

음식물류 폐기물의 수소 발효 시 linear alkylbenzene sulfonate의 영향

이채영[†] · 최재민

수원대학교 토목공학과·하천환경기술연구소

Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonate on Hydrogen Fermentation of Food Waste

CHAE-YOUNG LEE[†], JAE-MIN CHOI

Dept. of Civil Eng., The University of Suwon, 17, Wauan-gil, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, Korea
Institute River Environmental Technology, 17, Wauan-gil, Hwaseong-si, Gyeonggi-do, Korea

Abstract >> This study examines the effects of linear alkylbenzene sulfonate on hydrogen fermentation of food waste. The hydrogen production rate was similar with different linear alkylbenzen sulfonate (LAS) concentrations. The maximum hydrogen yield increased with increasing LAS concentration. The highest maximum hydrogen yield was 0.550 ± 0.005 mol H₂/mol hexose at LAS for 5.52 mg/L. But the maximum hydrogen yield decreased above LAS for 11.05 mg/L. The concentration of acetate in control reactor was increased, but it decreased with increasing LAS concentration in other reactors.

Key words : Anaerobic H₂ fermentation(혐기성 수소 발효), Food waste(음식물류 폐기물), Volatile fatty acids(휘발성 지방산), Linear alkylbenzene sulfonate(직쇄 알킬벤젠 술폰산염)

1. 서 론

음식물류 폐기물 발생 원단위는 2013년을 기준으로 311.3 g/일/인으로 점차 증가하는 추세이다. 이 중 가정부문의 원단위는 전체의 54%로 공공기관, 시장상가, 생산제조 등과 같은 비가정부문에 비해 높게 나타났다. 가정부문에서 발생한 음식물류 폐기물의 조성비는 채소류와 과일류가 55%이상으로 가장 높게 나타났다¹⁾. 음식물류 폐기물은 2013년을 기준으로 해

양투기가 금지됨에 따라 퇴비화, 사료화 등 육상처리 방안이 주목받고 있으며, 국내 260여개의 자원화 시설이 설치·운영 중에 있다²⁾. 육상처리 방안 중 혐기성 소화 공정은 음식물류 폐기물의 감량화 뿐만 아니라 바이오가스 형태의 에너지를 생산할 수 있는 장점을 가지고 있다. 혐기성 소화를 통해 생산 가능한 바이오가스의 종류에서 메탄과 수소가 대표적이다. 이중 수소는 제조업의 공급 원료이자 부가가치가 높은 에너지 매체로 활용가능하다^{3,4)}. 또한 혐기성 수소 발효를 통해 생산되는 부산물 중에는 초산, 부틸산 등과 같은 부가가치가 높은 휘발성 지방산(Volatile Fatty Acids, VFAs)이 있으며, 메탄 발효 등과 연계가 가능

[†] Corresponding author : chaeyoung@suwon.ac.kr

Received : 2016.9.1 in revised form : 2016.10.17 Accepted : 2016.10.30

Copyright © 2016 KHNES

한 장점을 가지고 있다⁵⁾.

앞서 제시된 바와 같이 음식물류 폐기물은 가정부
문에서 발생하는 것이 가장 높은 비율을 차지하고 있
다. 가정부문에서 발생하는 음식물류 폐기물은 주방
용 싱크대에서 일차적인 포집이 이루어짐에 따라 주
방용 세제의 잠정적인 유입이 고려된다.

계면활성제는 주방세제를 구성하는 주요 성분 중
하나이며 특히, linear alkylate sulfonate(LAS)는 분말세
제, 식기 세정제 등에 이용되는 대표적인 음이온 계
면활성제이다. 주방용 세제에 포함된 계면활성제의
경우 호기성 조건(aerobic condition)에서는 쉽게 분해
되는 것으로 알려져 있지만 혐기성 메탄 발효 시에는
저해를 유발하는 것으로 보고되었다⁶⁾. Salanitro와 Diaz
(1995)는 계면활성제 중 LAS가 혐기성 조건에서 분해
되지 않으며 반응조 내 10 mg/L 이상일 경우 메탄 발
생량에 저해를 유발한다고 보고하였다. Khalil 등
(1988)의 결과에 따르면 LAS 농도가 100 mg/L 이상일
경우에는 메탄이 발생하지 않는 것으로 나타났다.
Lee 등(2013)은 주방 폐수를 이용하여 메탄 발효를 수
행하였으며 이 때 LAS 농도가 603 mg/L일 때 메탄 최
대 발생 속도가 50% 감소하는 것으로 보고하였다.

