최종보고서

이산화염소 악취저감 효과 검증 연구

2019. 07.

건국대학교

이 상 락

제출문

(사)대한한돈협회 귀하

본 보고서를 한돈자조금 조사연구사업 내

이산화염소 악취저감 효과 검증 연구 용역의

최종보고서로 제출합니다.

2019.07

건국대학교 이상락

목 차

1. 연구 개요 ····· 1
1.1. 연구개발의 배경 및 연구 개발의 필요성 ····· 1
2. 이산화염소 악취저감효과 검증 목표 및 평가 ····· 1
2.1. 검증목표 ····· 1
2.2. 평가지표 ····· 2
2.3. 추진일정 ····· 2
3. 이산화염소 악취저감 효과 검증 ····· 3
3.1. 농장 내 이산화염소 적용 방식에 따른 악취저감 효과 ····· 3
3.1.1. 돈사 내 안개분무시설을 활용한 물 및 이산화염소수 악취저감 효과 검증 ····· 3
3.1.2. 부지경계와 액비저장조의 안개분무시설을 활용한 이산화염소수 악취저감 효과 검증 ····· 15
3.1.2. 이산화염소 가스 악취저감 효과 검증 ····· 18
3.2. 악취저감 효과 지속력 평가 ····· 24
4. 경제성 및 안전성 평가 ····· 27
4.1. 이산화염소 적용 적정 농도 및 안전성 문헌 조사 ····· 27
4.1.1. 이산화염소의 특성 및 효과 ····· 27
4.1.2. 이산화염소의 안전성 문헌 조사 ····· 28
4.1.3. 이산화염소 적용 적정 농도 ····· 32
4.2. 이산화염소 적용방식에 따른 경제성 평가 ····· 34
4.2.1. 이산화염소 안개분무 시설 ····· 34
4.2.2. 이산화염소 가스 시설 ····· 35
4.2.3. 경제성 평가 ····· 36
5. 종합결과 ····· 37
참고문헌 ····· 39

Apendix 40

1. 연구 개요

1.1. 연구개발의 배경 및 연구 개발의 필요성

○ 매년 축산 냄새로 인한 악취 민원이 지속적으로 증가하고 있는 추세임.

○ 2005년 제정된 악취 방지법을 기준으로 축산시설이 악취배출시설로 지정되고 축산냄새 문제가 한돈 사업의 지속적인 영위에 걸림돌이 되고 있음.

○ 이에 한돈협회에서는 다양한 냄새저감 관련 사업을 진행하고 있으며, 국민과 생산자 모두가 만족할 수 있는 냄새 저감 대책 마련을 위해 노력하고 있음.

○ 축산 냄새 저감을 위해 현장에 적용되고 있는 기술은 크게 화학적, 물리적 및 미생물에 의한 방법이 있으며 오존, 미생물제제, 바이오필터 및 이산화염소 등의 방법이 사용되고 있음.

○ 그 중 화학적 처리방법인 이산화염소의 축산냄새 저감 효과가 매우 뛰어난 것으로 알려져 있어 많은 농가에서 사용을 고려하고 있는 상태임.

○ 그러나 현재 국내에서 판매중인 이산화염소 관련 제품에 대한 객관적인 검증이 부족하며, 냄새 저감 제품의 사용은 농가에 추가적인 비용이 발생하기 때문에 적확한 효과와 비용 계산(경제성평가)에 대한 정보가 필요함.

○ 본 이산화염소 악취저감 효과 검증 연구는 악취저감 효과와 더불어 이산화염소 사용에 따른 비용 산정에 기초 연구로서 의미가 클 것으로 생각됨.

2. 이산화염소 악취저감 효과 검증 목표 및 평가

2.1. 검증 목표

○ 본 과제는 양돈 농장에서 이산화염소의 악취저감 효과를 검증하고 이에 대한 안전성과 경제성을 평가하는 것을 목표로 함.

2.2. 평가지표

평가지표				
주요 성능지표	단위	평가목표	가중치 (%)	측정기관
1. 탈취효율	ppm	분무량 및 위치 우사 면적에 따른 탈취효율 측정	40	악취분석기관
2. 내구성	ppm	장기간 장비 가동시 내구도 평가	30	자체평가
3. 지속력	ppm, 시간	시간에 따른 악취물질 농도 평가	30	악취분석기관

< 시료 정의 및 측정방법 >			
주요 측정항목	시료정의	측정시료 수 (n≥5개)	측정방법(규격, 환경, 결과치 계산 등)
복합악취	*공기중악취물질*	*5개이상*	*악취공정시험기준 & 연속식 측정기*
암모니아	*공기중악취물질*	*5개이상*	*악취공정시험기준 & 연속식 측정기*
황화수소	*공기중악취물질*	*5개이상*	*악취공정시험기준 & 연속식 측정기*
※ 시료수 5개 미만(n<5개) 지표 사유 ○ 해당없음			

2.3. 추진 일정

연구내용	연구 책임자	추진 일정												연구개발비 (천원)	가중치
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
이산화염소 악취저감효과 측정														4,500	
사업진도(%)					30	30	30	10							100
연구개발비(천원)															

- 현장실험 (4 ~ 6월)
- 센서 모니터링 결과와 암모니아 측정값 통계적 비교 및 모델링 (6월)
- 보고서 작성 및 제출 (7월 중)

3. 이산화염소 악취저감 효과 검증

3.1. 농장 내 이산화염소 적용 방식에 따른 악취저감 효과

3.1.1. 돈사 내 안개분무시설을 활용한 물 및 이산화염소수 악취저감 효과 검증

○ 실험장소

- 농장명: 유원농장
- 주소: 이천시 호법면 단천리 575

그림. 유원농장 항공사진

○ 돈사환경조건

표. 돈사환경조건

환경 조건 항목	조건
돈사형태	무창돈사
돼지사양단계	육성자돈
돼지두수	386두
돈사크기 (W × D × H)	35 × 10 × 2.5 m

○ 적용위치

- 돈사 내 중앙지점 중심으로 안개분무시설을 돈사 시작부터 끝까지 설치하여 양쪽으로 안개를 분무하는 형태로 설치하였음.
- 안개분무시설의 노즐은 전체적으로 압력이 고루고루 분포될 수 있는 노즐을 설치하여 실험에 이용하였음.

그림. 안개분무 시설 설치 위치

○ 안개분무시설 분사조건

- 분사노즐: 70개
- 노즐간격: 2미터
- 이산화염소 분사 농도: 노즐당 약 10ppm
- 액상분무량: 70ml/분/노즐 (시간당 4리터 분사)
- 분사시간: 30초 / 시간

그림. 안개분무장치 및 이산화염소수

○ 안개분무시설을 활용한 물 및 이산화염소 악취저감 효과 검증 방법

□ 처리구: 물, 이산화염소

□ 측정항목 및 방법

- 복합악취: 휴대용 냄새 디지털 측정기(SKY2000-M4, Locus Airtech, Suwon, South Korea)를 활용하여 측정.
- 지정악취(암모니아 및 황화수소): 검지관(NH_3 180 and H_2S 4LB, Gastec, Seoul) 및 휴대용 냄새 디지털 측정기(SKY2000-M4, Locus Airtech, Suwon, South Korea)를 활용하여 측정.

그림. 휴대용 냄새 디지털 측정기(SKY2000-4M, 좌)와 악취검지관(우)

□ 측정위치

- 돈사 내 정중앙 지점과 중심으로 좌우 총 3곳을 지정하여 악취를 측정.
- 균일한 높이에서 악취를 측정하기 위하여 높이가 같은 기둥을 활용하여 각 지점의 악취를 측정함.

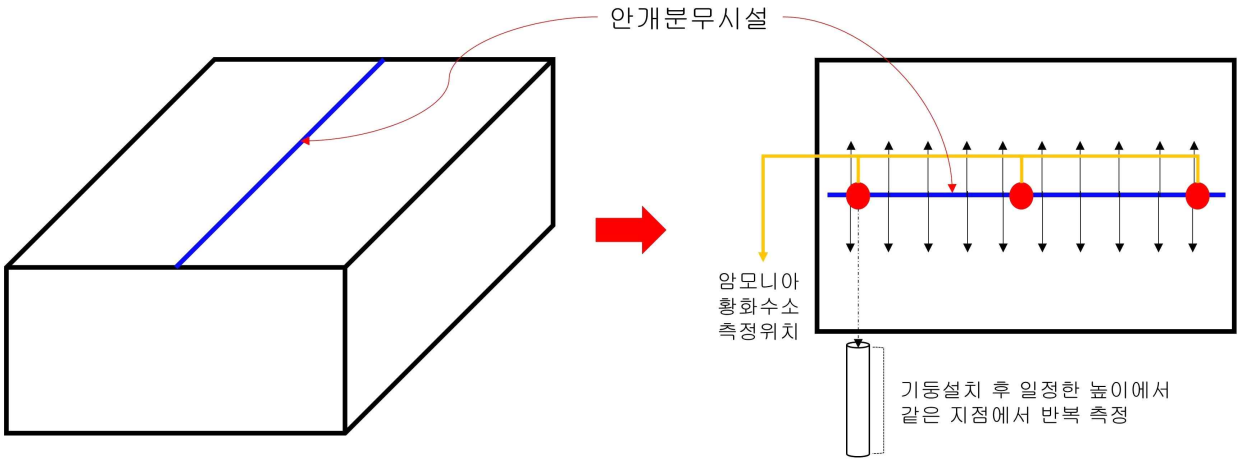

그림. 돈사 내 악취 측정 위치

○ 검증결과

□ 물 안개분무시 악취저감 효과

- 검지관을 활용한 암모니아 측정 결과에서 물 분무의 효과는 나타나지 않았으나, 센서를 활용한 암모니아 농도 측정시에는 약 30%가량의 유의적인 악취저감 효과를 나타냄 ($P<0.05$).
- 기온이 점차 상승하고 그에 따른 돈사 내 환기량이 증가하자 측정 시간에 따른 암모니아 농도는 점차 감소함($P<0.05$).

