

병원성미생물의 불활성화를 위한 산·알칼리처리가 양돈분뇨의 이화학적 성상에 미치는 영향

김초롱 · 김수량 · 김하제 · 전상준* · 한 호** · 김동균 · 이명규*

상지대학교 동물생명자원대학 동물생명자원학과

Physicochemical Changes of Swine Manure by the Treatment of Acid and Alkali for Inactivation of Pathogenic Microorganisms

Kim, Cho-Long, Kim, Soo-Ryang, Kim, Ha-Je, Jeon, Sang-Joon*, Han, Ho**,

Kim, Dong-Kyun and Lee, Myung-Gyu*

Faculty of Animal Life Resources, Sangji University

Summary

Disinfecting contaminated swine manure with FMD (Foot-and-Mouth Disease) and pathogenic viruses is very important for maintaining sanitized environment. However, very few research reported on this subject, especially post-disinfection to utilize the wastes as a renewable resource. This research is carried out to obtain basic information for chemical treatment in FMD SOP (Standard Operating Procedure, Korea) of contaminated swine manure. Using lime, sodium hydroxide, citric acid and hydrochloric acid, described in FMD SOP, the effects of chemical treatments on livestock manure were compared in this paper. Four combinations of alkali-acid treatments and four kinds of acid-alkali combinations were tested to find out the effective method. Total coliform bacteria in contaminated swine manure, 1.6×10^4 CFU/100 ml, decreased to the range of 1/1000~1/100 in all treatments. Some specific disinfectants increases BOD (Biochemical Oxygen Demand) and EC (Electric Conductivity), especially, alkaline treatments increases ammonia level than acid treatments. These findings suggest that the treatment methods should be considered as an important environmental factor in post-disinfection of contaminated animal manure with pathogenic microorganisms.

(Key words) : Disinfection treatment, Swine manure, Acid · Alkaline treatment, Total coliform bacteria, COD, EC)

서 론

지난 2010년에 11개 시·도, 76개 시·군, 3,748 농가에서 발생한 구제역으로 최종적으로 약 350만두의 가축을 매몰 처분하여 그

침출수로 인해 토양오염, 지하수 및 하천오염 등 많은 환경오염을 가져온 것은 전형적인 증폭된 환경재난의 성격을 띠고 있다(홍 등, 2012). 구제역 (Foot and Mouth Disease, FMD)은 발굽이 갈라진 동물에서 나타나는

* 상지대학교 이공과대학 환경공학과 (Department of Environmental Engineering, Sangji University)

** MH(주) (MH Co., LTD)

Corresponding author : Lee, Myung-Gyu, Dept. of Environmental Engineering, Sangji University, Woosan-dong, Wonju City, Gangwon-do 220-702, Korea

Tel: 033-730-0443, E-mail: mglee@sangji.ac.kr

2012년 11월 12일 투고, 2012년 11월 25일 심사완료, 2012년 12월 18일 게재확정

바이러스성 질병으로, 가축전염병 중에서 가장 전염력이 강한 질병의 하나로 국제수역사무국 (Office International des Epizooties, OIE)에서는 A급 질병으로 분류, 관리하고 있다 (강 등, 2012; 김 등, 2001; OIE). 이와 같은 전염성 가축질병은 축산농가에 경제적 피해는 물론, 병원성바이러스 등으로 오염된 가축 분뇨의 토양과 주변 수역 등에 대한 2차 오염의 위험성을 가지고 있어 병원성미생물 및 바이러스로 오염된 가축분뇨의 2차 처리에 매우 주의하여야 한다. 구제역은 외피막이 없는 RNA 바이러스의 일종인 Picimaviridae Aphtho virus에 의해 전염되며, P. Aphtho virus는 상온은 물론, 온도 4℃ 이하, pH 6.7 이하 또는 pH 9.5 이상에서도 생존 가능하나 상대 습도 60% 이하에서는 생존력이 떨어지며, pH 5.0 이하 또는 pH 11 이상이거나, 온도 56℃에서 30분 처리 시 사멸하는 것으로 알려져 있으며 (김 등, 2011), pH 7.5인 중성부근에서도 61℃에서는 단 몇 초만에 불활성화 되는 것으로 보고되고 있다 (H. L. Bachrach 등, 1957; George T. Dimopoulos, 1960). 현재 국내 구제역으로 오염된 가축분뇨처리는 구제역 긴급행동 지침 (SOP)상 분뇨에 알칼리제를 사용하여 pH 10 이상 되도록 소독 처리하여 2~3일간 둔 후, pH 10 이상 여부를 측정하고 다시 산성제를 이용하여 pH 6~8로 중화시킨 후 가축분뇨 처리요령에 따라 처리하여야 한다 (농림수산식품부, 2011). 그러나 이러한 화학적 처리가 가축분뇨에 어떠한 이화학적 변화를 가져다주는 지에 대하여 알려지지 않아 정화처리 또는 자원화처리에 어려움을 가지고 있다. 본 연구는 이러한 구제역 긴급행동 지침 (SOP)에서 제시한 화학적 처리가 가축분뇨의 이화학적 성상에 미치는 영향을 알아보고 이에 따른 적절한 후처리 방