음이온 계면활성제가 혐기성 소화에 미치는 영향
에 대해서는 주로 메탄 발효에 국한되어 연구가 진행
되어져 왔다. 따라서 본 연구에서는 회분식 반응조를
이용하여 음이온 계면활성제인 LAS 농도에 따른 혐
기성 수소 발효 시 부산물인 수소와 VFAs에 대한 영
향을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 기질 및 식종 미생물

본 연구에서 이용된 기질은 주방 세제의 잠정적인
유입을 배제하기 위해 합성 음식물류 폐기물을 이용
하였다. 합성 음식물류 폐기물의 조성은 무게 기준으

로 채소류 36.5%, 과일류 23.4%, 곡류 23.6% 그리고
어육류 16.5%로 구성하였다. 합성 음식물류 폐기물은
가정용 분쇄기를 이용하여 분쇄하였으며 실험 전까
지 변형을 방지하기 위해 4°C에서 보관하였다.

식종 미생물은 S시에 위치한 하수처리장 내 혐기
성 소화조의 유출수를 이용하였다. 채수한 유출수는
식종 직전에 불순물 제거를 위해 4 mm 체를 이용하
여 걸러냈으며 수소 소모 미생물의 성장을 억제하기
위해 90°C에서 15분간 열처리를 수행하였다.

2.2 회분식 혐기성 수소 발효 실험

회분식 혐기성 소화 실험은 아크릴 재질의 유효 체
적 300 mL인 반응조를 이용하였다. 회분식 혐기성 수
소 발효 반응조는 상부에 pH 전극과 가스 배출구가
설치되어 있다(Fig. 1 참조).

식종 단계에서는 회분식 반응조에 식종 미생물을
유효체적의 30%, 나머지 부분은 기질과 초순수로 채
웠다. 기질의 농도는 모든 반응조가 동일하게 화학적
산소 요구량(Chemical Oxygen Demand, COD) 기준 30
g Carbohydrate/L로 고정하였다. 식종 미생물과 기질
로 채워진 회분식 반응조는 실험 조건에 따라 1.4 ~
13.8 mg/L의 LAS를 투입하였다(Table 1 참조). LAS
투입이 완료된 반응조는 혐기성 상태로 전환하기 위
해 고순도 질소 가스를 이용하여 5분간 탈기하였다.
탈기가 완료된 반응조 내 초기 pH는 8.0으로 고정하
였으며 이후 운전 pH는 5.5로 운영하였다. 초기 pH
고정 이후 회분식 반응조는 온탕기를 이용하여 35±
1°C를 유지하였으며 교반강도는 120 rpm으로 고정하
였다.

바이오 가스 발생량 및 조성은 회분식 반응조 내
압력이 1기압을 넘지 않도록 4시간 간격으로 측정하
였으며 VFAs는 식종 후 8, 32, 56 및 72 시간에 시료
를 채취하였다.