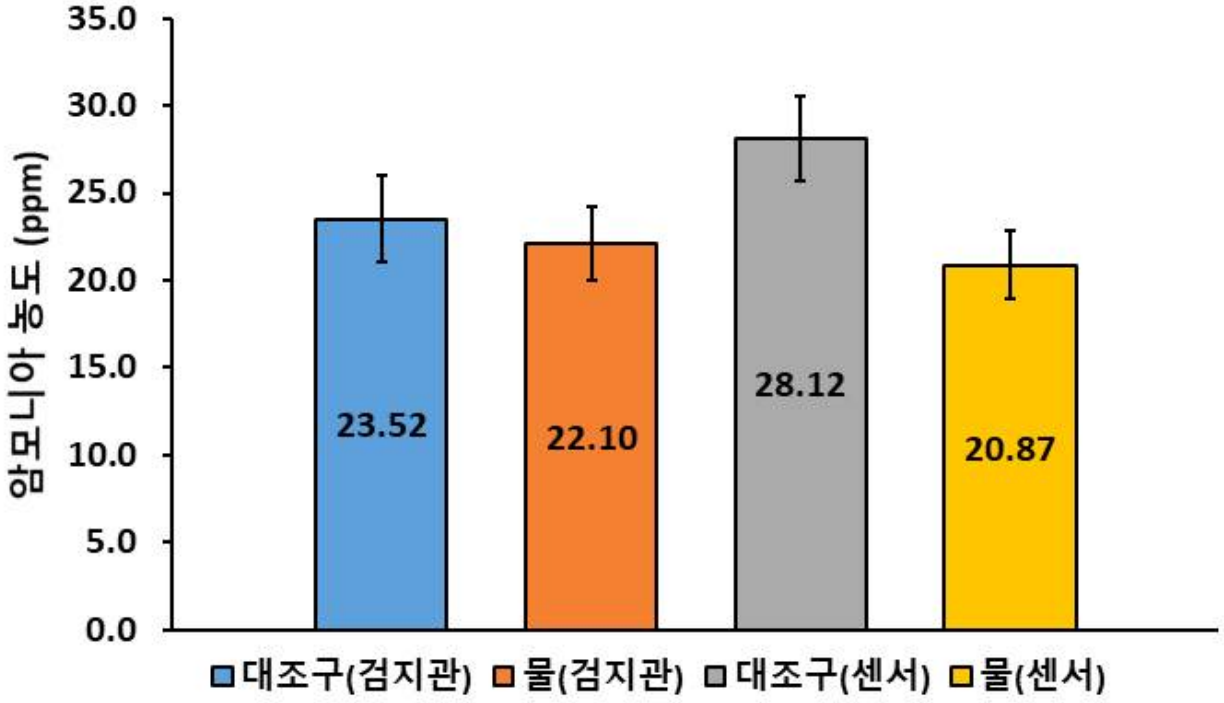

그림. 돈사 내 물 안개분무에 따른 암모니아 농도의 변화

- 물 분무에 따른 복합악취 농도는 유의적인 차이를 나타내지 않았음. 측정 도중 농장직원이 바닥 물청소를 진행한 경우가 있었는데, 이때 복합악취 농도가 일시적으로 상승하였음. 돈사 내 슬러리의 교반작용으로 인한 것으로 생각됨.

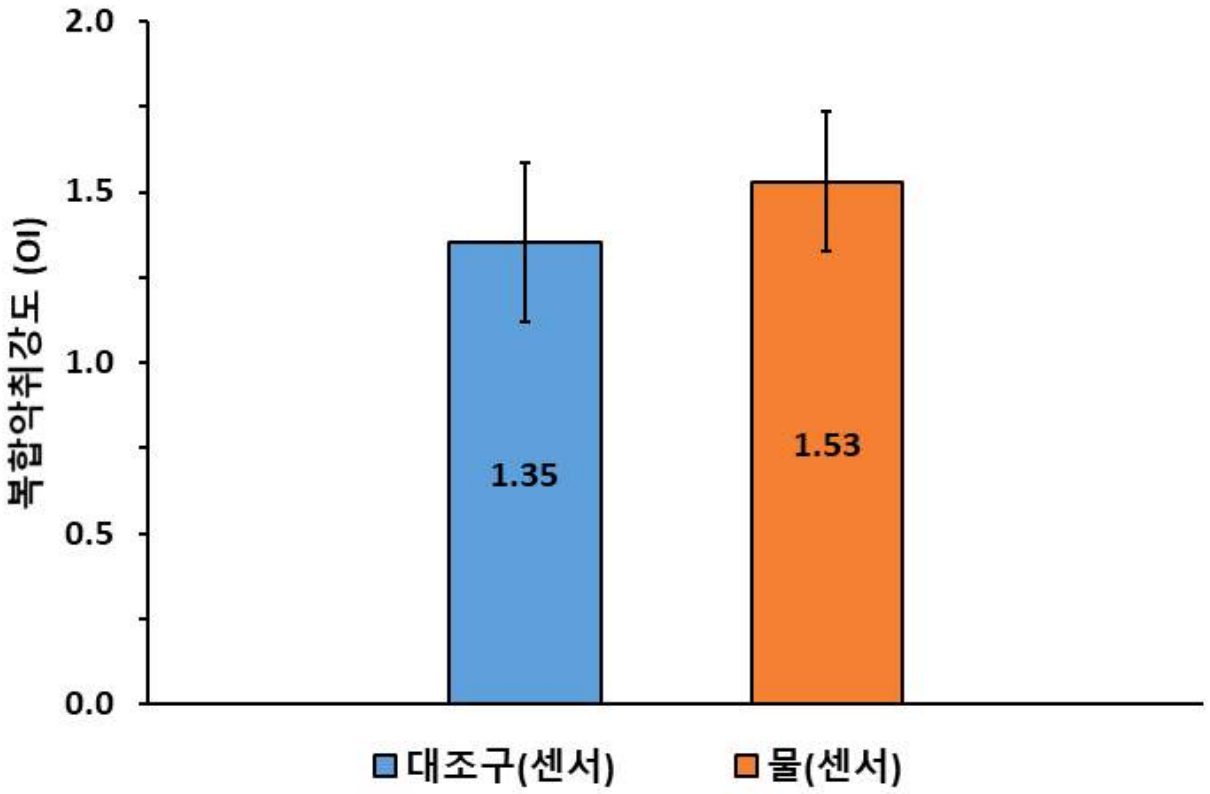

그림. 돈사 내 물 안개분무에 따른 복합악취 농도의 변화

- 물 분무로 인하여 습도가 매우 가파르게 변화할 것으로 예상하였으나 본 실험에서 안개분무(시간당 4L)로 인한 습도 변화는 크지 않았음. 하지만, 안개분무의 양이 증가한다면 습도에 영향을 미칠 것으로 보임.