법을 모색하기 위하여 수행하였다.

재료 및 방법

1. 재료 및 방법

가. 실험재료

시험에 사용된 돈분뇨 슬러리는 강원도 원주시 소재 가축분뇨공공처리장에서 수집하였으며, 돈분뇨 슬러리의 성상은 Table 1에 나타내었다. 돈분뇨 슬러리의 성상은 보관기간이나 방법 등에 따라 다소 차이가 날 수 있으나, 전기전도도 및 총고형물 등의 농도를 비교하였을 때 한 (2009)과 정 등 (2006)의 현장 연구와 유사한 경향을 나타냈으며, 통상적인 수준으로 나타났다. 본 연구의 산·알칼리 처리 및 중화처리에 사용되어진 알칼리 시약은 Calcium Oxide (CaO, 80.0%), Sodium Hydroxide (NaOH, 96.0%, Nitrogen compounds max. 5 ppm)이며, 산성시약은 Citric Acid (C₆H₈O₇, 99.5%), Hydrochloric Acid (HCl, 35.0%) 등을 사용하였다.

나. 알칼리처리-산 중화처리(A처리구)

돈분뇨 슬러리 2L를 유리병에 넣은 후 알칼리성제제 (Sodium Hydroxide, Calcium Oxide)를 pH 10 이상이 되도록 투입한 후 50 RPM으로 3일간 교반처리 하였다. 그 후 시료를 각 1L 유리병에 나누어 담은 후 산성제제 (Citric Acid, Hydrochloric Acid)를 이용하여 pH 7로 중화시켰다. 이후 1일간 상온에서 정지 후 폐수 내 이화학적 성상변화를 분석하였다.

다. 산처리-알칼리 중화처리(B처리구)

돈분뇨 슬러리 2L를 유리병에 넣은 후 산

Table 1. The physicochemical characteristics of swine manure used in experiment

Items	Average	Items	Average
pH	7.13	T-N (mg/L)	5,663
EC (mS/cm)	29.95	NH ₄ -N(mg/L)	3,990
TS (%)	5.4	<i>E. Coli.</i> (CFU/mL)	2.1×10 ⁵
SCOD _{MN} (mg/L)	3,779		

Table 2. Each treatment group's treatment method and the input of acid/alkaline chemicals

Treatment group-A	Alkaline treatment (pH 10.0)	Acid neutralization (pH 7.0)	Treatment group-B	Acid treatment (pH 3.0)	Alkaline neutralization (pH 7.0)
A1	CaO (24g/2L)	C ₆ H ₈ O ₇ (0.6g/L)	B1	HCl (56ml/2L)	NaOH (10.6g/L)
A2	CaO (24g/2L)	HCl (0.4ml/L)	B2	HCl (56ml/2L)	CaO (11.2g/L)
A3	NaOH (24g/2L)	C ₆ H ₈ O ₇ (6.4g/L)	B3	C ₆ H ₈ O ₇ (341g/2L)	NaOH (10.6g/L)
A4	NaOH (24g/2L)	HCl (11.1ml/L)	B4	C ₆ H ₈ O ₇ (341g/2L)	CaO (51.6g/L)

() : the input of acid/alkaline chemicals.

