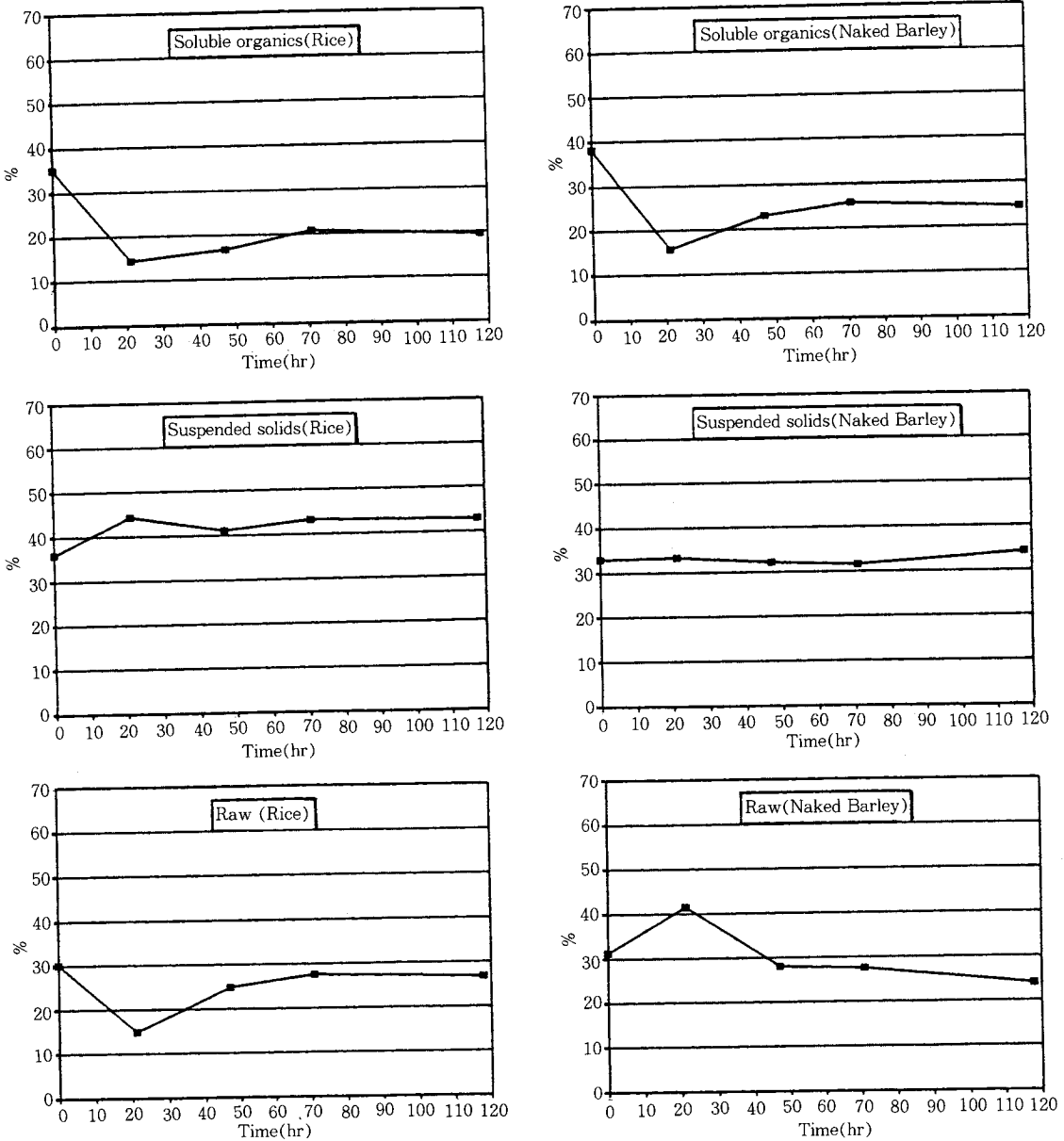


Fig. 2. Variation in the ratio of acetic acid(mole %) to total volatile acids.

용존성 Na, Ca, Mg, K와 같은 경금속 이온도 각각 3,500, 2,500, 1,000, 2,500mg/l 이상이어야 독성을 일으키는 것으로 알려져 있으나[5] 나맥원료나 백미 원료 각각의 경우에 서로 비슷한 값을 보이며 한계 농도와는 큰 차이를 보이고 있어 각종 금속 이온에 의한 나맥원료 주정폐수의 혐기성 소화 저해작용 가

능성은 매우 적을 것으로 사료된다.