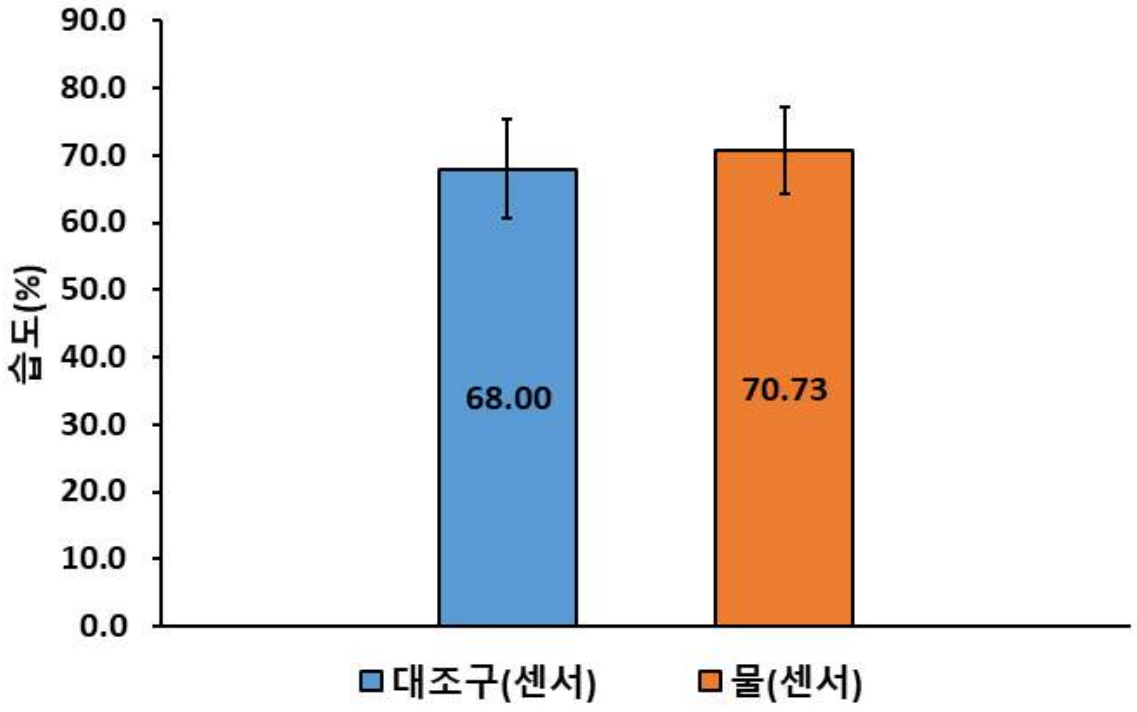

그림. 돈사 내 물 안개분무에 따른 습도의 변화

□ 이산화염소수 안개분무시 악취저감 효과

- 검지관 및 휴대용 악취 측정기를 활용한 암모니아 측정 결과에서 이산화염소수 분무시 암모니아 저감 효과가 뚜렷하게 나타냄 ($P<0.05$).

- 돈사 내 이산화염소수를 분무하자 대략 17.5~31.3%의 악취저감 효과가 나타남.

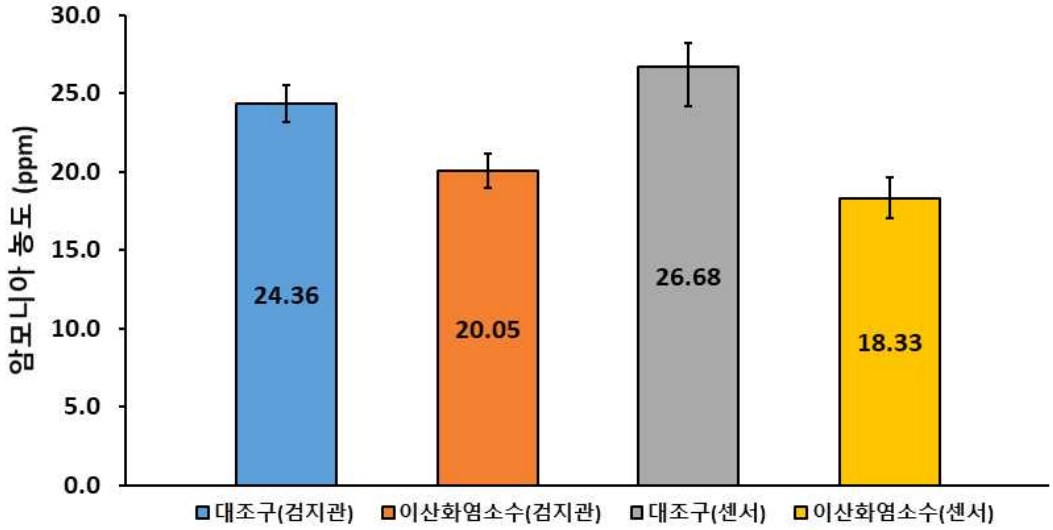

그림. 돈사 내 이산화염소수 안개분무에 따른 암모니아 농도의 변화

- 검지관 및 휴대용 악취 측정기를 활용한 복합악취 측정 결과에서 이산화염소수 분무시 저감 효과가 뚜렷하게 나타남 ($P<0.05$).
- 본 검증에서 이산화염소수 분무시 대략 30%의 복합악취 저감 효과가 나타남.

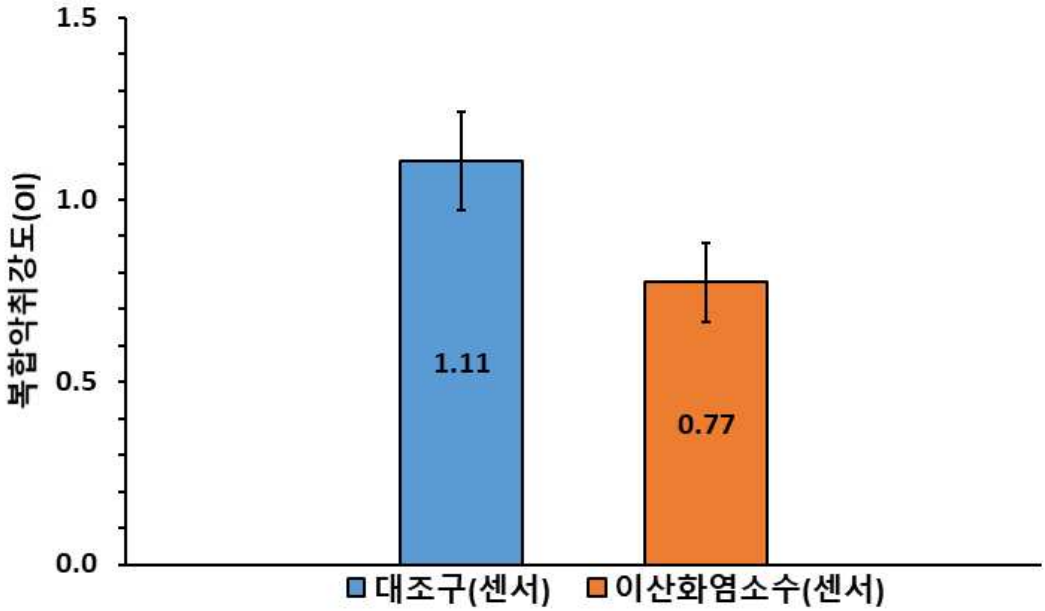

그림. 돈사 내 물 안개분무에 따른 복합악취 농도의 변화

- 본 검증에서도 물 분무시와 마찬가지로 안개분무(시간당 4L)로 인한 습도의 변화는 미미한 것으로 보임. 하지만, 안개분무의 양이 증가한다면 습도에 영향을 미칠 것으로 생각됨.

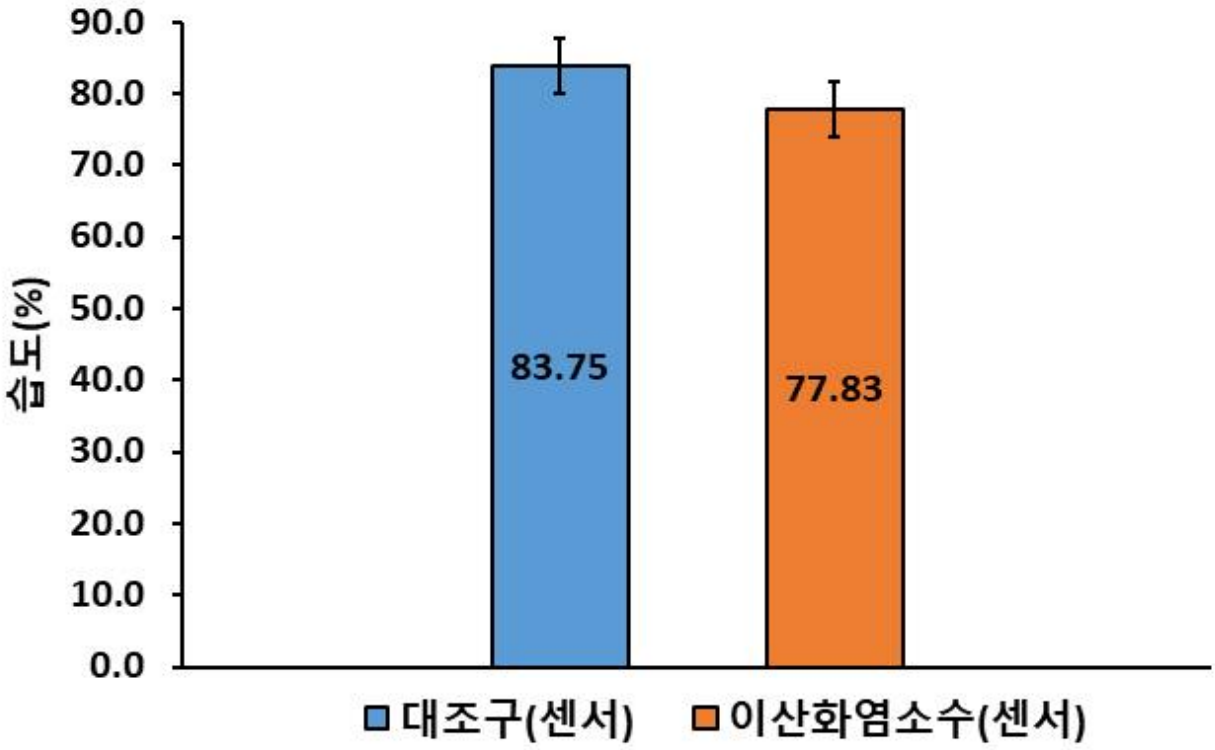

그림. 돈사 내 이산화염소수 안개분무에 따른 습도의 변화

□ 물 및 이산화염소수 안개분무시 악취저감 효과 교차 검증

- 본 이산화염소 악취저감 효과 검증에서 암모니아의 농도는 물 분무시 눈에 띄게 감소하는 것으로 나타났으며($P<0.05$), 이산화염소수 안개분무는 암모니아 저감에 거의 영향을 미치지 않음.