성제제 (Citric Acid, Hydrochloric Acid)를 pH 3 이하가 되도록 투입한 후 50RPM으로 3일간 교반처리 하였다. 그 후 시료를 각 1L 유리병에 나누어 담은 후 알칼리제제 (Sodium Hydroxide, Calcium Oxide)를 이용하여 pH 7로 중화시켰다. 이후 1일간 상온에서 정지 후 이화학적 성상변화를 분석하였다. 각 처리구에 대한 처리방법 및 산성·알칼리제제의 투입량을 Table 2에 나타내었다.

2. 시료 분석

알칼리처리-산 중화처리 (A처리구), 산처리-알칼리 중화처리 (B처리구)는 각각 3회 이상의 소규모 예비실험을 통해 유사한 경향을 도출해 낸 후, 본 실험에서는 1회에 걸쳐 진행하였다. 채취한 시료는 공정시험법 등에 따라 전기전도도 (EC: Electrical conductivity), 용해성화학적산소요구량 (SCOD: Soluble Chemical Oxygen Demand), 암모니아성질소 (Ammonium Nitrogen) (下水試驗方法, 1984), E. Coli.를 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화 후 용액의 물리적 변화

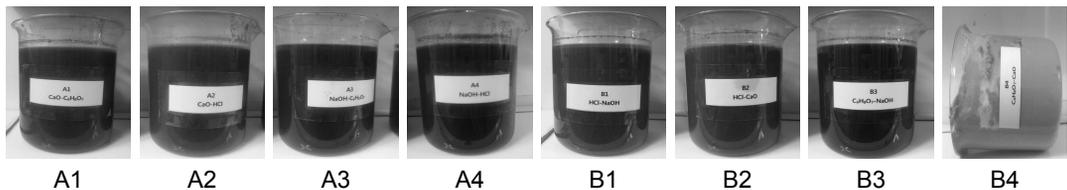
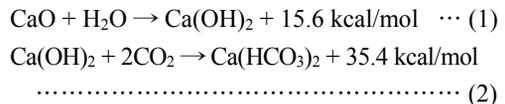


Fig. 1. Photos of the solutions after A and B treatment.

Fig. 1은 알칼리처리-산 중화 및 산처리-알칼리 중화 후 각 처리액의 사진이다. 대부분의 경우 액상형태를 띠고 있으나 산처리-알칼리 중화 (B처리구) 중 B4 처리구 (Citric Acid-Calcium Oxide)의 경우는 알칼리 중화처리 시에 응고현상이 발생하여 액상물의 분석이 불가능하였다.

일반적으로 생석회는 고체의 탄산칼슘이 분해되면서 빠져나간 이산화탄소의 위치가 미세한 공극을 형성함에 따라 유기성폐기물과 함께 반응시키면 물 및 이산화탄소를 쉽게 흡수하여 식 (1) 및 식 (2)의 반응이 순식간에 진행되며, 동시에 많은 열이 발생한다.

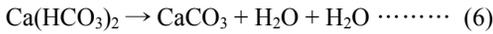


발생된 반응열은 유기물의 활성도를 진작시켜 칼슘 등의 금속이온들과 착화합물을 형성하게 하고, 악취물질의 일부 성분을 분해하여 휘산 또는 칼슘이온 등과의 화합물을 생성하게 한다. 반응이 종료된 후의 처리물은 균일하게 분포된 슬러리로부터 수산화칼슘과 중탄산칼슘이 식 (3) 및 식 (4)와 같이 해리되어 pH 12~13 정도의 강알칼리성을 띠며, 이 알칼리에 의해 총란 및 병원균이 사멸된다.





반응이 완료된 처리물을 대기 중에서 건조시키면 식 (5)와 같이 수산화칼슘이 공기 중의 이산화탄소와 반응하여 탄산칼슘을 형성하고, 중탄산칼슘 역시 식 (6)과 같이 건조과정에서 수분이 증발되면 탄산칼슘이 생성된다(김 등, 1994).