혐기성 소화 전후의 pH는 6.1-5.8 정도로서, 발생되는 각 유기산들은 약 4-12% 정도가 저해작용에 주로 관계하는 비이온화된 상태로 존재한다(비이온화된 유기산의 분율은 각 유기산의 pKa값과 소화조의 pH값을 근거로 계산하였다). 또한 유기산조로만

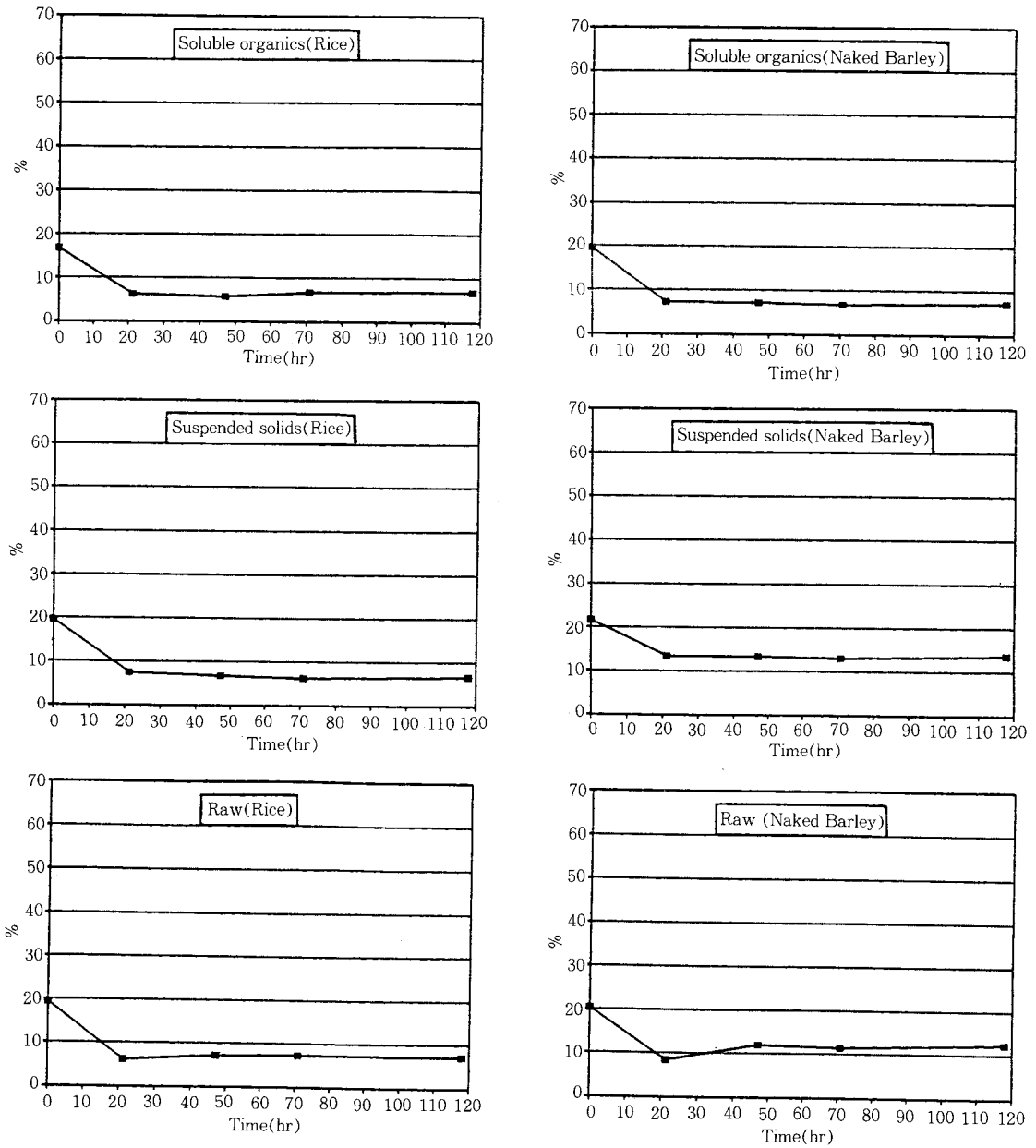


Fig. 3. Variation in the ratio of propionic acid(mole %) to total volatile acids.

