

메탄 배출 저감을 위한 설탕을 이용한 돈 슬러리의 산성화

임성원^a, 오세은^b, 홍두기^c, 김동훈^{d†}

Acidification of Pig Slurry with Sugar for Reducing Methane Emission during Storage

Seongwon Im^a, Sae-Eun Oh^b, Do-giy Hong^c, Dong-Hoon Kim^{d†}

(Received: Sep. 6, 2019 / Revised: Sep. 17, 2019 / Accepted: Sep. 17, 2019)

ABSTRACT: The major problem encountered during the storage of pig slurry (PS) is the release of huge amounts of greenhouse gases (GHGs), which are dominated by methane (CH₄). To reduce this, concentrated sulfuric acid has been used as an additive to control the pH of pig slurry to 5.0-6.0. However, other low-risk substitutes have been developed due to some limitations to its use, such as corrosiveness, and hazards to animal and human health. In this study, sugar addition was proposed as an eco-friendly approach for limiting CH₄ emission from PS during storage. The pH of PS has been reduced from 7.1±0.1 (control) to 5.8±0.1, 4.6±0.1, 4.4±0.1, 4.1±0.1, and 4.0±0.1, by the addition of 10, 20, 30, 40, and 50 g sugar/L, respectively. Lactate, acetate, and propionate were detected as the dominant organic acids and at sugar concentration above 20 g/L, lactate concentration represented 42-72% (COD basis) of total organic acids. For 40 d of storage, 20.6±2.3 kg CO₂ eq./ton PS was emitted in the control. Such emission, however, was found to be reduced to 8.7±0.4 and 0.4±0.1 kg CO₂ eq./ton PS at 10 and 20 g/L, respectively. Small amount of CH₄ from PS at 10 g/L was emitted until 30 d of storage, while for rest of storage period, it has increased to 8.7±0.4 kg CO₂ eq. ton PS (40% of the control) when methanogens have recovered by increasing pH to 7.0. By the end of storage, VS and COD removal in the control reached 24% and 27%, while their ranges reached 15-4% and 12-17% in the sugar added experiments, respectively. It was found that more than 90% of COD removal was done by aerobic biological process.

Keywords: Pig slurry, Sugar, Methane emission, Acidification

초 록: 돈 슬러리(Pig slurry, PS)가 저장되는 동안 상당량의 온실가스가 배출되고 있으며 메탄(CH₄)이 주요 온실가스로 알려져 있다. 메탄 배출을 줄이기 위해서 진한 황산을 이용하여 돈 슬러리의 pH를 5.0-6.0까지 낮춰서 저장하는 방법이 사용되고 있다. 하지만 부식성이 있고, 사람과 동물에 위험하다는 단점이 있어 사용에 한계가 있다. 본 연구에서는 돈 슬러리가 저장되는 동안 배출하는 메탄을 줄이기 위해 친환경적 방법인 설탕 첨가를 시험해보고자 한다. 설탕을 이용한 돈 슬러리의 산성화 이후, 돈 슬러리의 pH는 7.1에서 설탕의 첨가량(10, 20, 30, 40, 50 g/L)에 따라 5.8±0.1, 4.6±0.1, 4.4±0.1, 4.1±0.1, 4.0±0.1으로 감소하였다. 주요 유기산으로는 lactate, acetate, propionate가 검출되었으며 20 g/L 이상의 농도에서는 lactate의 비중이 전체 유기산의 42-72%(COD 기준)까지 증가하였다. 대조군을 41일 동안

^a 인하대학교 사회인프라공학과 박사과정(Ph.D. Student, Department of Civil Engineering, Inha University)

^b 한밭대학교 건설환경공학과 정교수(Professor, Department of Civil and Environmental Engineering, Hanbat University)

^c (주)성지환경건설 기업 대표(Representative company, Seongji Environment Company)

^d 인하대학교 사회인프라공학과 부교수(Associate professor, Department of Civil Engineering, Inha University)

† Corresponding author(e-mail: dhkim77@inha.ac.kr)

저장하는 동안 20.6 ± 2.3 kg CO₂ eq./ton PS가 배출되었으며 10, 20 g/L에서만 메탄이 검출되었다. 특히, 10 g/L에서는 30일 이전까지는 소량의 메탄이 배출되었으나 그 이후부터는 메탄 배출량이 증가하여 8.7 ± 0.4 kg CO₂ eq./ton PS(대조군의 40%)까지 도달하였다. 이러한 현상의 원인은 돈 슬러리의 pH 상승(pH 7.0)으로 인한 메탄생성균의 활성도 회복으로 판단된다. 저장 후 돈 슬러리 내 유기물 제거율은 VS 24%, COD 27%로 나타났지만 산성화를 할 경우 유기물 손실(VS 15-4%, COD 12-17%)을 크게 낮출 수 있음 보였으며 저장하는 동안 감소한 COD의 90% 이상이 호기 분해에 의해 일어난 것으로 보인다.