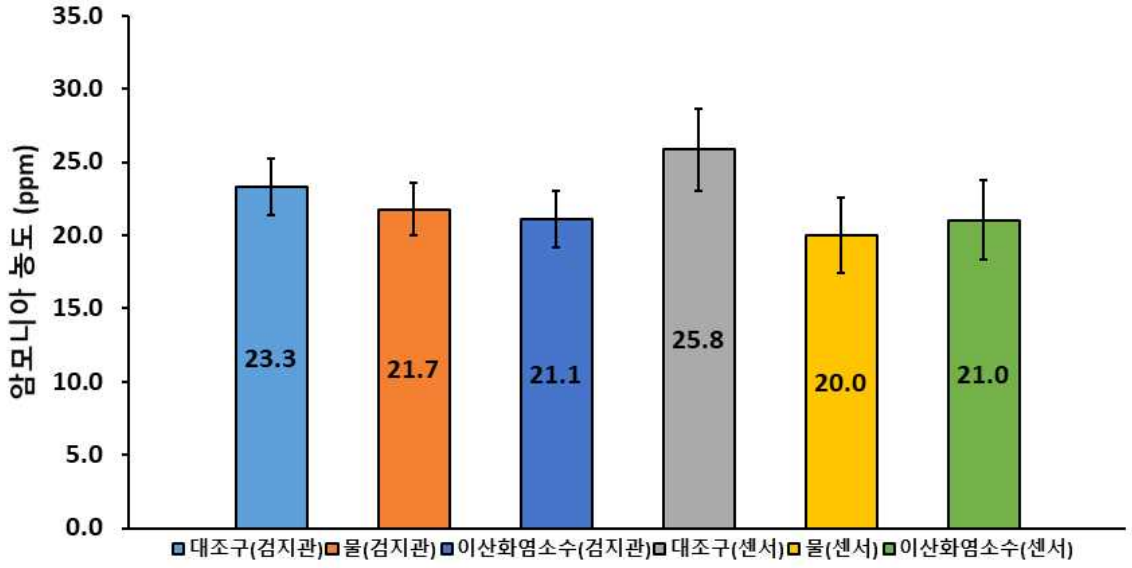

그림. 돈사 내 물 및 이산화염소수 안개분무에 따른 암모니아 농도의 변화

- 하지만, 물 분무는 슬러리 내의 악취 물질을 교반하여 숨어있는 악취물질이 공기 중으로 드러나게 하는 것으로 판단되며, 이산화염소수 안개분무는 복합악취 저감에 유의적으로 뚜렷한 효과를 나타냄.

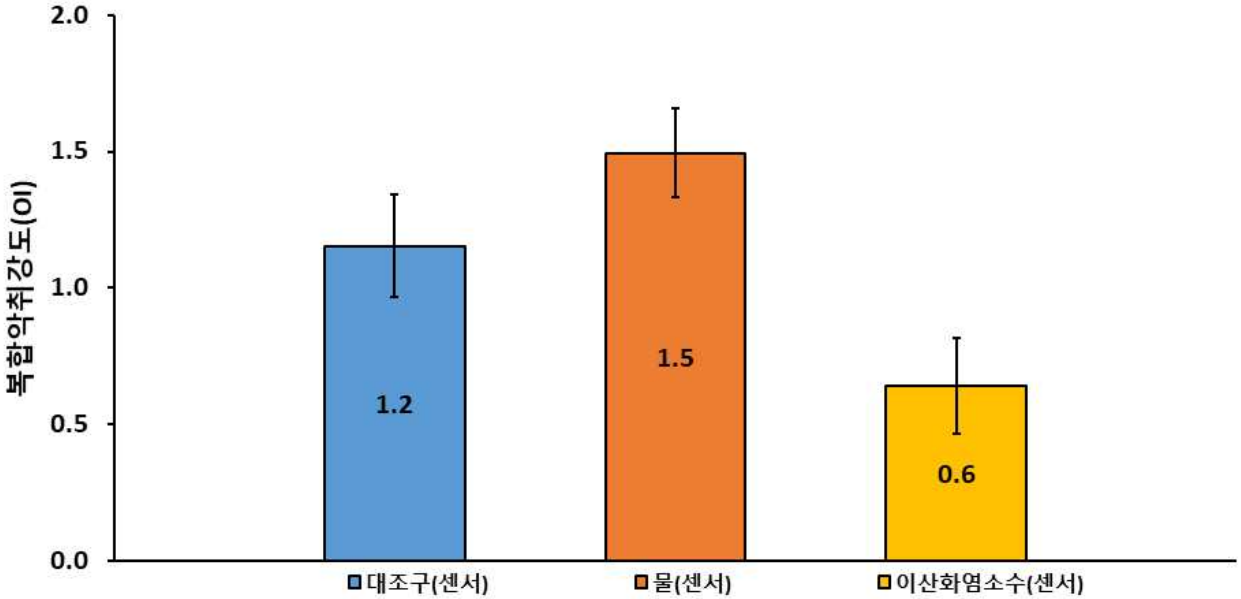

그림. 돈사 내 물 및 이산화염소수 안개분무에 따른 암모니아 농도의 변화

- 본 검증연구에서 분무한 물과 이산화염소수의 양(시간당 4L)은 돈사 내의 습도를 유의적으로 증가시키지는 않는 것으로 판단됨.

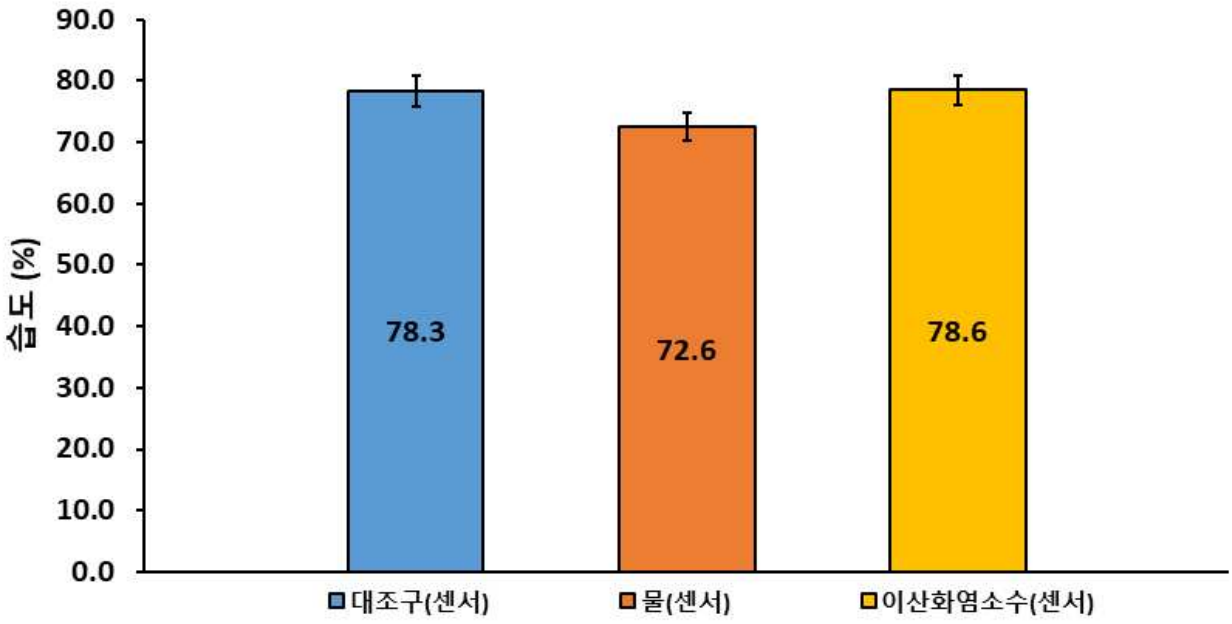

그림. 돈사 내 물 및 이산화염소수 안개분무에 따른 암모니아 농도의 변화

※ 본 이산화염소의 악취저감 효과 검증 연구에서 황화수소의 농도는 모든 실험 처리구에서 0 ppm으로 계측되어 표기하지 않았음.