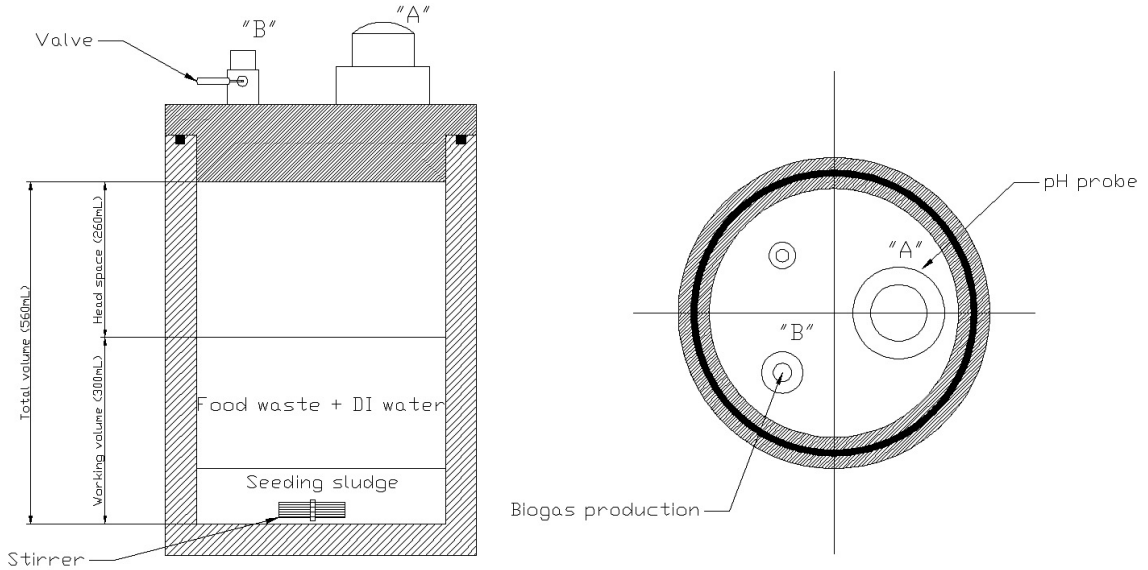


Fig. 1 Schematic diagram of anaerobic hydrogen batch reactor

Table 1 Variation of hydrogen production rate and maximum hydrogen yield with various LAS injection concentration

LAS concentration (mg/L)	Hydrogen production rate (mol H ₂ /mol hexose. hr)	Hydrogen yield (mol H ₂ /mol hexose)
(control)	0.008 ± 0.001	0.339 ± 0.006
1.38	0.008 ± 0.001	0.391 ± 0.008
2.76	0.010 ± 0.001	0.463 ± 0.004
5.52	0.011 ± 0.001	0.550 ± 0.005
11.05	0.010 ± 0.001	0.515 ± 0.003
13.08	0.011 ± 0.001	0.402 ± 0.005

2.3 분석 방법

바이오가스 내 수소의 함량은 열전도검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 가스 크로마토그래피(gas chromatography, Gow Mac series 580, USA)를 이용하여 측정하였다. 가스 크로마토그래피의 운반체로는 초고순도 질소(99.999%)를 사용하였으며 유속은 30 mL/min으로 고정하였다. Column은 molecular sieve 5A(80/100 mesh)를 충전제로 사용한 1.8 m × 3.2 mm stainless steel column을 이용하였다. Column, injector와 detector의 온도는 50, 80 및 90°C로 유지하였다. 휘발성 지방산 분석은 자외선 검출기(210 nm)와 fast

acid column(BIO-RAD, 100×7.8 mm, USA)이 장착된 고성능 액체 크로마토그래피(high performance liquid chromatography, YL 9100, Korea)를 이용하여 분석하였다. 이동상 물질은 0.005 M 황산을 이용하였다. TS, VS 및 COD는 Standard Methods에 준하여 수행하였다⁹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 혐기성 수소 발생 특성