주제어: 돈 슬러리, 설탕, 메탄 배출, 산성화

1. 서론

인류의 다양한 산업 활동으로 인해 배출되는 온실가스 문제는 전세계적으로 관심을 받고 있다. 최근에 정부는 우리나라의 전체 온실가스 배출량을 2030년까지 배출 전망치(business as usual, BAU) 대비 37%를 감축하겠다는 목표를 설정하였으며 이 중 농업부문에서의 온실가스(greenhouse gases, GHGs)배출 저감량은 2.0-2.5 백만톤 CO₂ eq.에 달한다¹⁾. 이를 달성하기 위해 농업부문에서는 다양한 연구 사업 및 제도 도입을 하는 등 다방면으로 노력하고 있으며 현재 에너지 사용 저감 및 발전을 통한 온실가스 배출 저감 기술보다 비에너지 관련 기술인 축산과 경종에 집중되어 있다²⁾. 축산업으로부터 기인하는 국내 온실가스 배출량은 농업부문의 약 45%나 차지하고 있고 축산업의 배출량 중 가축분뇨의 기여율은 50-60%에 달하므로 저감 기술에 관한 연구가 필요하지만 연구 사례가 많이 부족한 실정이다¹⁾.

일반적으로 농장에서 배출되는 가축분뇨는 최종 처리 시설로 이송되기 전까지 짧게는 7일에서 길게는 6개월까지 저장되었다가 처리시설로 이송되는데, 이 기간 동안 상당량의 온실가스가 배출 된다^{3,4)}. 가축분뇨에서 배출되는 온실가스는 주로 메탄(CH₄)과 아산화질소(N₂O)로 알려져 있으며 상대적으로 낮은 온난화지수(global warming potential, GWP)에도 불구하고 상당량이 메탄으로부터 기인하고 있다^{1,5)}. 메탄 배출은 가축의 장내 미생물들 복합작용에 의해 이루어지며 일반적인 혐기성소화와 동일하게 가수분해, 산생성, 메탄생성 단계를 거쳐 배출 된다⁶⁾. 이와 같은 생성과정을 통해 배출되는 가축분뇨 유래 메탄량은 저장 조건에 따라 1 톤당 1-10 kg CO₂ eq.의 범위를

갖는 것으로 알려져 있다⁷⁻⁸⁾.

가축분뇨가 저장되는 동안 배출되는 메탄량을 줄이기 위해서 활용되고 있는 방법은 가축분뇨의 산성화이다. 이 기술의 최초 연구 목적은 산성 물질을 가축분뇨에 첨가하여 암모니아(NH₃)의 휘발로 인한 N 손실을 줄이기 위해 도입되었으며 덴마크에서는 돈 슬러리(Pig slurry, PS)를 저장하는데 보편적으로 사용하고 있다⁹⁾. 돈 슬러리가 저장되는 동안 N 손실은 대부분 암모니아 휘발로 인한 것으로 알려져 있는데, 산 첨가를 통하여 pH를 낮추면 free ammonia의 함량이 낮아지게 되고 결과적으로 암모니아 휘발량을 줄일 수 있다¹⁰⁾. 메탄생성균의 활성도는 중성조건에서 최대값을 가지는데, pH를 6.0까지만 낮추더라도 활성도가 40% 이상 감소하므로 산성화를 이용하면 메탄 배출 저감도 가능하다¹¹⁾. 기존의 문헌에 따르면 다양한 종류의 무기산들을 이용하여 돈 슬러리의 pH를 6.5 이하로 낮춰서 저장하면 메탄 배출량을 40-90%까지 줄일 수가 있음을 보였다^{12,13)}. 질산을 이용하면 돈 슬러리의 저장 및 처리되는 동안, 대기중으로의 N 배출이 증가하게 되고 염산은 상대적으로 높은 비용으로 인해 상용화하는데 어려움이 있다¹¹⁾. 황산은 다른 물질들보다 비교적 가격이 저렴하여 많이 사용하고 있지만 황화수소(H₂S)의 배출을 증가시키는 단점을 가지고 있다¹⁴⁾. 예를 들어, PS의 pH를 7.5에서 5.5으로 낮추게 되면 돈 슬러리 내 H₂S/HS⁻의 비율이 증가하여 H₂S 비율이 26%에서 97%으로 크게 증가하게 된다. 또한, 황산의 사용은 상당량의 거품을 발생시킬 수 있고 사용자와 동물의 건강을 위협할 수 있으며 높아진 돈 슬러리 내 황 함량은 2차 환경오염문제를 유발할 수 있다¹⁵⁾.

