

검지관을 이용한 축산 악취 간이 측정방법 연구

정재철 · 안민호¹ · 정종원² · 최희선³ · 김태진*

(주)바이오텔 중앙연구소, ¹수원대학교 공과대학 화공생명공학과,
²농촌진흥청 축산과학원 축산환경과, ³수원대학교 자연과학대학 화학과

Simple Measurement of Livestock Foul Smells by Gas Detector Tube

Jae-Chil Jung, Min-Ho Ahn¹, Jong-Won Jeong², Hee-Seon Choi³, and Tai-Jin Kim*

BioTel Co., Ltd., 121-3 Botong-ri, Jeongnam-myun, Hwaseong-city, Gyeonggi-do 445-963, Korea,

¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Engineering, San 2-2 Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-city, Gyeonggi-do 445-743, Korea

²Animal Environment and System Division, National Institute of Animal Science, 77 Chuksan-gil, Kwonsun-gu, Suwon 441-706, Korea

³Department of Chemistry, College of Natural Sciences, San 2-2 Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-city, Gyeonggi-do 445-743, Korea

Abstract The present study was aimed for the fetor in the livestock facilities. Simple detection systems for ammonia and hydrogen sulfide were examined to see the mechanism making the discoloration length of malodorous substance concentration. Detector tube for ammonia showed a good linearity of 99.6% while hydrogen sulfide detector tube gave 99.7% linearity with reproductivity of 95%.

Keywords: livestock, tube, foul smell, measurement

서 론

악취는 대기 오염과 달리 국지적·순간적으로 발생 소멸하는 특성으로 인해 대기오염 관리 차원에서 전국을 획일적으로 관리하는 방식으로는 민원해결에 한계가 있어, 악취물질 관리에 대하여는 대기환경 보전법에서 분리하여 2004년 2월 악취방지법을 제정하고 2005년 2월 시행하였다 [1]. 악취는 자극성이 있는 기체 상태의 물질이 사람의 후각을 자극 하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 말하며, 극히 낮은 농도의 원인물질이 심한 냄새를 유발시키는 경우가 나타난다 [2]. 특히, 악취배출 시설로 지정된 축산 시설은 상대적으로 제한된 면적에서 사육형태가 집약적이고 기업화됨에 따라서 축산 시설에서 발생하는 대량의 가축분

뇨와 더불어 악취 문제에 대한 방지 대책이 지속적인 축산을 영위하기 위한 필수 선결과제가 되었다 [3].

축산업은 농산업에서 차지하는 경제적인 가치가 31.3%인 중요한 산업이다. 그러나 축산 시설에서 배출되는 악취는 주변 주민에게 민원을 발생시키는 등의 축산업발전에 저해요소로 작용하고 있다 [4]. 근래들어 축산업의 발전에 따라 양돈장이나 양계장, 목축장 등에서 발생하는 축분(畜糞), 계분(鷄糞), 우분(牛糞)의 양은 증가되고 있으며, 이는 주요 환경오염의 요인으로 부각되고 있다 [5]. 축산 현장에서의 악취 문제는 날이 갈수록 심각해지고 있어 민원이 많이 발생되고 관련 법령이 강화되어 민원 신고가 3차 레이상 발생되면 때에 따라서는 사업 등록을 취소당할 수 있다 [6-7]. 악취방지법의 시행으로 2005년 제정된 악취공정 시험법에서는 악취를 측정할 수 있는 방법으로 공기 희석관능법과 기기 분석법을 제시하고 있다 [8]. 그러나 악취공정시험법에서 제시하고 있는 악취 측정 방법은 고도로 훈련된 전문가와 고가의 장비를 필요로 하기 때문에 일반

*Corresponding author

Tel: +82-31-222-6166, Fax: +82-31-223-0017

e-mail: tjkim@suwon.ac.kr

축산 농가에서는 활용하기 어려운 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 축산 시설에서 배출되는 악취의 주요 성분으로 알려진 암모니아 (NH₄)와 황화수소 (H₂S)를 간단하고 신속한 방법으로 측정하여 악취의 정도를 간이적으로 검지할 수 있는 가스 검지관을 개발하고자 한다.