LAS를 투입하지 않은 대조군 반응조의 경우 최대 수소 전환율은 0.339 ± 0.006 mol H₂/mol hexose, 수소

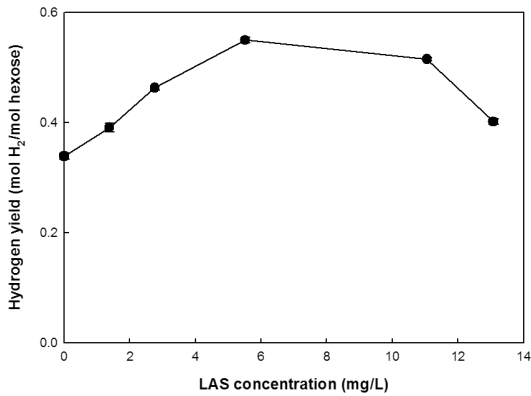


Fig. 2 Hydrogen yield with different LAS concentration

발생 속도는 0.008 ± 0.001 mol H₂/mol hexose로 나타났다. 1.38~5.52 mg/L의 LAS를 투입한 경우에는 최대 수소 전환율이 각각 0.391 ± 0.008 , 0.463 ± 0.004 , 0.550 ± 0.005 mol H₂/mol hexose로 LAS를 투입하지 않은 반응조에 비해 높게 나타났으며 투입량이 많은 수록 증가하는 경향으로 나타났다. 그에 반해 11.05와 13.08 mg/L의 LAS를 투입한 반응조의 경우에는 최대 수소 전환율이 0.515 ± 0.003 및 0.402 ± 0.005 mol H₂/mol hexose로 LAS를 투입하지 않은 반응조에 비해서는 높게 나타났으나 LAS 투입량 대비 감소하였다 (Fig. 2 참조). LAS의 경우 하수처리장으로도 유입이 되며 그 농도 범위는 1.0~18.0 mg/L이다¹⁰⁾. Okada 등 (2013)의 연구에 따르면 하수 내 LAS가 혐기성 조건에서 분해되어 제거된 것으로 나타났다. Duarte 등 (2010)은 수평형 혐기성 고정상 반응조를 이용하여 LAS를 45% 제거하였다. 선행 연구 결과를 바탕으로

LAS는 혐기성 조건에서 생물학적 분해가 가능한 것으로 나타났으며 본 연구 결과를 비추어 볼 때 혐기성 수소 발효 시 기질로 이용된 것으로 판단된다.

Duarte 등(2010)은 혐기성 조건에서 LAS의 농도를 초기 7.6 ± 0.6 mg/L로 주입하였으며 이후 14.0 ± 2.0 mg/L로 증가시켰다. 유입 LAS 농도가 7.6 ± 0.6 mg/L 일 때의 제거율은 $60.0 \pm 2.0\%$ 로 나타났으며 농도가 증가된 이후에는 $21.0 \pm 9.0\%$ 로 급격히 감소하는 경향으로 나타났다. 또한 유입수 내 유기물질을 제외하고 LAS만을 유입시킨 경우에 대해서는 55.0~91.0%의 제거율이 향상된 것으로 나타났다. 선행 연구 결과에 따르면 유입수 내 LAS의 농도와 유기물질 농도가 낮을수록 혐기성 조건에서 생물학적 방법에 의한 제거효율이 높은 것으로 나타났다. 본 연구에서는 음식물류 폐기물의 유기물질 농도는 고정하였으며 LAS 투입 농도를 조절한 결과, LAS 5.52 mg/L까지는 수소 전환율이 향상하였으나 11.05 mg/L 이상에서는 점차 감소하여 선행 연구 결과와 유사하게 나타났다.

3.2 휘발성 지방산(VFAs) 발생 특성

Fig. 3~5에는 반응조별 반응시간 경과에 따른 젖산, 초산 및 낙산 농도 변화를 제시하였으며 Table 2에는 반응 종료 후 젖산과 VFAs 조성을 정리하였다.

젖산의 경우 식중 후 초기 8시간 경과 후 LAS 투입 농도가 높을수록 증가되었으나 시간 변화에 따른 변화는 전체적으로 감소하는 것으로 유사하게 나타났

Table 2 VFAs concentrations after 72hr with various LAS injection concentration

LAS concentration	Lactate	Acetate	Butyrate
- (control)	314.37	6,072.64	8,607.01
1.38	288.39	4,351.65	8,805.76
2.76	343.34	4,655.15	8,714.94
5.52	464.42	3,608.99	10,290.70
11.05	428.91	2,900.25	9,134.37
13.08	449.42	2,191.50	8,817.30