이와 같은 문제점들을 극복하기 위해서 최근에는

가축분뇨의 산성화를 위해 젖산과 포도당 등과 같은 환경 위험성이 적은 유기성 산 또는 유기물을 이용한 연구가 진행되고 있다. 젖산을 첨가하여 슬러리 타입 우분의 pH를 6.0 이하로 낮출 경우 메탄 배출량이 40% 이상 감소하는 것으로 나타났으며 포도당을 첨가하는 경우, 돈분 내 유기산(초산)의 농도를 증가시켜 메탄배출이 억제되는 것이 관찰되었다^{12,16)}. 대부분의 유기성 산 첨가 연구는 수분 함량이 높은 가축분뇨 내 암모니아 배출을 줄이거나 토양으로의 과도한 양의 인(P) 공급을 줄이기 위해 가축분뇨 내 인 회수를 위한 목적으로 연구가 되어오고 있으며 메탄 저감에 관한 연구 사례는 한정적이다^{12,16,17)}.

그러므로 본 연구에서는 무기산 대체물질로 미생물에 의해서 유기산으로 전환이 가능한 설탕을 돈 슬러리에 첨가하여 저장되는 동안 배출하는 메탄량을 줄이고자 하였다. 돈 슬러리 내 설탕의 첨가 농도가 10-50 g/L가 되도록 첨가한 후 산성화를 진행하였고 이 기간 동안 pH 변화를 모니터링하였다. 산성화를 거친 돈 슬러리는 41일 동안 항온조에서 저장되었으며 주기적으로 배출되는 바이오가스의 양을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 돈 슬러리의 성상

본 연구에 사용한 돈 슬러리는 피트 형태의 사육장에서 1,000두 규모의 돼지를 사육하고 있는 논산 소재 농장에서 확보하였으며, 약 4시간의 운반기간 동안 성상 변화를 최소화하기 위해 냉장 저장하였다. 초기 돈 슬러리의 성상은 Table 1에 나타냈으며 일반적인 돈 슬러리의 성상과 큰 차이를 보이지 않았다^{7,12)}.

2.2. 산성화 방법 및 저장 시스템

설탕 첨가를 통한 돈 슬러리의 산성화 방법은 총 용량 0.6 L의 원통형 아크릴 산발효조를 이용하여 수행하였다. 0.4 L의 돈 슬러리를 산발효조로 옮기고 설탕 농도가 10, 20, 30, 40, 50 g/L가 되도록 한 후 외부의 공기가 산발효조 내부로 공급이 되지 않도록 밀봉하였다. 산발효조 내부는 질소가스(순도 99.99%)로 치환하여 혐기 상태로 만들어 주었고 각 산발효조는 35°C 조건의 항온조에 배치하였다. 돈 슬러리 내 원활한 산생성을 위해 마그네틱바를 이용하여 충분히 혼합해주었고, 설탕 첨가량이 돈 슬러리의 pH에 미치는 영향을 알아보기 위해 3~6시간 간격으로 pH 변화를 관찰하였으며 산 생성 반응이 종료된 이후에는 돈 슬러리의 성상분석을 진행하였다.

Table 1. Properties of Initial and Acidified Pig Slurry with Each Sugar Concentrations After 41 D of Storage

Parameter	Unit	pig slurry		Sugar addition (g/L)					
		Initial	After storage (control)	10	20	30	40	50	
TS	g/L	66.3±0.2	51.4±0.3	57.0±0.3	59.8±0.1	61.7±0.3	63.0±0.2	62.4±0.4	
VS	g/L	49.3±0.1	37.4±0.2	41.6±0.2	46.1±0.1	46.8±0.2	47.3±0.1	46.9±0.3	
TCOD	g COD/L	88.1±0.2	57.4±0.2	71.8±1.6	83.0±3.5	91.5±0.5	97.5±0.1	114.2±2.5	
SCOD	g COD/L	40.4±0.3	13.1±0.3	21.5±0.3	38.7±0.1	39.5±0.2	55.7±0.1	63.1±0.2	
Lactate		-	-	0.5	0.5	4.9	29.6	27.7	
Formate		-	-	-	-	-	-	-	
Organic acids	Acetate	g COD/L	9.5	1.8	3.1	10.0	13.2	8.6	14.1
	Propionate		2.5	5.1	5.9	3.9	4.04	4.3	7.7
	Butyrate		1.0	-	-	6.6	5.2	2.0	1.8
Total		13.0	6.9	9.5	20.9	27.4	44.5	51.2	

돈 슬러리 저장 실험은 총 용량 260 mL의 세럼병을 이용하여 수행하였다. 100 g의 초기 또는 산성화를 거친 돈 슬러리를 병으로 옮기고 발생하는 가스가 밖으로 새지 않도록 고무마개와 알루미늄 마개를 이용하여 병을 밀봉하였으며 각 조건별 두 개의 병을 배양하였다. 설탕 첨가량을 달리한 각 조건의 돈 슬러리는 혼합 없이 $35\pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도에서 41일 동안 저장하였으며 발생한 바이오가스 발생량 및 성상은 주 2회 분석하였다. 실제 돈분의 저장환경을 모사하고자 가스 분석 이후 저장조의 head space를 펌프(유량 0.5 L/min, 시간 5 min)를 이용하여 신선한 공기로 치환해주었다.