재료 및 방법

암모니아 가스 검지관

암모니아 (NH₄)의 발색반응은 암모니아가 시약을 통과 하는 과정에서 산성에서 염기성으로 pH의 변화를 일으키는 원리를 이용하였다. 검지관의 지지체로는 산-염기 반응에 있어서 반응을 하지 않고 안정성을 갖는 유기 및 생화학물질 중에서 흡습성이 우수하고, 암모니아와 물리적 화학적으로 반응성이 없는 글루코오스를 지지체로 사용하였다. 이는 실리카보다 pH 조절에 있어서 덜 민감하여 발색 시약의 제작이 간편하였으며, 우수한 흡습성도 가지고 있어 암모니아와 지시약의 반응이 원활하게 이루어지도록 돕는 역할을 수행하였다. 또한, 발색 시약의 pH는 지시약이 산성에서 염기성으로 변화됨에 따라 색상변화를 일으킬 때 염기성에서의 색깔로 변색하기 직전까지 pH를 조절하여 암모니아 기체가 유입되었을 때 지시약의 즉각적인 변색을 나타냄으로써 우수한 감도를 갖도록 하였는데, 발색 시약의 pH 조절은 0.01 M의 KOH와 HCl을 사용하였으며, 발색을 나타내기 위한 지시약으로는 bromocresol green 지시약을 사용하였다.

황화수소 가스 검지관

황화수소 (H₂S) 가스는 염소와 결합하여 강산인 염산을 만들게 되며, 이에 따라 시약은 강한 산성으로 pH의 변화를 나타내게 된다. 이 때 산염기 지시약의 색깔이 변화하게 되며, 이와 같은 원리를 이용하여 황화수소를 검지할 수 있는 발색 시약을 개발하였다. 유입되는 황화수소가 염소를 만나 염산 (HCl)을 원활하게 생성할 수 있도록 지시약이 첨가된 발색 시약 전단에 염화수은 (HgCl₂)을 전처리 필터로 사용하였다. 또한 황화수소를 검지하기 위한 발색시약의 지지체로는 40~60 mesh의 입자크기를 갖는 실리카 겔을 사용하였으며, 발색을 나타내기 위한 지시약으로는 pH 3.0~4.6의 변색범위를 갖는 bromophenol blue 지시약을 사용하여 발색반응이 나타나도록 하였으며, 시약의 pH조절을 위하여 KOH 수용액을 사용하여 황화수소에 의하여 생성된 염산에 의한 pH의 변화를 검지하도록 하였다.

실험방법

제작된 검지관의 성능을 평가하기 위하여 암모니아 표준

가스 (덕양에너지, 20 ppm)와 황화수소 표준가스 (리가스, 5 ppm)를 Fig. 1과 같은 장치를 이용하여 질소와 혼합하여 다양한 농도의 샘플가스를 제조하여 사용하였으며, 암모니아와 황화수소 농도에 따른 선형성 및 재현성 평가를 Sampling Pump (GV-100, GasTec사)를 이용하여 수행하였다.

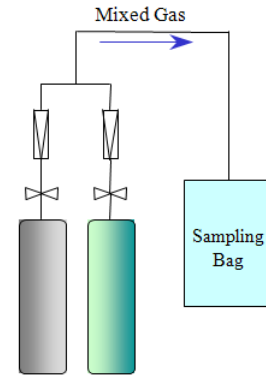
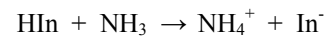


Fig. 1. Schematic diagram of gas mixture system.

결과 및 고찰

암모니아 가스 검지관의 제작

암모니아 검지관은 다음과 같은 메카니즘으로 암모니아 기체에 의하여 pH가 변화되고, 이에 따라 지시약의 색깔을 변화시키는 발색반응이 일어난다.