※ 실제 농장에서 발생하는 황화수소의 양은 ppb 단위로 발생하며, 본 검증 과정에서 돈사 내 슬러리를 교반할 경우 특이적으로 약 0.5~1 ppm 가량의 황화수소가 발생하는 것으로 나타남.

3.1.2. 부지경계와 액비저장조의 안개분무시설을 활용한 이산화염소수 악취저감 효과 검증

○ 실험장소

- 농장명: 부흥양돈영농조합법인
- 주소: 경남 창녕군 장마면 장마고곡로 230-34번지

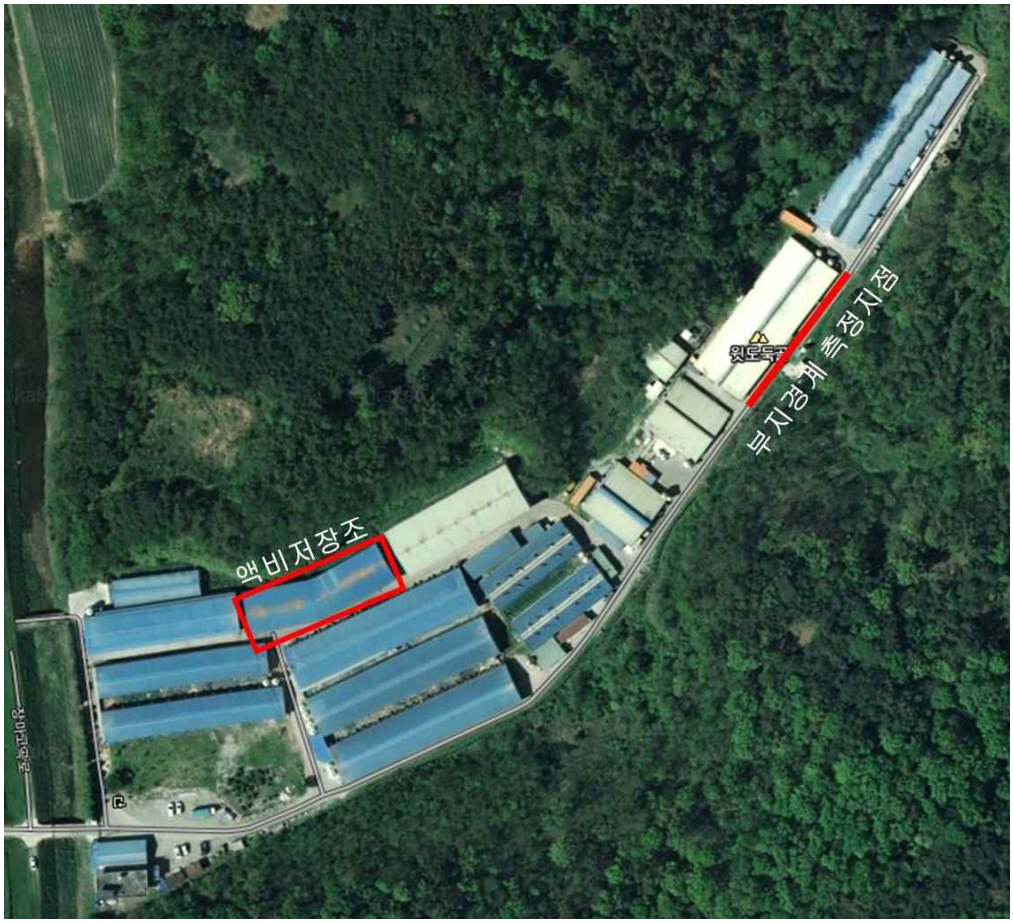

그림. 부흥양돈영농조합법인 항공사진

○ 적용위치

- 분만사 배기팬 5m 지점 부지 경계

그림. 부지경계 이산화염소 수 안개 분무 시설

- 액비저장조(폭기시설) 주변

그림. 부지경계 이산화염소 수 안개 분무 시설

○ **이산화염소 수 안개분무시설 분사조건**

- 노즐간격: 2~4미터
- 분무량: 미공개
- 분사시간: 10분분사/20분휴식

○ **이산화염소 수 분사 후 부지경계 및 액비저장조 복합악취측정 결과**

- 부지경계에서 이산화염소수 분사시 악취 저감효과가 확인됨.
- 그러나, 높은 농도의 악취발생원이 있을 경우 미미한 효과를 보임.

표. 부지경계 및 액비저장조 복합악취 측정결과

측정위치	가동 전	가동 후
부지경계	14배수	10배수
액비저장조	300배수	300배수*

*분뇨 냄새와 염소냄새 혼재

3.1.3. 이산화염소 가스 악취저감 효과 검증

○ 실험장소

- 농장명: 세리농장
- 주소: 경북 성주시 월향면 수죽길 42-12

그림. 세리농장 항공사진

○ 돈사환경조건

표. 돈사환경조건

환경 조건 항목	조건
돈사형태	개방돈사
돼지사양단계	출하직전 비육돈
돼지두수	250두
돈사크기 (W × D × H)	36 × 10 × 2.5 m

○ 적용위치

- 돈사 내 통로를 기점으로 하여 가스분무시설을 돈사 시작부터 끝까지 설치하여 한쪽 방향으로 가스를 분무하는 형태로 설치하였음.

그림. 가스분무 시설 설치 위치

○ 가스분무시설 분사조건

- 분사노즐: 12개
- 노즐간격: 3미터
- 이산화염소 농도: 노즐당 약 10~20ppm
- 분무량: 노즐당 1.6리터/분
- 분사시간: 3분/3분휴식(6분)

○ 가스분무시설을 활용한 이산화염소 가스 악취저감 효과 검증 방법

□ 처리구: 대조구 및 이산화염소 가스

□ 측정항목 및 방법

- 복합악취: 휴대용 냄새 디지털 측정기(SKY2000-M4, Locus Airtech, Suwon, South Korea)를 활용하여 측정.
- 지정악취(암모니아 및 황화수소): 검지관(NH_3 180 and H_2S 4LB, Gastec, Seoul) 및 휴대용 냄새 디지털 측정기(SKY2000-M4, Locus Airtech, Suwon, South Korea)를 활용하여 측정.

그림. 휴대용 냄새 디지털 측정기(SKY2000-4M, 좌)와 악취검지관(우)

□ 측정위치

- 돈사 내 정중앙 지점과 중심으로 좌우 총 3곳을 지정하여 악취를 측정.
- 균일한 높이에서 악취를 측정하기 위하여 높이가 같은 기둥을 활용하여 각 지점의 악취를 측정함.

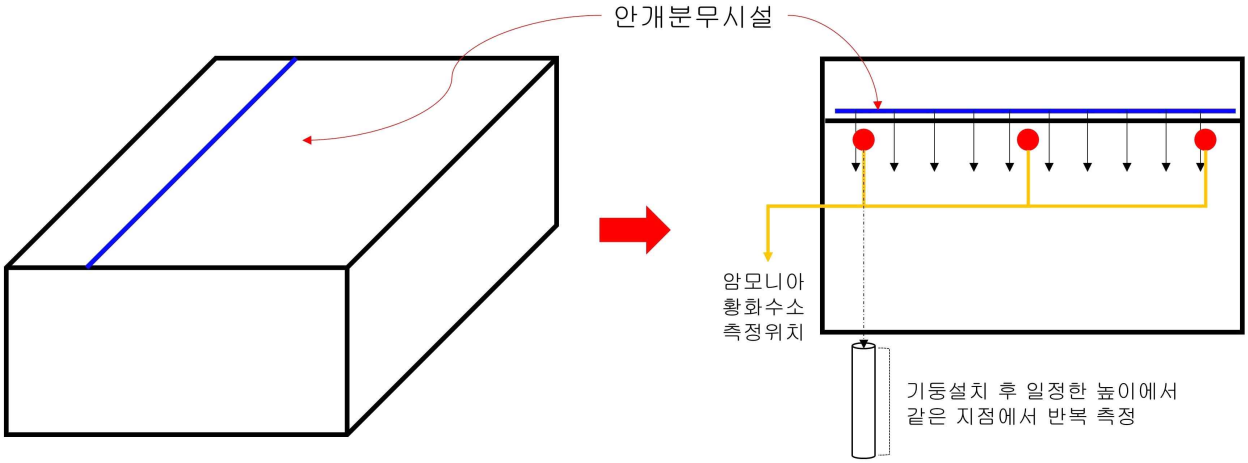

그림. 돈사 내 악취 측정 위치

○ 검증결과

- 검지관과 휴대용 악취측정 장치를 활용한 암모니아 농도 측정 결과에서 이산화염소 가스 분무시 유의적인 효과는 나타나지 않았음.
- 개방돈사에서 암모니아 농도를 측정하였기 때문에 무창돈사에서 측정한 암모니아의 농도보다 낮게 측정되는 결과를 얻음.