운영되었기 때문에 발생한 총유기산의 농도만으로는 저해현상을 설명하기에는 부적절하다. 따라서 각각의 소화조에서 발생하는 총유기산의 농도 중에서 아세트산과 프로피온산이 차지하는 비율을 반응시간에 따라 몰 퍼센트로 도기한 것을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타냈다. Fig. 2에서는 아세트산의 비율을 보이고 있

는데, 백미원료 주정폐수와 나맥원료 주정폐수의 각각 다른 기질에서 모두 비슷한 경향을 보이고 있으며 이와 같은 경향은 이성 부티르산(i-butyrate), 부티르산(butyrate), 이성 발레릭산(i-valerate), 발레릭산(valerate), 카프로익산(caproate) 등 기타의 유기산에서도 같은 경향을 보이고 있다. Fig. 3에서 백미

Table 4. Free Energy Associated with the Anaerobic Oxidation of Propionate, Butyrate, and Acetate[7]

reactant	product	ΔG° (kJ/mole) (at 55°C, pH=7)
(1) Propionate+2H ₂ O	3H ₂ +Acetate+CO ₂	+71.3
(2) Butyrate+2H ₂ O	2H ₂ +2Acetate+H ⁺	+48.3
(3) Valerate+2H ₂ O	2H ₂ +Acetate+ Propionate+H ⁺	+25.1

원료 주정폐수의 경우에는 용존 유기물 부분, 고형물 부분, 그리고 원 폐수의 경우 모두 프로피온산 비율이 7-8%의 비슷한 경향을 보이고 있다. 반면에, 나맥원료 주정폐수의 용존 유기물 부분의 프로피온산의 비율은 백미원료 주정폐수와 같은 7-8%의 값을 나타내지만 고형물 부분은 그의 약 2배 가량인 13-14%의 값을 보이고 있다. 이 결과는 나맥원료 주정폐수의 고형물질 부분이 혐기성 소화과정 중 프로피온산으로의 전환 비율이 많음을 보여주고 있다.

혐기성 소화 대사과정 중에 프로피온산은 아세트산으로 분해되어야 메탄으로 전환될 수 있다. 이 때 필요한 프로피온산의 표준 자유에너지값(ΔG°)은 다른 휘발성 유기산들의 값보다 크기 때문에(Table 4) 프로피온산이 아세트산으로 전환하는 것은 다른 유기산이 아세트산으로 전환하는 것보다 열역학적으로 어렵다고 알려져 있다. 또한 프로피온산이 아세트산으로 전환하는 반응의 자발성의 척도인 ΔG 값은 다음의 식에서 보는데로 수소분압에 의해 크게 좌우된다.

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \text{P}_{\text{H}_2} \text{PCO}_2}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-]}$$

ΔG 가 음(-)의 값을 갖기 위한 최대 수소분압은 실험에서 측정된 각 값들을 위 식에 대입하여 계산할 수 있다. 즉, 나맥원료 주정폐수의 고형물 부분의 소화조 내의 아세트산/프로피온산의 비율=2.54, 측정된 CO₂분압=0.95atm이므로 수소분압이 1.2×10^{-4} atm보다 작아야 ΔG 가 음의 값을 갖는다. 그러나 본 실험에서는 수소분압을 정확히 측정하기 어려운 관계로 수소분압의 영향을 정확히 해석하기는 힘들었지만, 혐기성 소화에서 발생하는 전형적인 수소분압은 10^{-4} - 10^{-5} atm 정도이므로[8] 이 값을 대입하면 ΔG 가 대략 0 근처의 값을 갖게 된다. 따라서 프로피온산의 아세트산으로의 전환은 열역학적으로 어렵다는 결론을 내릴 수 있을 것이다. 나맥원료 주정폐수의 고형물의 혐기성 소화에서 프로피온산의 농도가 높은 것은 이러한 사실로 설명될 수 있다. 결국 프로피온산의 축적은 메탄으로의 전환을 지연시켜 소화 저해현상으로 나타나게 되므로, 나맥원료 주정폐수의 혐기성 소화 저해현상은 고형물질의 분해과정 중에 프로피온산이 다른 주정폐수보다 많이 발생하는데 연유할 수 있을 것이다.