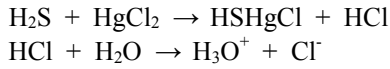
발색반응의 핵심 성분인 지시약은 bromocresol green 지시약을 사용하였으며, 지시약의 지지체로는 글루코스 (Glucose)를 사용하였다. 글루코스를 지지체로 사용할 경우 검지시약의 pH가 약산성을 나타내는데, 암모니아 가스 검지관의 감도를 높이기 위하여 지시약이 염기성인 Blue로 변색하기 직전까지 pH를 높여 미량의 암모니아를 검지할 수 있도록 pH 조절을 위하여 0.01 M KOH를 사용하여 발색 시약의 pH를 높여서 사용하였다. 암모니아 검지용 발색시약을 내경 4 mm의 유리관에 60 mm의 길이로 충전하고 양끝을 밀봉하였다 (Fig. 2).



Fig. 2. Detector tube for ammonia measurement.

황화수소 가스 검지관의 제작

황화수소 검지관은 다음과 같은 반응 메카니즘에 의하여 황화수소가 염소와 반응하여 염산을 생성하고, 염산에 의하여 pH가 변화되면서 지시약의 색깔을 변화시키는 발색반응이 일어난다.



검지 시약의 pH는 산성 지시약이 존재할 수 있는 마지막 pH로 조절하여 황화수소 기체와 염소가 반응하였을 때 생성되는 생성물로 인하여 pH에 변화에 따른 즉각적인 색 변화가 일어나 우수한 감도를 갖도록 하기 위하여 0.01 M KOH를 첨가하여 pH를 조절하였다. 발색반응의 핵심성분인 지시약은 bromophenol blue 지시약을 사용하였으며, 지시약의 지지체로는 40~60 mesh의 입자크기를 갖는 실리카겔을 사용하였다. 특히 황화수소의 경우 HCl이 생성되기 위한 반응 메카니즘을 반드시 거쳐야 하므로 황화수소의 흡입단 전단에 약 5 mm의 HgCl₂ 필터구간을 설치하여 황화수소의 반응성을 극대화하였으며, 내경 3 mm, 길이 120 mm의 유리관에 HgCl₂와 황화수소 발색시약을 충전하고 양끝을 밀봉하였다 (Fig. 3).

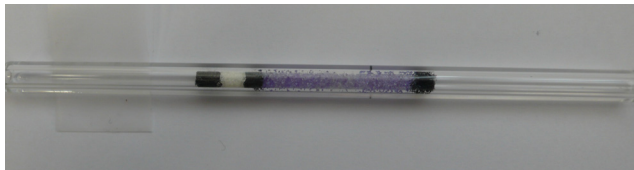


Fig. 3. Detector tube for hydrogen sulfide.

이와 같이 대표적인 악취물질인 암모니아와 황화수소의 검지관을 개발하였으며, 각각 검지관의 세부 사양은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Various chemical agents with pH range and color change

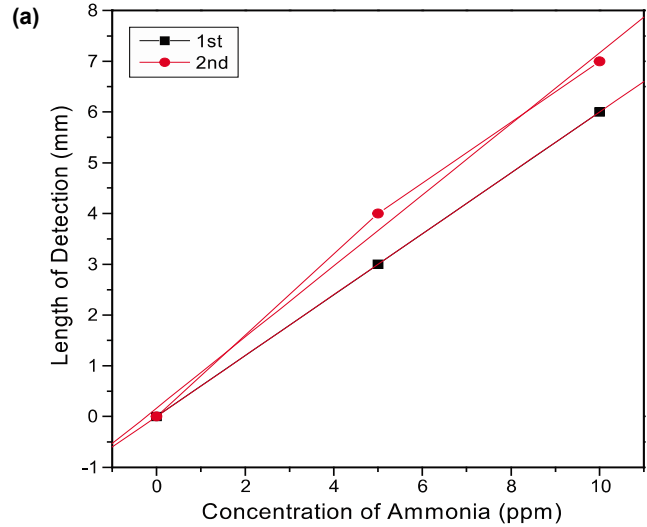
| Agent | pH Range | Color Change | Applied Smell |
|-------------------|-----------|-----------------|------------------|
| Congo Red | 3.0 - 5.0 | violet → red | NH ₃ |
| Bromocresol Green | 3.8 - 5.4 | yellow → blue | NH ₃ |
| Phenol Red | 6.4 - 8.0 | yellow → red | NH ₃ |
| Bromophenol Blue | 3.0 - 4.6 | yellow → violet | H ₂ S |