2.3. 분석 방법 및 온실가스 배출량 계산 방법

돈 슬러리의 pH, TCOD, SCOD, TS, VS, TSS, VSS는 Standard Methods에 따라 분석하였으며 유기산(acetate, propionate, lactate, and butyrate)은 High performance liquid chromatography (Model VP, Shimadzu Co., Japan)을 이용하여 분석하였다¹⁸⁾. 바이오가스 발생량은 pressure-lock glass syringe를 이용하여 측정하였고, 메탄과 이산화탄소 분압은 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 Gas Chromatography (Series 580, GowMac Instrument Co., USA)에 운반가스로 질소(99.999%)를 사용하여 분석하였다. 운반가스의 유량은 30 mL/min이고 injector, column, detect의

온도는 각각 70, 50, 80°C로 조절하였다.

온실가스 배출량(CH_4 기준) 계산은 식 (1)과 같다¹³⁾.

$$GHG_{storage} = \frac{M_1 \times GWP_{CH_4}}{W_{CM}} \times 10^3 \quad (1)$$

여기서, $GHG_{storage}$ =온실가스 발생량(kg CO_2 eq./ton PS), M_1 =누적 메탄 배출량(kg CH_4), GWP_{CH_4} = CH_4 의 지구온난화지수(28 kg CO_2 /kg CH_4)⁵⁾, W_{CM} =돈 슬러리 첨가량(kg)을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 돈 슬러리 산성화에 미치는 설탕의 영향

돈 슬러리에 다양한 농도의 설탕을 첨가하고 산성화가 진행되는 동안 pH 변화 관찰 결과는 Fig. 1과 같으며 설탕 첨가량이 증가할수록 최종 pH는 낮아지는 것으로 나타났다. 설탕 첨가 후 돈 슬러리의 초기 pH는 모든 조건에서 7.0-7.1으로 동일하였지만 산생성이 시작되자 점차적으로 감소하기 시작하였고 40 g/L조건을 제외한 다른 조건에서는 1일까지 비슷한 속도로 pH가 낮아졌다. 10 g/L의 설탕을 첨가한 돈 슬러리의 pH는 1.8일부터 5.8-5.9으로 유지

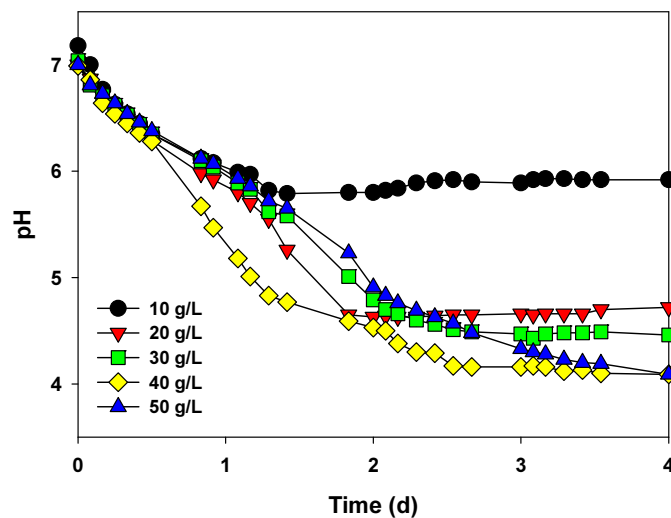


Fig. 1. Evolution of pH across time for each sugar concentrations.

되었으며 20, 30, 40 g/L 조건에서는 2.5일부터 각각 4.6-4.7, 4.4-4.5, 4.1-4.2으로 유지되었다. 50 g/L에서는 첨가량이 적은 20-40 g/L 조건보다 pH 하락 속도는 낮았지만 4일에는 pH 4.1까지 감소하였다. 가축분뇨에 첨가한 당은 혐기성조건에서 박테리아에 의해 pKa 4.75-4.87의 값을 가지는 유기산으로 전환되면서 pH를 떨어뜨리는 작용을 하게 된다¹⁹⁾. 슬러리 타입의 우분에 포도당을 첨가한 경우에도 비슷한 결과가 나타났다. 글루코스를 9 g/L를 첨가한 경우 우분의 pH가 6.5까지 떨어진 반면에 18 g/L에서는 5.3까지 급격하게 감소하였으며, 수크로오스를 첨가한 경우에도 첨가 농도가 10-60 g/L에서 pH는 6.9-4.0로 첨가량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다^{16,17)}.