나맥과 백미의 성분분석(Table 5, [9, 10])에서 나맥의 섬유질은 약 5-6%인 반면에 백미의 섬유질은 약 1% 정도를 나타내고 있다. 주정생산공정은 고온 공정이며 가수분해 효소가 사용되므로 섬유질은 상당 부분 호화되어 있다. 따라서 주정폐수의 섬유질은 혐기성 소화에서 분해가 쉬운 형태로 존재한다. 그런데

Table 5. Typical Composition of Three Types of Barley and Asiatic Rice[9, 10]

Barley Types	Kernel Weight(mg)	Hull (%)	Protein (%)	Fat (%)	Fiber (%)	Ash (%)	Nitrogen-free extrat(%)
Midwestern 6-rowed	36	12	12	2.0	5.7	2.7	66.6
California 6-rowed	45	14	11	2.0	6.6	3.0	65.4
Western 2-rowed	40	10	10	2.0	5.2	2.5	72.3

Rice	Samples (159)	Water (%)	Protein (%)	Fat (%)	Fiber (%)	Ash (%)	Nitrogen-free extrat(%)
Minimum		8.04	6.58	0.31	0.32	0.73	73.63
Maximun		13.15	7.69	2.83	1.00	1.56	82.05

혐기성 공정 중 섬유질 성분은 대부분 lactate와 succinate로 분해가 되며 lactate는 succinate를 거쳐 프로피온산으로 대사되는 것으로 알려져 있다[11, 12]. 결국 나뭇원료 주정폐수의 상대적으로 높은 섬유질 농도 때문에 프로피온산이 다른 원료 주정폐수보다 많이 발생하게 된다. 이는 실제 주정공장에서 나뭇원료 주정폐수의 혐기성 소화 저해현상이 발생하였을 때, 프로피온산의 농도가 높아지는 현상과도 일치한다.

4. 결 론

나뭇원료 주정폐수의 고형물을 사전에 제거하여 혐기성 소화를 수행하면 저해현상이 발생하지 않는다. 저해물질이라고 생각되는 것이 나뭇원료 주정폐수의 고형물 부분에 존재하든지 대사과정 중에 고형물질이 분해되면서 중간 생성물질로서 저해물질이 발생하는 것으로 생각될 수 있을 것이다. 나뭇원료 고형물질을 분리하여 혐기성 소화한 결과 고형물질에서 프로피온산의 생성이 많음을 알 수 있었다. 나뭇에 함유된 다량의 섬유질이 혐기성 소화과정중에 프로피온산으로 분해되어 프로피온산의 축적과 소화 저해현상이 일어날 수 있을 것이다.

감 사

본 논문은 두산기술원의 연구비에 의해 수행되었으며 지원에 감사드립니다. 아울러 실험을 도와주신 서울대학교 환경안전연구소의 염중수, 이현숙 씨에게도 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Personal communication with engineer of the Jinro Foods Comp.(1990).
2. I. S. Chang, K. H. Choo, C. H. Lee, U. H. Pek, U. C. Koh, S. W. Kim, and J. H. Koh, *Journal of Membrane Science*, in submission(1992).
3. J. A. Eastman and J. F. Ferguson, *WPCF*, **53**, 352(1981).
4. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17th Ed., American Public Health Association(1989).
5. Anaerobic Sludge Digestion, Manual of practice No. 16, WPCF(1987).
6. G. F. Parkin and W. F. Owen, *Journal of Environmental Engineering*, **112**, 867(1986).
7. R. F. Hickey and M. S. Switzenbaum, *Research Journal WPCF*, **63**, 141(1991).
8. M. J. Lee and S. H. Zinder, *Applied and Environmental Microbiology*, **54**, 1457(1988).
9. A. L. Winton, K. B. Winton, "Structure and Composition of Foods", Volume 1, John Wiley & Sons, NY(1950).
10. S. A. Matz, "Cereal Science", The AVI publishing Comp.(1969).
11. R. Y. Steiner, "The Microbial World", Prentice Hall(1986).
12. T. D. Brock, "Biology of Microorganisms", Prentice Hall(1979).