Table 2. Specification of detector tube

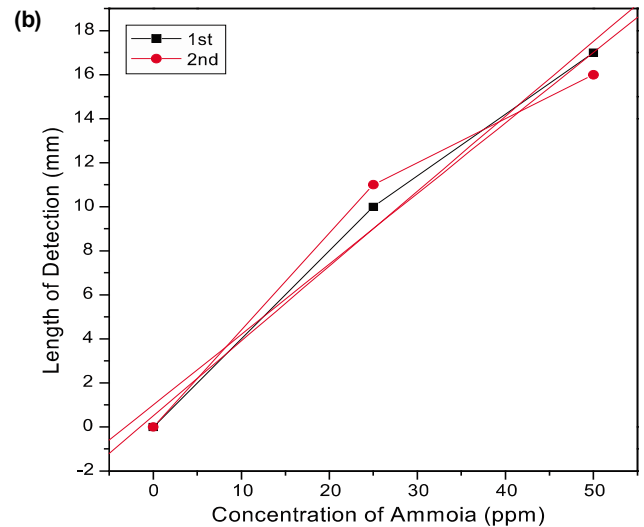
| Gas | Range | Sampling Volume | Length | | Color |
|------------------|---------|-----------------|---------|-----------|---------------|
| | | | reagent | indicator | |
| Ammonia | 0~5 ppm | 300 mL | - | 81 mm | yellow→blue |
| H ₂ S | 0~5 ppm | 300 mL | 8 mm | 35 mm | violet→yellow |

암모니아 가스 검지관의 성능 평가

암모니아 검지관의 성능을 평가하기 위하여 Fig. 1의 가스 희석장치를 이용하여 고농도 범위 (0~50 ppm)의 표준시료와 저농도 범위 (0~10 ppm)의 표준시료를 제조하였다.



| Y = A + B × X | | |
|---------------|------|---------|
| Parameter | 1 st | 2 nd |
| A | 0 | 0.16667 |
| B | 0.6 | 0.7 |
| R | 1.0 | 0.99662 |



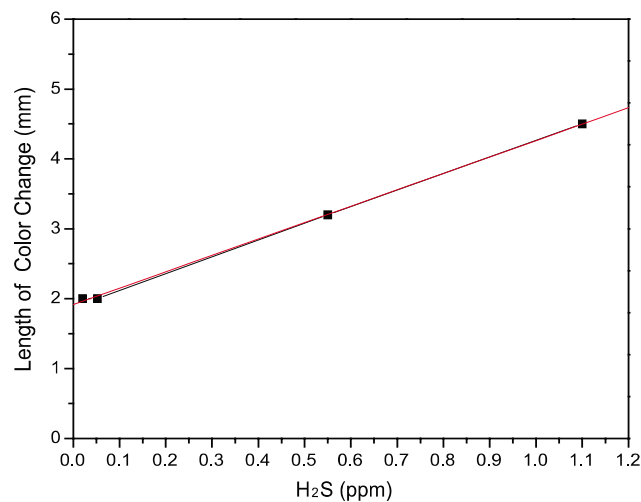
| Y = A + B × X | | |
|---------------|---------|---------|
| Parameter | 1 st | 2 nd |
| A | 0.5 | 1 |
| B | 0.34 | 0.32 |
| R | 0.99485 | 0.97736 |

Fig. 4. Performance results for the low and high concentrations of ammonia gas. (a) Low concentration ammonia, (b) High concentration ammonia.