산성화한 돈 슬러리의 TCOD, SCOD, 유기산 생성 결과를 분석하였다(Fig. 2). 설탕을 첨가하지 않은 돈 슬러리의 TCOD 농도는 78.7 g COD/L에서 설탕 농도가 10 g/L에서 50 g/L까지 증가할수록 86.5-130.0 g/L까지 증가하였다. SCOD의 경우에는 20.5 g COD/L에서 30.5-63.1 g COD/L까지 증가하였으며 이중 TCOD 대비 SCOD의 함량이 대조군에서는 55%인 반면에 설탕 첨가 이후에는 65-85%까지 상승하였다. 10 g/L의 설탕을 첨가한 돈 슬러리 내 생성된 유기산은 acetate(42%), propionate(42%), butyrate(16%)로 나타났으며 대조군과 큰 차이를 보이지 않았지만 20 g/L 이상에서는 lactate의 비중이 전체 유기산(COD 기준)의 42-72%

까지 증가하기 시작하였다. 기존의 연구 결과에서도 비슷한 결과를 찾을 수 있다. 포도당이나 구연산을 첨가한 슬러리 타입의 가축분뇨에서 검출된 주요 유기산으로는 acetate, propionate, lactate가 있으며 특히, 첨가량이 40 g/L 이상의 첨가 농도에서는 lactate가 주요 유기산으로 검출되었다^{16,17)}. 이와 같은 결과는 pH 결과와 상관성이 큰 것으로 생각된다. 돈 슬러리의 pH는 유기산 생성량이 증가함에 따라 감소하는데, 상대적으로 유기산 생성량이 적은 10 g/L에서는 pH가 6.0 이상이 유지되어 acetate와 propionate를 생성하는 박테리아가 주로 활동할 수 있으며 그 이상의 농도에서는 돈 슬러리의 pH가 6.0 이하로 감소하여 pH가 낮은 조건에서 활동할 수 있는 lactate 생성균의 활성도가 증가하여 lactate의 비중이 크게 증가한 것으로 판단된다²⁰⁾.

3.2. 메탄 배출 및 돈 슬러리 성상 변화

대조군과 산성화한 돈 슬러리를 35°C에서 41일 저장하는 동안 배출한 누적 메탄량은 Fig. 3에 나타냈으며 대조군과 10, 20 g/L에서는 메탄이 검출되었지만 30 g/L 이상에서는 검출되지 않았다. 대조군에서는 저장 초기부터 메탄이 지속적으로 배출되었으며 최종적으로 20.6±2.3 kg CO₂ eq./ton PS의 메탄이 배출되었다. 10, 20 g/L에서는 30일 동안 소량의 메

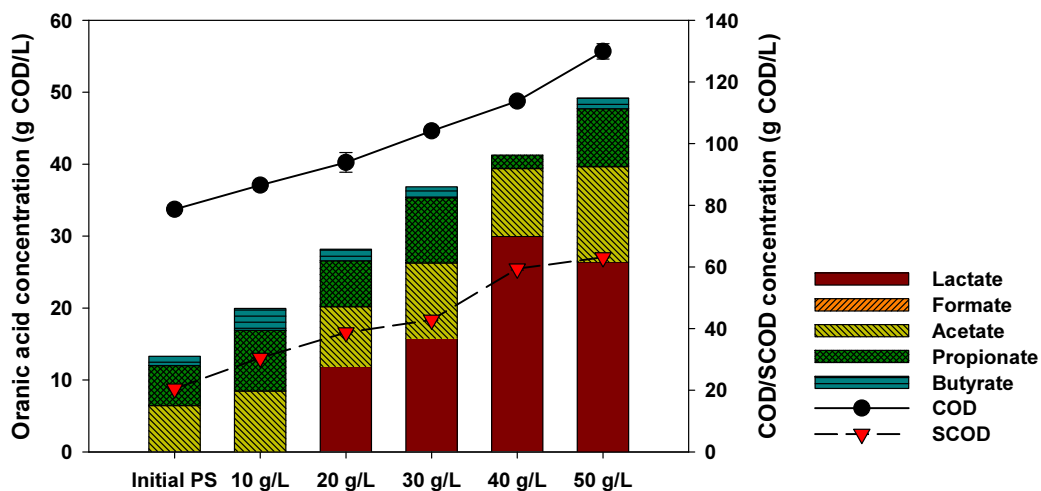


Fig. 2. TCOD, SCOD, and organic acids concentration of pig slurry after organic acid fermentation with different sugar additions for 4 d.