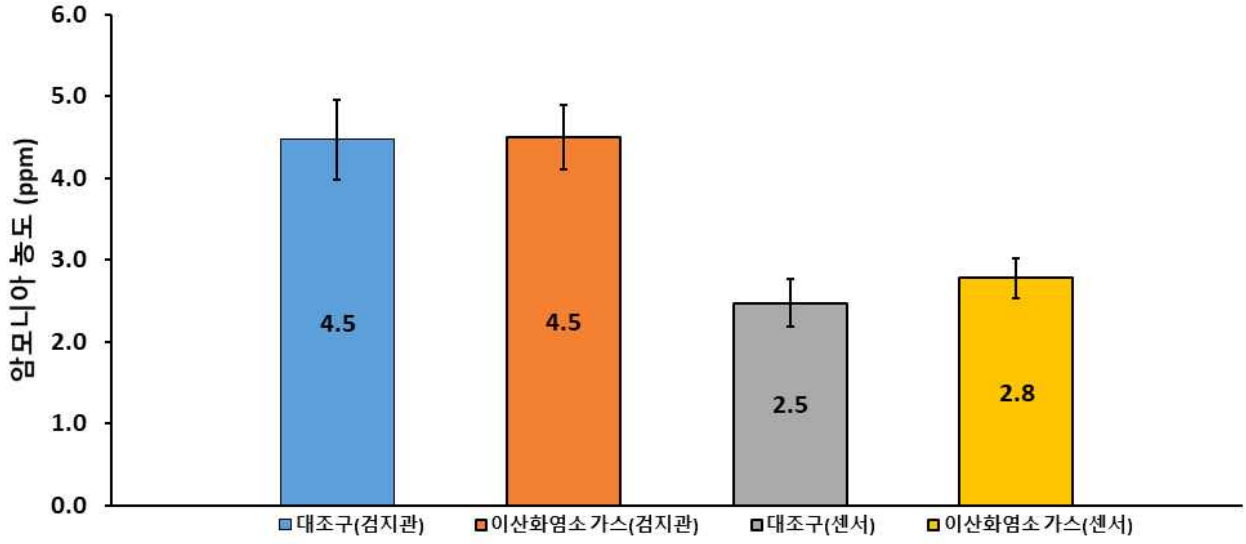

그림. 돈사 내 이산화염소 가스 분무에 따른 암모니아 농도의 변화

- 복합악취 농도는 이산화염소 가스 분무시에 대조구와 비교하여 유의적으로 낮게 나타났으며, 수치적으로 대략 25%가량의 저감 효과를 나타냄.
- 그러나, 악취저감에 대한 효과는 개방돈사에서 진행한 만큼 환기의 영향이 매우 크게 영향을 미친 것으로 보이며, 무창돈사에 비하여 약 1/5의 복합 악취 농도를 나타냄.

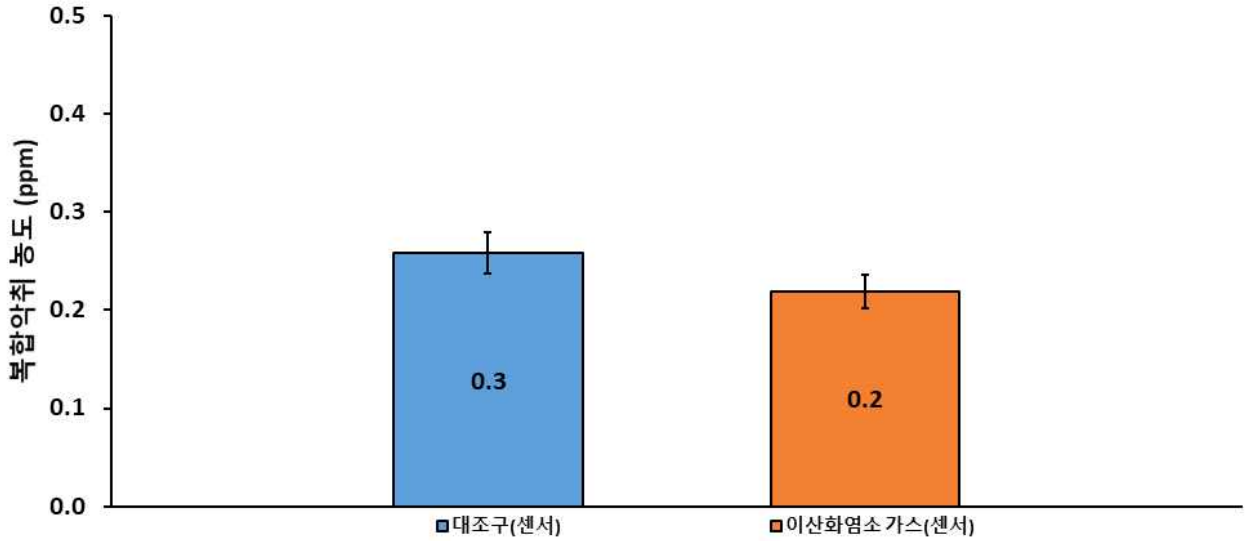

그림. 돈사 내 이산화염소 가스 분무에 따른 복합악취 농도의 변화

- 가스 분무시 수분이 포함되어 있지 않은 점과 개방돈사의 특성상 측정된 습도는 외부의 영향이 큰 것으로 보이며, 이산화염소 가스 분무시 습도가 증가한 것은 이산화염소의 영향으로 보기 어려움.

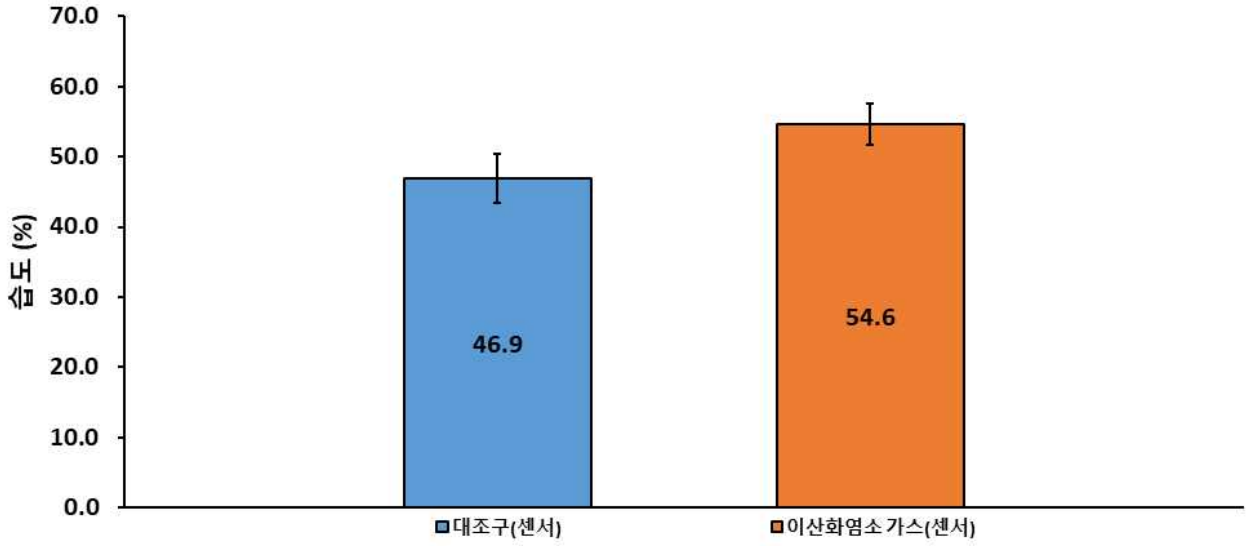

그림. 돈사 내 이산화염소 가스 분무에 따른 습도의 변화

3.2. 악취저감 효과 지속력 평가

○ 실험장소

- 농장명: 유원농장
- 주소: 이천시 호법면 단천리 575

그림. 유원농장 항공사진

○ 돈사환경조건 및 안개분무시설 - 악취저감평가와 동일한 조건에서 수행함.

○ 측정방법

- 이산화염소수 안개분무 일정에 맞춰 6월24일 및 25일 양일간 오전 8:00 ~ 11:00까지 1시간 간격으로 암모니아 및 복합악취 농도를 측정함.

○ 검증결과

- 2일간 이산화염소수의 분무에 따라 암모니아 농도는 분사 후 유의적으로 낮아지는 결과를 보였고, 검지관 측정시 이산화염소수 분무 후 다음날 초기 암모니아 농도의 유의적인 차이는 나타나지 않았음.
- 그러나, 센서 측정 결과 이산화염소수 분무 후 다음날 초기 암모니아의 농도가 유의적으로 낮게 나타남($P<0.05$).
- 이전 검증에서 암모니아의 농도 변화는 이산화염소 보다 물 분무의 영향으로 나타났기 때문에 본 결과에서 이산화염소 자체의 암모니아 저감에 대한 지속성을 판단하기는 어려움.