제조한 표준가스는 5 L Tedler Bag에 담아 보관하였으며, Sampling Pump (GV-100, GasTec사)의 전단에 암모니아 검지관을 연결하여 Tedler Bag 내부의 표준시료를 흡입하도록 함으로써 암모니아 검지관의 성능평가를 수행하였다. 이를 이용하여 암모니아 검지관의 선형성 및 재현성 평가를 수행하였으며 이를 Fig. 4에 나타내었다. 저농도 범위의 경우 표준시료는 0 ppm, 5 ppm, 10 ppm으로 각각 제조하여 표준가스의 농도에 따른 암모니아 검지관의 변색길이를 측정하였으며, 고농도 범위는 0 ppm, 25 ppm, 50 ppm의 표준시료를 제조하여 표준가스 농도에 따른 암모니아 검지관의 변색길이를 측정하였다. 이와 같은 방법으로 반복하여 측정된 결과, 저농도 범위에서는 R의 평균값이 0.9983을 나타내었으며, 고농도 범위에서는 R의 평균값이 0.9879를 나타내어 고농도 범위에 비하여 저농도 범위에서 보다 우수한 선형성을 나타내었다. 또한 반복실험에 의한 암모니아 가스 검지관의 측정 결과, 동일한 표준시료에 대하여 암모니아 검지관의 변색길이가 1 mm의 오차를 나타내었는데, 이것은 샘플링을 수행하는 순간의 주변의 환경의 변화에 기인한 것으로 사료되며, 저농도 범위 및 고농도 범위의 표준 시료에 대하여 동일한 검지 경향을 나타내었다.

황화수소 가스 검지관의 성능 평가

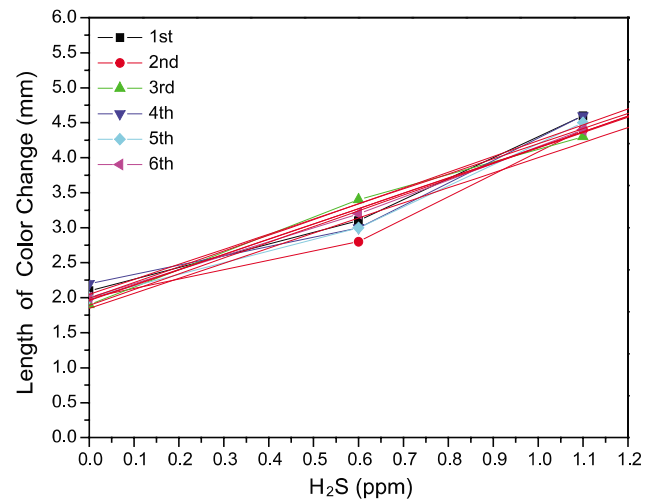
황화수소 검지관의 성능을 평가하기 위하여 Fig. 1의 가스 희석장치를 이용하여 0.02 ppm, 0.55 ppm, 1.1 ppm의 표준 시료를 제조하였으며, 각각의 시료를 이용하여 선형성 및 재현성을 평가하였다.



| Y = A + B × X | | |
|---------------|---------|---------|
| Parameter | Value | Error |
| A | 1.91467 | 0.02648 |
| B | 2.34688 | 0.04302 |
| R | SD | N |
| 0.99966 | 0.03785 | 4 |
| P 3.35772E-4 | | |

Fig. 5. Linearity test of detector tube for hydrogen sulfide.