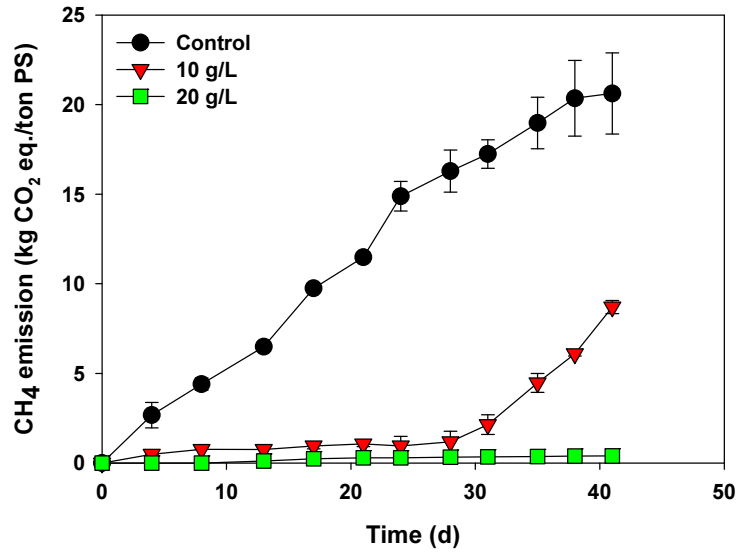


Fig. 3. Cumulative CH₄ emissions during storage of acidified pig slurry at different sugar concentration for 41 d (no CH₄ emissions at 30, 40, 50 g sugar/L).

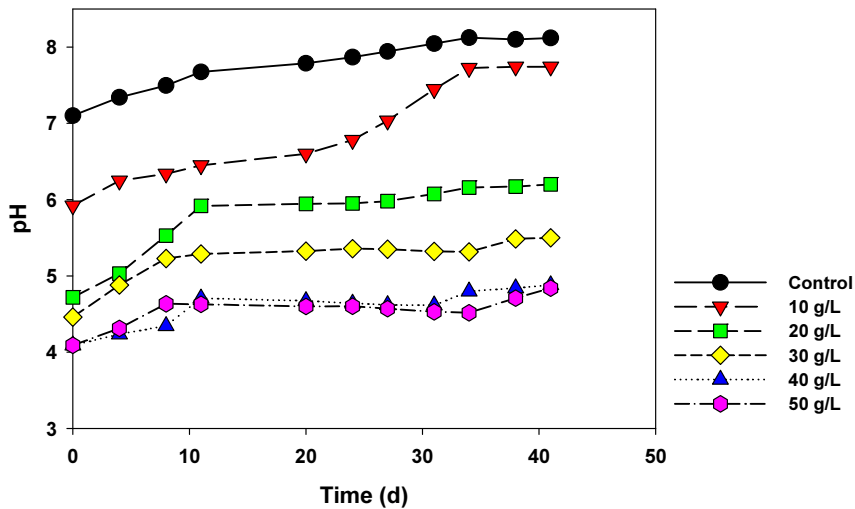


Fig. 4. Evolution of pH across time for acidified pig slurry with different sugar concentrations.

탄이 검출되었으며 그 이후에는 10 g/L에서는 메탄 배출량(8.7 ± 0.4 kg CO₂ eq./ton PS)이 급격히 증가하였지만 20 g/L에서는 메탄 배출량(0.4 ± 0.1 kg CO₂ eq./ton PS)이 미비하였다. 30 g/L 이상의 설탕 첨가량에서는 전체 저장기간 동안 메탄이 검출되지 않았으며 저장 초기에는 소량의 수소만 검출되었다 (data not shown). 대조군에서의 빠른 메탄 배출은 돈슬러리의 pH가 중성이었기 때문에 가능한 것으로 보이고 그 외의 조건은 유기산 축적으로 인한 돈슬

러리의 pH가 6 이하였으므로 배출이 되지 않을 것으로 판단된다(Fig. 4). 저장 기간이 길어질수록 돈슬러리의 pH는 점차적으로 증가하여 대조군 pH 8.1까지 상승하였고 10 g/L의 조건에서는 27일 이후부터 pH가 중성까지 높아지게 되어 메탄 배출이 시작된 것으로 보인다. 하지만 20, 30, 40, 50 g/L 조건에서는 메탄 배출에 부적합한 조건인 pH 6.2, 5.5, 4.9, 4.8으로 각각 유지가 되었으므로 메탄이 생성되지 않을 것으로 판단된다. 저장 기간이 길어질수록 pH

의 증가 현상은 기존의 문헌에서도 관찰되었다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 황산과 같은 무기산을 이용한 경우에도 동일한 현상이 관찰되지만 유기산 첨가를 통하여 가축분뇨 산성화를 한 경우보다 pH 증가 속도가 느리다는 차이가 있다. 황산을 돈 슬러리에 첨가하여 pH를 5.5까지 낮추면 15일 이후에는 6.4까지 상승하기도 하였으며 다른 문헌에서는 40일 저장 하면 pH 5.0에서 pH 6.9까지 증가하기도 하였다^{7,16)}. 하지만 포도당을 18 g/L 첨가한 가축분뇨는 초기에는 pH가 5.5까지 감소하였지만 약 10일 이후에는 pH 6.5, 약 15일 이후에는 pH 7까지 큰 폭으로 상승하였다²¹⁾. 또한, 사용한 산 첨가제의 종류와는 상관없이 저장 기간이 길어짐에 따라 돈 슬러리의 pH가 중성 조건에 가까워지면 메탄 배출이 관찰되었다.