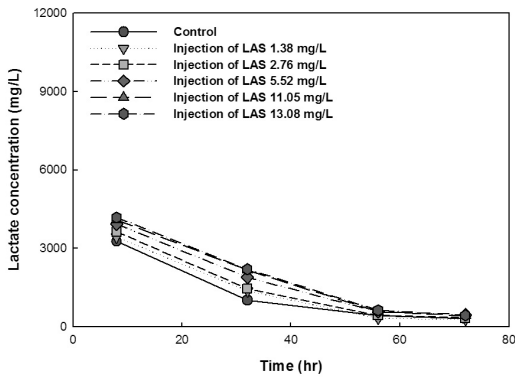


Fig. 3 Changes of lactate concentration with different LAS concentration

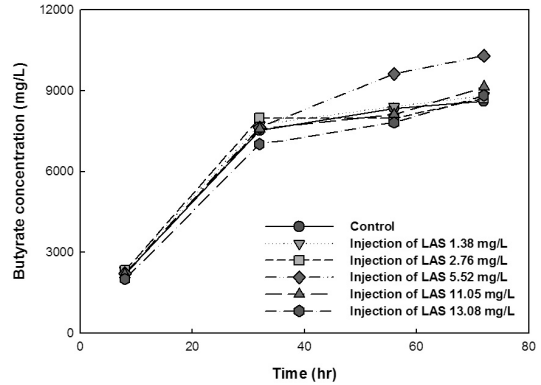


Fig. 5 Changes of butyrate concentration with different LAS concentration

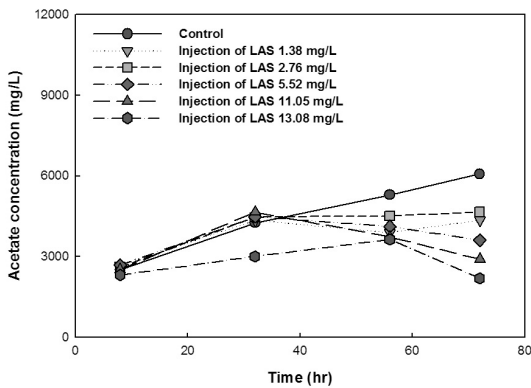
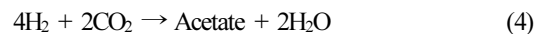


Fig. 4 Changes of acetate concentration with different LAS concentration

다. 초산의 경우 LAS를 투입하지 않은 반응조에서는 시간 경과에 따라 점차 증가하는 경향으로 나타났으나 LAS를 투입한 반응조에서는 점차 감소하는 경향으로 나타났으며 반응이 종료된 72시간 경과 시에는 LAS 투입 농도가 높을수록 초산 농도가 낮게 나타났다. 부틸산의 경우 시간 경과에 따라 지속적으로 증가하는 경향으로 나타났으며 반응이 종료된 72시간 경과 시에는 최대 수소 전환율과 동일한 경향으로 나타났다.

젖산의 경우 포도당 1몰이 분해될 경우 2몰이 생성되며 수소는 발생하지 않는다(식 1과 2. 참조)¹²⁾. 이론적으로 초산은 1몰의 포도당으로부터 2몰이 생성되며 이 때 4몰의 수소가 발생된다(식 3. 참조). 그러나

반응조 내 미생물에 따라 초산은 4몰의 수소를 소모하며 1몰이 생성된다(식 4. 참조). 부틸산은 1몰의 포도당으로부터 2몰이 발생되며 2몰의 수소가 발생된다(식 5. 참조). 그러나 부틸산 생성 반응은 초산 생성 반응에 비해 깃스 자유 에너지가 낮아 부틸산 생성 수소 생산 미생물이 우점화된다¹³⁾.



그러나 *Clostridium acetobutylicum*은 초산과 젖산을 이용하여 수소를 발생하며 이 과정에서 부틸산이 생성된다(식 6. 참조)¹⁵⁾.



본 연구 결과에 따르면 LAS를 투입하지 않은 반응조에서는 초산이 지속적으로 증가하는 경향으로 나타났으며 LAS를 투입한 반응조에서는 소모되어 감

소하는 경향으로 나타났다. 이는 LAS를 투입하지 않은 반응조에서 초산이 최종 부산물인 식 (3)과 (4) 반응이 발생된 것으로 판단된다. LAS를 투입할 경우 초산/부틸산의 비가 투입 농도 증가에 따라 점차 감소하며(Table 2 참조), LAS를 투입하지 않은 반응조에 비해 최대 수소 전환율이 높아진 것으로 보아 식 (6)과 같은 반응이 발현된 것으로 판단된다. 이는 투입된 LAS가 기질로 이용된 것으로 판단된다. 식 (6)이 발현되기 위해서는 젖산이 초산에 비해 높은 농도가 필요하다. 본 연구 결과에 따르면 젖산은 초산에 비해 낮은 농도로 생성되었다. 이는 일정 이상의 LAS가 투입될 경우 초산의 축적으로 인해 수소 생성에 저해가 발생된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 주방세제 주요 성분 중 하나인 LAS 투입 농도에 따른 음식물류 폐기물의 혐기성 수소 발효에 대한 특성을 평가하였다.