제조한 표준가스는 5 L Tedler Bag에 담아 보관하였으며, Sampling Pump (GV-100, GasTec사)의 전단에 황화수소 검지관을 연결하여 Tedler Bag 내부의 표준시료를 흡입하도록 함으로써 황화수소 검지관의 성능평가를 수행하였다. 이를 이용하여 황화수소 검지관의 선형성 및 재현성 평가를 수행하였으며 이를 Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다. 황화수소 가스의 농도에 따른 황화수소 검지관의 변색길이를 평가한 결과로 R=0.9996을 나타내어 우수한 선형성을 나타내었다 (Fig. 5). 또한, 동일한 표준시료를 이용하여 황화수소 가스 검지관의 성능 평가를 반복하여 평가함으로써 황화수소 검지관의 재현성을 평가하였다. 재현성 평가 결과 황화수소 검지관의 변색길이는 1 mm의 오차를 나타내었으며, 6회 반복하여 평가한 결과 동일한 패턴을 나타내었다 (Fig. 6).



| Y = A + B × X | | | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Parameter | 1 st | 2 nd | 3 rd | 4 th | 5 th | 6th |
| A | 1.99011 | 1.84615 | 1.95769 | 2.04615 | 1.89011 | 1.96703 |
| B | 2.25275 | 2.15385 | 2.19231 | 2.15385 | 2.25275 | 2.17582 |
| R | 0.98602 | 0.97073 | 0.99587 | 0.97073 | 0.98602 | 0.99863 |

Fig. 6. Reproducibility test of detector tube for hydrogen sulfide.

요 약

악취방지법의 시행으로 악취의 규제가 강화됨에 따라 축산 시설에서 발생하는 악취의 주요 원인 물질인 암모니아와 황화수소를 신속하고 간단한 방법으로 검지할 수 있는 방법으로 화학적 방법을 이용한 가스 검지관을 개발하였다. 악취물질의 농도를 변색길이를 통하여 알 수 있도록 발색반응 메커니즘을 규명하고 이를 정량화 하여 유리관에 충전하여 암모니아와 황화수소 검지관을 제작하였다. 암모니아 검지관은 선형성 및 재현성 평가에서 99.6%의 선형성을 나타내었으며, 검지환경에 따라서 민감한 경향을 나타내었으나, 암모니아 가스에 대한 동일한 경향성을 나타내었다. 또한 황화수소 검지관은 99.7%의 선형성을 나타

내었으며, 동일한 시료를 이용한 반복 평가에서 95% 이상의 재현성을 나타내었다.

감 사

본 연구 결과는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업 (과제번호 : 107020-3)의 재정적 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

접수 : 2009년 5월 13일, 게재승인 : 2009년 10월 22일

REFERENCES

1. Ministry of Environment Republic of Korea (2008) *Environment White Paper 2008*. p. 318. Korea.
2. Im, T. G., S. H. Jeong, J. S. Park, G. H. Park, G. Y. Oh, and N. C. Heo (2005) The odor characteristics of livestock raising facility. *Proceeding of the Meeting of KOSAE*. pp. 28-30. Suwon, Korea.
3. Ko, H. J., H. L. Choi, K. Y. Kim, Y. G. Lee, and C. N. Kim (2006) Evaluation of odors and odorous compounds from liquid animal manure treated with different methods and their application to soils. *J. Anim. Sci. & Technol.* 48: 453-466.
4. Yang, S. H., Y. J. Kim, B. G. Kim, and J. Y. Rhee (2007) Design of an odor and dust generator for environment research of livestock facilities. *J. KSAM* 12: 47-51.
5. Jung, J. C., D. K. Ham, H. S. Choi, and T. J. Kim (2008) A study on the development of detedcor tube for ammonia gas. *J. Scientific Criminal Investigation* 2: 1-5.
6. Kang, W. C., S. E. Oh, S. H. Yoon, and J. E. Yang (2008) Removal of swine wastewater odor using a corona plasma technology. *Proceeding of the Meeting of KSSSF*. May 22-24. Kangwonland, Korea.
7. Van der Stelt, B. E., J. M. Temminghoff, P. C. J. Van Vliet, and W. H. Van Riemdijk (2008) Volatilization of ammonia from manure as affected by manure additives, temperature and mixing. *Bioresource Technology* 98: 3449-3455.
8. Lee, M. D. (2007) Review of Odor measurement and analysis method. *J. of KSEE* 29: 761-767.