각 조건별 저장 후 돈 슬러리의 성상 분석을 진행한 결과, Table 1에서 볼 수 있듯이 저장 후 돈 슬러리 내 유기물 함량은 감소하였다. 대조군의 경우 초기 돈 슬러리보다 VS 함량이 24% 감소하였으며 설당 첨가량이 10에서 50 g/L로 증가할수록 감소폭이 줄어드는 경향을 보였다(4-15%). COD 경우에는 설당 첨가는 돈 슬러리 내 COD 함량을 증가시키므로 10-50 g/L 조건에서는 산 발효 후 COD 값을 기준으로 제거율을 환산하였고 대조군은 초기 돈 슬러리의 값을 기준으로 환산하였다. 대조군의 COD 제거율은 27%으로 가장 높았으며 설당을 첨가할 경우 12-17%의 COD 제거율을 보였다. 메탄이 배출된 조건에 한해서 메탄전환율을 계산해보면 대조군에서는 손실된 COD의 약 9%가 메탄으로 전환되었으며 10 g/L는 8.5%, 20 g/L는 0.2%로 나타났다. 예를 들어, 대조군에서는 31 g COD/L(88.1-57.4)만큼의 유기물이 저장 중에 손실되었으며 1 L의 돈 슬러리에서 약 1.0 L의 메탄이 배출되었고 이는 2.9 g COD/L(1 g COD = 0.35 L CH₄)에 해당하므로 메탄으로의 COD 손실률은 약 9%에 해당한다. 그러므로 기존의 연구 결과와 유사하게 대부분의 유기물 손실은 저장조 내부로 공급된 공기 내 산소로 인해 이루어지는 호기성 분해로 인해 일어난 다는 것을 알 수가 있었다²²⁾.

4. 결론

설당을 이용한 산성화 방법이 돈 슬러리로부터 메탄 배출에 미치는 영향에 관한 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 돈 슬러리에 설당을 첨가 후 중온에서 산성화를 진행한 결과, 설당 첨가량이 증가할수록 돈 슬러리의 pH 감소폭이 전반적으로 증가하는 경향을 보였으며 10 g/L에서는 pH 5.8-5.9, 20 g/L 이상의 조건에서는 pH 4.1-4.7으로 크게 감소하였다. 산성화한 돈 슬러리 내 유기산은 주로 lactate, acetate, propionate으로 구성되어 있으며 20 g/L 이상의 설당 첨가 조건에서는 유기산 축적으로 인해 pH 5 이하로 감소하면서 lactate의 함량이 크게 증가하였다.
2. 돈 슬러리를 35°C에서 41일 저장하는 동안 20.6±2.3 kg CO₂ eq./ton PS의 메탄이 배출되었다. 산성화한 돈 슬러리에서는 약 30일의 저장 기간까지는 낮은 pH로 인해 모든 설당 첨가조건에서는 메탄이 소량 검출되거나 불검출 되었으나 설당 첨가량 10 g/L에서는 30일 이후부터 돈 슬러리의 pH 상승으로 인해 메탄이 배출되었다.
3. 돈 슬러리가 41일 저장되는 동안 VS 및 COD 제거율은 각각 24%, 27%로 나타났다. 이에 반해 설당을 이용한 산성화를 거친 돈 슬러리의 유기물 제거율은 VS는 15-4%, COD는 12-17%까지 크게 감소하였다. 제거된 COD 중 9% 이하만이 메탄으로 전환되었으므로 돈 슬러리의 저장 중 주요 유기물 손실은 호기성 분해에 의해서 일어난 것으로 판단된다.
4. 이러한 결과들을 미루어 보아, 설당을 이용한 돈 슬러리의 산성화는 pH를 급격히 낮춤으로써 돈 슬러리로부터 메탄 배출을 억제할 수 있으며 저장하는 동안 발생하는 돈 슬러리 내 유기물 손실을 줄일 수 있는 것으로 판단된다. 하지만, 충분한 양의 설당을 첨가하지 않고 돈 슬러리를 저장하거나 저장조에 장기간 저장하면 메탄 배출이 시작하므로 이를 보완할 수 있는 연구가 필요한 것으로 보인다.

사 사

본 연구는 환경부 글로벌 탑 환경기술개발사업 중 Non-CO₂ 온실가스 저감기술개발 사업단(2017002410003)에서 지원받았습니다.