이와같은 생석회의 반응과정을 볼 때 B4 처리구(Citric Acid-Calcium Oxide)의 경우 구연산 산처리 후 중화처리 시 생석회의 투입으로 인한 물질간 화학적 결합에 기인하여 응고현상이 발생하는 것으로 사료된다.

2. 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화 후 용액의 EC 변화

Fig. 2, 3에 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화에 따른 EC의 변화를 나타내었

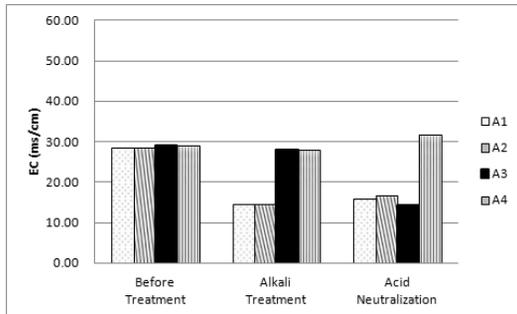


Fig. 2. EC changes of solutions after A treatments.

다. 산처리-알칼리 중화처리(B처리구)의 모든 처리구에서 EC가 약 50 mS/cm 전후까지 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 일반적으로 EC가 높은 경우에는 농지환원 시 토양의 염류집적을 고려하여야 하므로 이에 대해 주의하여야 한다. A4 처리구를 제외한 알칼리처리-산 중화 처리구(A처리구)에서는 처리 후 원수의 EC 보다도 낮은 경향을 나타냈다.

3. 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화 후 용액의 SCOD_{Mn}의 변화

Fig. 4, 5에 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화에 따른 SCOD_{MN}의 변화를 나타내었다. 알칼리처리-산 중화(A처리구)에서 SCOD_{MN}의 농도가 다소 증가하는 것에 비해 B처리구 중 특히 B3 처리구(Citric Acid-Sodium Hydroxide)에서는 비교적 큰 폭으로 증가한다. 이는 산처리 시 적정 pH를 맞추기 위해 다량의 Citric Acid가 투입되었기 때문

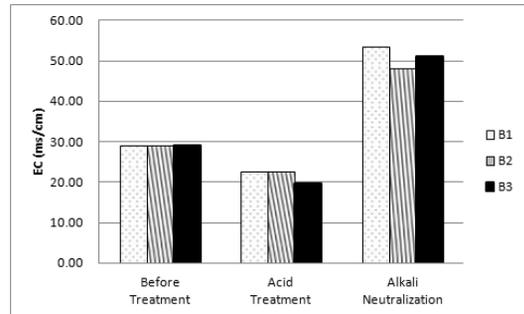


Fig. 3. EC changes of solutions after B treatments.

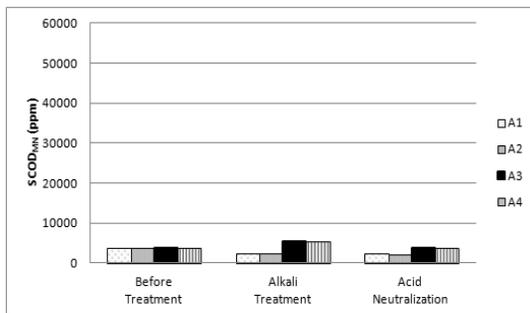


Fig. 4. SCOD_{Mn} changes of solutions after A treatments.

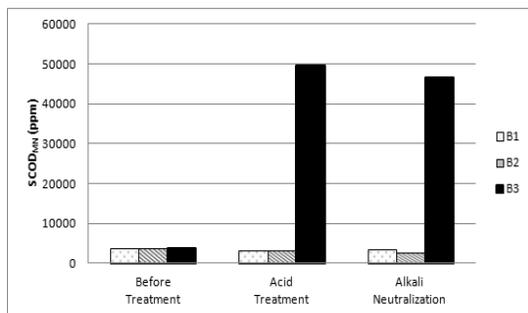


Fig. 5. SCOD_{Mn} changes of solutions after B treatments.