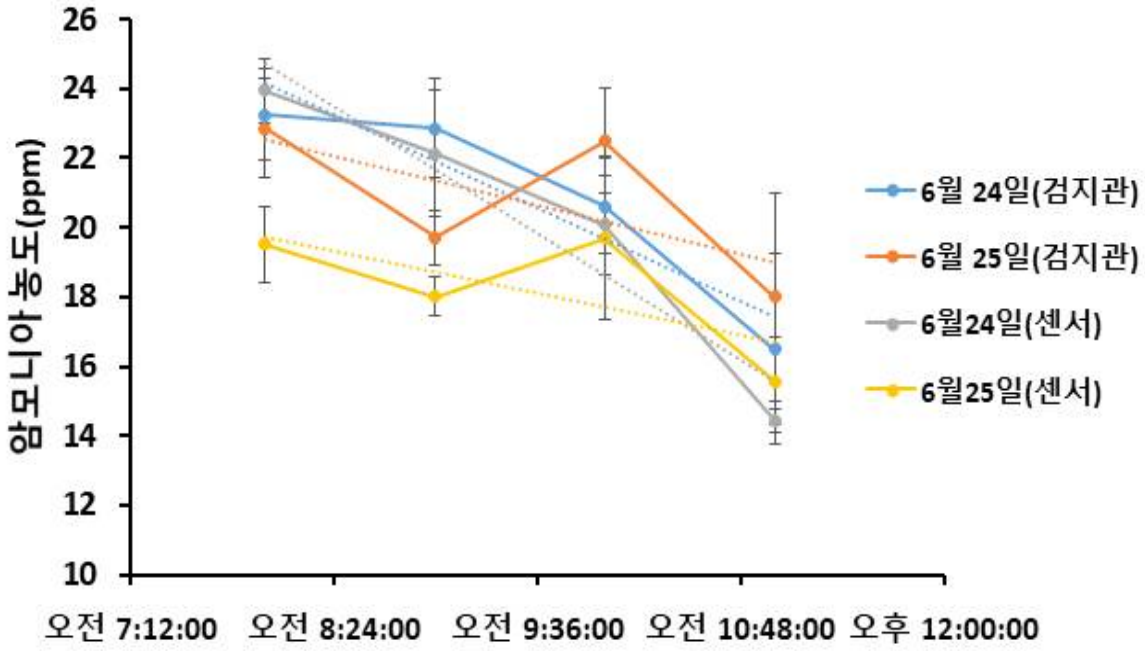

그림. 돈사 내 이산화염소수 분무시 시간에 따른 암모니아 농도의 변화

- 2일간 이산화염소수 분무에 따라 복합악취 농도는 분사 후 유의적으로 낮아지는 결과를 보였음.
- 그러나, 이산화염소수 분무 후 초기 복합악취의 농도가 다음날인 25일에 유의적으로 더 높게 나타남($P<0.05$).

- 이산화염소수 분사 후 악취저감 지속력은 본 연구에서 나타나지 않음.

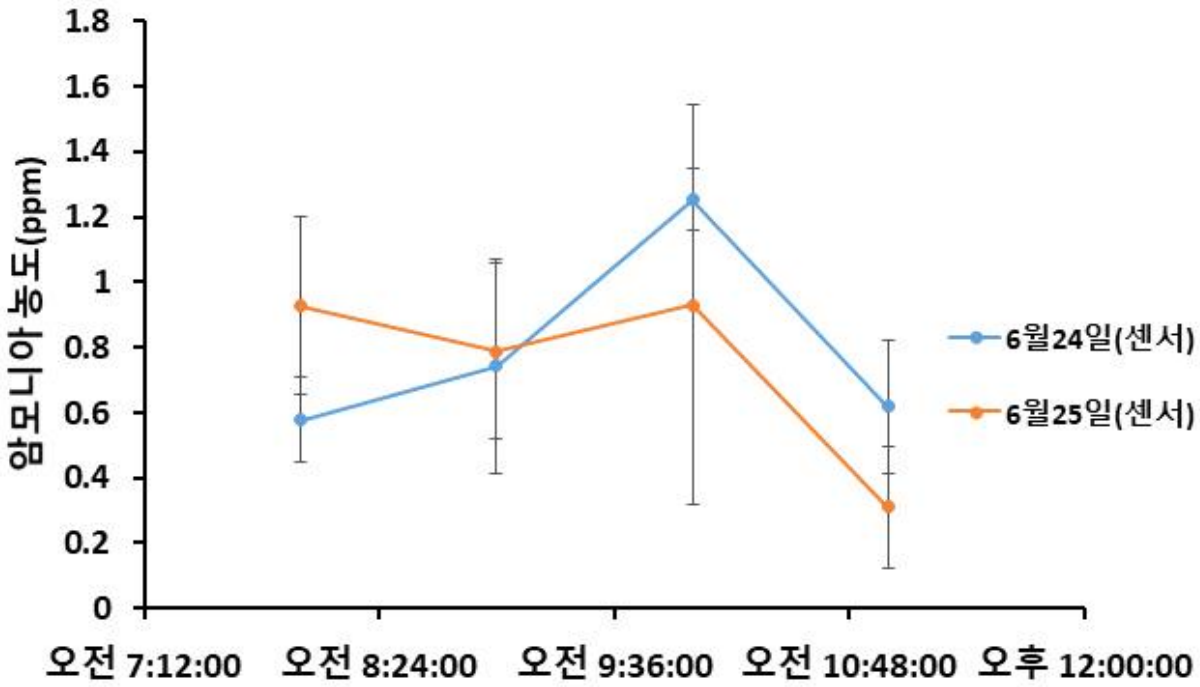

그림. 돈사 내 이산화염소수 분무시 시간에 따른 복합악취 농도의 변화

4. 경제성 및 안전성 평가

4.1. 이산화염소 적용 적정 농도 및 안전성 문헌 조사

4.1.1. 이산화염소의 특성 및 효과

○ 이산화염소는 염소와 산소로 이루어진 화합물이며, 분자식음 ClO_2임.

○ 이산화염소는 강 산화제로서 녹는점 -59℃, 끓는점 11.0℃로 종이펄프 표백, 물의 소독, 밀가루 표백 및 우지 표백 등 광범위하게 사용되는 물질임.

○ 순수 이산화염소 가스는 매우 불안정하여 열과 빛에 의해서 산소와 염소로 분해될 가능성이 매우 높아 현재 이산화염소수 형태로 주로 이용되고 있음.

○ 이산화염소수의 경우 10g/L 이상의 농도에서는 폭발성이 있으므로 보관 및 운반이 어려워 현장에서 제조하여 사용하는 것을 추천하며, 수용액상의 이산화염소는 매우 휘발성이 강하여 공기와 접촉시 빠르게 반응하는 특성을 보임 (Rosenblatt, 1978).

표. 이산화염소, 염소 및 차아염산나트륨 특징

이산화염소	• 복합악취 제거에 탁월하며, THMs, HAAs, HANs등의 소독 부산물이 거의 발생하지 않고 빛에 의해 쉽고 빠르게 분해되어 2차오염이 적음. • 산소계 살균소독제로 염소계(락스류)보다 산화력이 약 2.5배 강함. • 넓은 pH(2~10)범위에서 살균력 및 탈취력을 유지하여 pH변화에 따른 탈취효율 변동이 적음.
염소, 차아염산나트륨	• pH가 소독효과에 영향을 미침. (pH증가시 살균, 탈취력 감소) • 소독부산물 발생(THM등)

○ **이산화염소의 악취물질 결합 기전**

- 암모니아 : $2NH_3 + 2ClO_2 + H_2O \rightarrow NH_4ClO_2 + NHClO_3$
- 메르캅탄 : $CH_3SH + ClO_2 \rightarrow CH_3SO_3H$ (메탄설폰산)
- 황화수소 : $5H_2S + 8ClO_2 + 4H_2O \rightarrow 5H_2SO_4 + 8HCl$
- 황화메틸 : $(CH_3)_2S + ClO_2 \rightarrow (CH_3)_2SO$ (Dimethylsulfoxide 무독,무취)
- 이황화메틸 : $(CH_3)_2S_2 + ClO_2 \rightarrow (2CH_3)_2S_2O_2$ (무독 , 무취)
- 아민류 : $(CH_3)_3N + ClO_2 \rightarrow (CH_3)_3\ NHClO_2$- (아민염, 무독, 무취)
- 알데히드 : Aldehyde + ClO_2 → Carboxyl산으로 산화함
- 아세트알데히드 : Acetaldehyde $CH_3CHO + ClO_2 \rightarrow CH_3COOH$ (개미산 ,무독,무취,식용)

4.1.2. 이산화염소의 안전성 문헌 조사

○ 이산화염소는 알데하이드, 케톤, 케토산 또는 기타 문제를 일으킬만한 잔류물에 의한 유기물질의 산화와 관련된 문제가 거의 없는 것으로 밝혀짐 (Richardson et al., 1994).