References

- Kim, M., Yang, S.-H., Oh, Y. K. and Pack, K.-H., "Estimation of Greenhouse Gas Emissions from Korean Livestock During the Period 1990~2013", *Journal of Climate Change Research*, 7(4), pp. 383~390. (2016).
- Park, W.-K., Kim, G.-Y., Lee, S.-I. and Lee, S.-H., "Investigating multi-attributes for GHGs mitigation technology in agricultural sectors : Applying the analytic hierarchy process", *Korean Journal of Agricultural Management and Policy*, 42(3), pp. 616~629. (2015).
- Park, W.-K., Jun, H.-B., Park, N.-B. and Hong, S.-G., "Solubilization characteristic of piggery slurry by different storage type and temperature conditions", *Korean J. Environ. Agric.*, 29, pp. 348-353. (2010).
- Ogejo, J. A., "Poultry and livestock manure storage: Management and safety", VCE publication., 442, pp. 1-6. (2016).
- IPCC., *Climate change 2013 : The physical science basis*. (2013).
- Amon, B., Amon, T., Boxberger, J. and Alt, C., "Emissions of NH₃, N₂O and CH₄ from dairy cows housed in a farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading)", *Nutr. Cycl. Agroecosys.*, 60(103), pp. 103~113. (2001).
- Shin, S. R., Im, S., Mostafa, A., Lee, M. K., Yun, Y. M., Oh, S. E. and Kim, D. H., "Effects of pig slurry acidification on methane emissions during storage and subsequent biogas production", *Water Res.*, 152(1), pp. 234~240. (2019).
- Eriksen, J., Sorensen, P. and Elsgaard, L., "The fate of sulfate in acidified pig slurry during storage and following application to cropped soil", *J. Environ. Qual.*, 37(1), pp. 280~286. (2008).
- Holly, M. A., Larson, R. A., Powell, J. M., Ruark, M. D., and Aguirre-Villegas, H., "Greenhouse gas and ammonia emissions from digested and separated dairy manure during storage and after land application", *Agric. Ecosyst. Environ.*, 239(15), pp. 410~419. (2017).
- Kai, P., Pedersen, P., Jensen, J. E., Hansen, M. N. and Sommer, S. G., "A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions.", *Eur. J. Agron.*, 28(2), pp. 148~154. (2008).
- Lay, J. J., Li, Y. Y. and Noike, T., "Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion", *Water Res.*, 31(6), pp. 1518~1524. (1997).
- Berg, W., Türk, M. and Hellebrand, H. J., "Effects of Acidifying Liquid Cattle Manure with Nitric or Lactic Acid on Gaseous Emissions", *Workshop on Agricultural Air Quality*, pp. 492~498. (2006).
- Petersen, S. O., Andersen, A. J. and Eriksen, J., "Effect of cattle slurry acidification on ammonia and methane evolution during storage", *J. Environ. Qual.*, 41(1), pp. 88~94. (2012).
- Dai, X. R. and Blanes-Vidal, V., "Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration", *J. Environ. Manage.*, 115, pp. 147~154. (2013).
- Regueiro, I., Coutinho, J. and Fangueiro, D., "Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: impact on slurry composition and ammonia emissions during storage", *J. Clean. Prod.* 131, pp. 296~307. (2016).
- Clemens, J., Bergmann, S. and Vandre, T., "Reduced ammonia emissions from slurry after self-acidification with organic supplements", *Environ. Technol.*, 23(4), pp. 429~435. (2002).

17. Piveteau, S., Picard, S., Dabert, P. and Daumer, M.-L., "Dissolution of particulate phosphorus in pig slurry through biological acidification: A critical step for maximum phosphorus recovery as struvite", *Water Res.*, 124(1), pp. 693~701. (2017).
18. APHA(American Public Health Association), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th ed., Washington DC, USA. (1989).
19. Fanguero, D., Hjorth, M. and Gioelli, F., "Acidification of animal slurry- a review", *J. Environ. Manage.*, 149(1), pp. 46~56. (2015).
20. Moon, C., Jang, S., Yun, Y.-M., Lee, M.-K., Kim, D.-H., Kang, W.-S., Kwak, S.-S. and Kim, M.-S., "Effect of the accuracy of pH control on hydrogen fermentation", *Bioresource Technol.*, 179, pp. 595~601. (2015).
21. Habtewold, J., Gordon, R., Sokolov, V., VanderZaag, A., Wagner-Riddle, C. and Dunfield, K., "Reduction in Methane Emissions From Acidified Dairy Slurry Is Related to Inhibition of Methanosarcina Species", *Front Microbiol.*, 21, 2806. (2018).
22. Baral, K. R., Jégo, G., Amon, B., Bol, R., Chantigny, M. H., Olesen, J. E. and Petersen, S.O., "Greenhouse gas emissions during storage of manure and digestates: Key role of methane for prediction and mitigation", *Agr. Syst.*, 166, pp. 26~35. (2018).