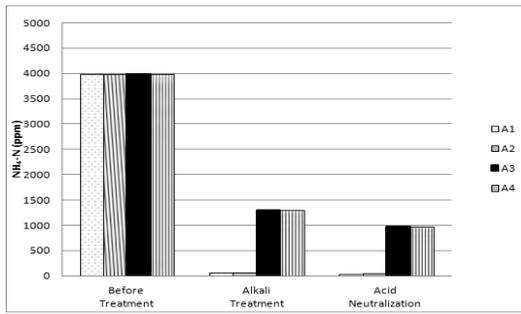


Fig. 6. NH₄⁺-N changes of solutions after A treatments.

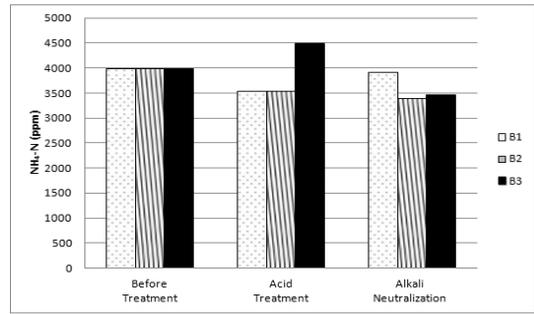


Fig. 7. NH₄⁺-N changes of solutions after B treatments.

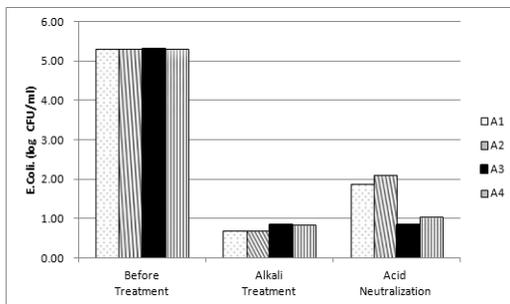


Fig. 8. *E. Coli.* changes of solutions after A treatments.

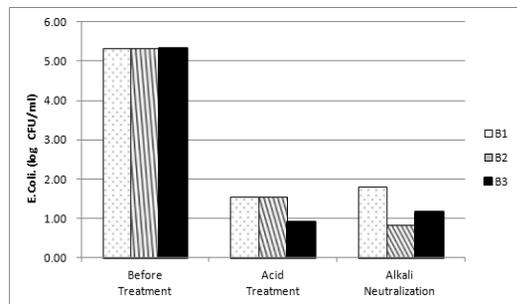


Fig. 9. *E. Coli.* changes of solutions after B treatments.

인 것으로 사료되며, 알칼리 중화처리에 따라 SCOD_{MN}이 높아지는 것은 황 (2008)의 보고와 같이 알칼리 전처리에 의한 유기물 분해도가 높아지는 것과 같은 현상으로 해석된다.

4. 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화 후 용액의 NH₄⁺-N의 변화

Fig. 6, 7에 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화에 따른 NH₄⁺-N의 변화를 나타내었다. 일반적으로 질소는 낮은 pH에서는 대부분 NH₄⁺의 형태로 존재하는데 반해 pH 10 이상에서는 대부분이 NH₃(aq) 형태로 존재한다. 이 때 공기와 충분히 접촉시키면 NH₃는 대기 중으로 방출된다(Sedlak, R. I., 1991). 알칼리처리-산 중화(A처리구)의 분석결과 NH₄⁺-N 농도의 급격한 감소는 이와 같은 알칼리처리에 따른 암모니아의 탈기로 인한 기작으로 사료된다.

5. 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화 후 용액의 *E. Coli.*의 변화

Fig. 8, 9에 알칼리처리-산 중화, 산처리-알칼리 중화에 따른 *E. Coli.*의 변화를 나타내었다. *E. Coli.*의 경우 대부분의 알칼리·산 처리구에서 0.1×10⁶ CFU/ml(단, B2 처리구는 3.5×10⁶ CFU/ml) 이하로 측정되었으나 일부 처리구에서는 산, 알칼리 중화처리 후 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

적 요

본 연구는 구제역 긴급행동 지침(SOP)에서 제시한 화학적 처리가 양돈분뇨의 이화학적 성상에 미치는 영향을 알아보고 이에 따른 적절한 후처리 방법을 모색하기 위하여 수행한 것이다. 가축분뇨의 알칼리처리-산 중화 및 산처리-알칼리 중화처리는 처리조

건에 따라 다양한 이화학적 변화가 있었으며, 이에 대한 결과요약은 다음과 같다.