- 1) 음식물류 폐기물의 혐기성 수소 발효 시 LAS가 투입될 경우 최대 수소 전환율은 증가되었다.
- 2) 5.52 mg/L 이하의 LAS가 투입되는 경우 최대 수소 전환율은 증가하는 경향으로 나타났으나 11.05 mg/L 이상의 LAS가 투입될 경우 LAS를 투입하지 않은 반응조에 비해서는 증가하였으나 5.52 mg/L의 LAS가 투입된 경우에 비해서는 감소하였다.
- 3) LAS를 투입하는 경우 젖산과 초산은 감소하는 경향으로 나타났으며 부틸산은 증가하였다.
- 4) 본 연구는 음식물류 폐기물을 이용한 바이오가스화 시설 운영 시 기초자료로 활용될 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 국토교통부 도시건축연구사업의 연구비 지원 (16AUDP-B08370403)에 의해 수행되었습니다.

Reference

1. 환경부, 제 4차 폐기물통계조사, 2013.
2. Y. S. Bae and S. K. Chun, "A study on the cause of scale formation in biogas plant with food wastewater", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 35, No. 9, 2013, pp. 660-665.
3. Z. Ran, Z. Gefu, J. A. Kumar, L. Chaoxing, H. Zu, and L. Lin, "Hydrogen and methane production in a bioelectrochemical system assisted anaerobic baffled reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, 2014, pp. 13498-13504.
4. K. Sasaki, M. Morita, D. Sasaki, N. Matsumoto, N. Ohmura, and Y. Igarashi, "Single-chamber bioelectrochemical hydrogen fermentation from garbage slurry", *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 68, 2012, pp. 104-108.
5. J. M. Choi, "Optimization of hydrogen production from microalgae using anaerobic fermentation", Master dissertation, The Univ. of Suwon, 2012.
6. K. H. Lee, K. Y. Park, S. K. Khana, and J. W. Lee, "Effects of household detergent on anaerobic fermentation of kitchen wastewater from food waste disposer", Vol. 244-245, 2013, pp. 39-45.
7. J. P. Salanitro and L. A. Diaz, "Anaerobic biodegradability testing of surfactants", *Chemosphere* Vol. 30, 1995, pp. 813-830.
8. E. F. Khalil, T. N. Whitmore, H. Gamal-El-Din, A. El-Bassel, and D. Lloyd, "The effects of detergents on anaerobic digestion", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* Vol. 29, 1988, pp. 517-522.
9. APHA-AWWA-WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 18th edition, American Public Health Assoc., Washington, D. C., USA, 2005.
10. D. Y. Okada, T. P. Delforno, A. S. Esteves, J. Polizel, J. S. Hirasawa, I. C. S. Duarte, and M. B. A. Varesche,

- “Influence of volatiles fatty acid concentration stability on anaerobic degradation of linear alkylbenzens sulfonate, *Journal of Environmental Management*, Vol. 128, 2013, pp. 169-172.
11. I. C. S. Duarte, L. L. Oliveira, N. K. Saavedra, F. Fantinatti-Garboggini, C. B. A. Menezes, V. M. Oliveira, M. B. A. Varesche, “Treatment of linear alkylbenzens sulfonate in a horizontal anaerobic immobilized biomass reactor”, *Bioresource Technology*, Vol. 101(2), 2010, pp. 606-612.
 12. C. Lee, S. Lee, S. K. Han and S. Hwang, “Effect of operational pH on biohydrogen production from food waste using anaerobic batch reactors”, *Water Sciences & Technology*, Vol. 69(9), 2014, pp. 1886-1893.
 13. D. H. Kim, S. H. Kim, and H. S. Shin, “Sodium inhibition of fermentative hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.34, 2009, pp. 3295-3304.