1. B4 처리구(Citric Acid-Calcium Oxide)의 경우는 산처리 후 알칼리 중화처리 시에 응고현상이 발생하였다. 이는 구연산과 생석회의 투입으로 인한 물질 간 화학적 결합에 기인하는 것으로 사료된다.

2. 산처리-알칼리 중화(B처리구)의 모든 처리구에서 EC가 약 50 mS/cm 전후까지 증가 하였으며, A4 처리구를 제외한 알칼리처리-산 중화(A처리구)에서는 처리 후 원수의 EC 보다도 낮은 경향을 나타냈다.

3. NH₄⁺-N의 농도는 산처리-알칼리 중화(B처리구)에서 처리 후 거의 변화가 없는 반면, 알칼리처리-산 중화(A처리구)에서는 급격히 감소하였다. 이는 암모니아의 탈기로 인한 기작으로 사료되며, 특히 CaO를 이용한 A1, A2 처리구에서 두드러지게 나타났다.

4. 알칼리처리-산 중화 및 산처리-알칼리 중화는 처리조건에 따라서 이화학적 변화의 양상이 다양하다. 적정 pH 수준을 위한 시약의 소요량 및 운영관리 면에서 볼 때, 병원성미생물 등으로 오염된 가축분뇨 화학적 전처리시에는 산처리-알칼리중화(B처리구) 보다는 알칼리처리-산 중화 처리구(A처리구) 적합 할 것으로 사료된다. 그러나 자원화, 정화처리 등 후처리방법의 선정은 각 농가 및 지역적 환경요소에 따라 다르므로 산·알칼리제제의 소요량에 따른 경제성 평가 및 처리목적 등에 대한 충분한 검토가 필요하다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업 ‘병원성바이러스 오염 가축분뇨 처리기술 개발’(과제번호: PJ008254)의 지원에 의해 수행되었음을 알려드리며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. 강미아, 김미선, 최병우 손호용. 2012. 구

제역 가축 매몰지 침출수의 물리 화학적 특성과 유기물질 성장분석. 한국미생물·생명공학회지. 40(2):128-134.

2. 김봉환, 최상호. 2001. 구제역의 역학적 특성, 발생현황 및 관리대책. 한국농촌학회지. 26(1):185-198.

3. 김현철, 최용수. 1995. 축산폐기물의 안정화 처리에 대한 연구. 한국분석과학회. 8(1):91-9.

4. 농림수산식품부. 2011. 구제역 기급행동지침[SOP].

5. 정광화, 정의수, 박치호, 광정훈, 최동윤, 유용희. 2006. 돼지분뇨슬러리의 액비조내 저장깊이별 고형물 및 질소, 인의 함량분포에 관한 연구. 축산시설환경학회. 12(3):161-168.

6. 한창배. 2009. 돈분뇨 슬러리 액비의 부숙기간별 성분변화. 공주대학교 대학원 석사논문.

7. 황응주. 2008. 알칼리 전처리에 의한 슬러지 호기성 소화 및 액비 특성 변화. 대한환경공학회. 30(1):90-96.

8. 홍성만, 하동현. 2012. 구제역 환경재난에서 매몰대응과정의 문제와 공공용지 확보: 2010-2011년 구제역 대응사례를 중심으로. 국정관리연구. 7(1):43-65.

9. 日本下水道協會. 1984. 下水試驗方法.

10. George T. Dimopoulos. 1960. Effects of Physical Environment on the Virus of Foot-And-Mouth Disease. Annals of the New York Academy of Sciences. 83:706-726.

11. Bachrach, H. L., Breese, S. S. Jr. 1957. Inactivation of Foot-and-Mouth Disease Virus by pH and Temperature Changes and by Formaldehyde. Exp Biol Med. 95(1):147-152.

12. Office International des Epizooties: OIE (www.oie.int)

13. Sedlak. R. I. editor. 1991. Phosphorus And Nitrogen Removal From Municipal Wastewater Principles And Practice. LEWIS PUBLISHERS2.: 37-39.