○ 이산화염소는 염소에 비해서 스테인리스 스틸에 대한 산화가 덜하며, 대부분의 손상은 이산화염소의 제조공정 및 변형에 의한 염소 가스에 의해서 발생함 (Gordon and Rosenblatt, 2005). 특히, 자외선은 이산화염소를 염소와 산소로 빠르게 분리시키기 때문에 이용시 특히 주의해야 함.

○ 미국에서는 수돗물 소독을 위해 이산화염소를 50년간 장기적으로 이용해오고 있으며 수돗물 음용으로인한 이산화염소의 악영향은 보고된 바 없고 (White, 1998) 안전한 물질로 평가받고 있어 오존과 클로로아민 등을 대체해 나가고 있음 (Gordon and Rosenblatt, 2005).

○ 산화 스트레스에 민감한 개인에 대한 우려로 인해 식수에서는 이산화염소와 염소산염이 1.0 ppm 이하로 제한돼있으나, 인간 피험자에 대해 수행된 여러 연구에서 부정적인 효과는 관찰되지 않았음.

○ 이산화염소의 주요 산화부산물인 염소산염은 동물에게 먹일 때 혈액의 용혈성 스트레스가

나타난다고 보고되었으며, 그 농도는 50 ppm 가량으로 보고됨.

○ 이산화염소 가스는 불안정성으로 인해 사용하기 직전에 액상의 형태에서 가스로 전환되는 것이 올바르며 대부분의 문제는 액상 형태의 이산화염소수를 보관하는 동안에 발생하는 것으로 나타남 (Simpson, 2005).

○ 가금류에 0.05 및 0.1%의 이산화염소를 급여했을 때 생산성 감소 없이 사료섭취량이 감소하는 결과가 보고되었고, 장내 미생물 중 유산균, 바실러스 및 살모넬라에는 영향을 미치지 않고 효모와 곰팡이는 증가하고 대장균은 감소하는 결과를 보였음 (Ahmed et al., 2015). 또한, 장내에서 발생하는 황 함유 가스 발생량이 유의적으로 감소함.

Table 2. Effects of dietary chlorine dioxide (ClO_2) on the growth performance of broilers.[1]

	Chlorine dioxide (ClO_2)				
Performance parameter	0%	0.05%	0.1%	SEM	*P*-value
Body weight (g/bird)					
One-day-old	46.13	45.79	45.94	0.48	NS
D 21	973.06	916.88	954.38	26.92	NS
D 35	2045.00	1947.50	2019.38	34.79	NS
Average daily gain (ADG, g/bird)					
Starter (d 0 to 21)	44.14	41.48	43.26	1.27	NS
Finisher (d 21 to 35)	76.57	73.62	76.07	1.49	NS
Overall (d 0 to 35)	57.11	54.34	56.39	0.99	NS
Average daily feed intake (ADFI, g/bird)					
Starter (d 0 to 21)	63.52[a]	54.96[b]	57.61[b]	1.64	0.0219
Finisher (d 21 to 35)	151.37[a]	135.34[b]	138.23[b]	2.13	0.0023
Overall (d 0 to 35)	98.66[a]	87.11[b]	89.86[b]	1.46	0.002
FCR (feed/gain)					
Starter (d 0 to 21)	1.44[a]	1.33[b]	1.34[b]	0.03	0.0471
Finisher (d 21 to 35)	1.98[a]	1.84[b]	1.82[b]	0.03	0.0248
Overall (d 0 to 35)	1.73[a]	1.61[b]	1.59[b]	0.02	0.0073

[a,b]Values with different superscripts in the same row differ significantly ($P < 0.05$). Differences between treatment means were separated using a Student's *t* test.
[1]Each value represents the means of 5 replications with 8 birds/replication.

Table 3. Effects of dietary chlorine dioxide on ileal and cecal microbiology in broiler chickens.[1]

	Chlorine dioxide (ClO_2)				
Microorganisms (log cfu/g)	0%	0.05%	0.1%	SEM	*P*-value
Ileum					
Lactobacillus spp.	5.57	4.59	5.15	0.35	NS
Bacillus spp.	4.63	3.94	3.75	0.27	NS
Yeast and mold	3.59[b]	5.44[a]	5.63[a]	0.28	0.0015
Escherichia coli	5.29[a]	5.35[a]	4.11[b]	0.23	0.011
Salmonella Typhimurium	0.76	0.25	0.64	0.38	NS
Cecum					
Lactobacillus spp.	6.90	6.89	6.75	0.15	NS
Bacillus spp.	6.26[a]	5.24[b]	5.24[b]	0.16	0.0046
Yeast and mold	5.97	5.43	6.04	0.30	NS
Escherichia coli	6.16[a]	4.42[b]	5.00[b]	0.27	0.0065
Salmonella Typhimurium	3.14[a]	0.34[b]	0.93[b]	0.38	0.0016

[a,b]Values with different superscripts in the same row differ significantly ($P < 0.05$). Differences between treatment means were separated using a Student's *t* test.
[1]Each value represents the mean of 5 replicates (3 birds/replicate).

그림. 이산화염소 급여에 따른 육계의 생산성 및 장내 미생물 조성 (Ahmed et al., 2015).

○ 미국 산업안전 보건 관리국(Occupational Safety and Health Administration of USA; OSHA of USA)와 미국 정부 산업 보건국(American Conference of Governmental Industrial Health; ACGIH)에서는 작업장의 ClO_2 농도가 0.3 mg/m^3 (0.3 mg/L)을 초과하면 안된다고 규정하고 있음.

○ 대만 연구진이 카페테리아에서 0.3mg/L 수준의 이산화염소 가스를 바이오에어로졸로 사용한 실험에서 유의적으로 박테리아와 곰팡이 수준이 낮아지는 결과를 얻었고, 실험 중 이산화염소로 인한 사람에서의 부정적인 효과는 나타내지 않았다고 보고함 (Hsu, et al., 2015).

Table 3. ClO_2 disinfection efficiency in indoor and outdoor areas of cafeteria (mean ± SD)

Items		Indoor			Passage		
		<25°C	>25°C	Average	<25°C	>25°C	Average
Average concentration of bacteria (CFU/m^3)							
During the semester	Before ClO_2 treatment	648.7 ± 144.1	833.3 ± 403.4	741.0 ± 311.4	636.2 ± 267.4	788.4 ± 411.4	712.1 ± 348.7
	After ClO_2 treatment	480.0 ± 160.5*	841.1 ± 410.9	661.0 ± 356.5	613.9 ± 409.7	739.9 ± 356.0	676.9 ± 381.5
During vacation	Before ClO_2 treatment	418.8 ± 212.7	344.6 ± 86.7	381.7 ± 165.8	393.8 ± 260.3	417.3 ± 258.8*	405.1 ± 254.4
	After ClO_2 treatment	250.5 ± 152.1*	447.8 ± 160.2	349.1 ± 183.2	255.2 ± 228.4*	1035.0 ± 877.0	645.0 ± 743.2
Average concentration of fungus (CFU/m^3)							
During the semester	Before ClO_2 treatment	747.0 ± 407.6	852.8 ± 136.5	799.9 ± 302.7	697.4 ± 326.5	932.1 ± 361.0*	814.7 ± 357.8
	After ClO_2 treatment	709.1 ± 284.6*	543.0 ± 224.6*	626.0 ± 265.1	857.8 ± 769.4	1741.8 ± 1324.5	1299.8 ± 1153.0
During vacation	Before ClO_2 treatment	760.5 ± 223.5	1188.4 ± 178.2	974.4 ± 294.6	1057.3 ± 187.1	780.8 ± 340.8*	924.6 ± 301.0
	After ClO_2 treatment	901.1 ± 252.5	805.8 ± 434.1*	853.4 ± 351.3	1025.8 ± 431.4	1054.3 ± 316.3	1040.0 ± 370.9

Analyzed via Mann–Whitney *U*-test.
*$p < 0.05$.

그림. 카페테리아에서 이산화염소 가스의 살균효과(Hsu, et al., 2015).

○ 낮은 농도의 이산화염소 가스를 활용하여 주방의 미생물 오염 저감 효과를 평가한 실험에서는 공기 중의 ClO_2를 0.05 ppm (39.0m^3) 수준으로 수행하였는데 곰팡이 및 미생물 감소 효과를 보임 (Morino et al., 2011).

○ 미국 국립산업안전보건연구원(NIOSH)의 이산화염소가스 상시 노출 작업자에 대한 기준은 TWA 0.1 ppm으로 권고하고 있음 (TWA=1일 8시간 작업기준).

○ 쥐에게 이산화염소 가스를 0, 16, 25, 38 및 46 ppm 농도로 4시간 가량 노출시킨 후 독성 평가를 수행한 연구에서 사망률이 각각 0, 0, 60, 80 및 100%로 나타남

(Schorsch, 1995). 또한 이산화염소 가스에 노출된 모든 동물군에서 폐부종 및 기종이 관찰된 것으로 나타남.

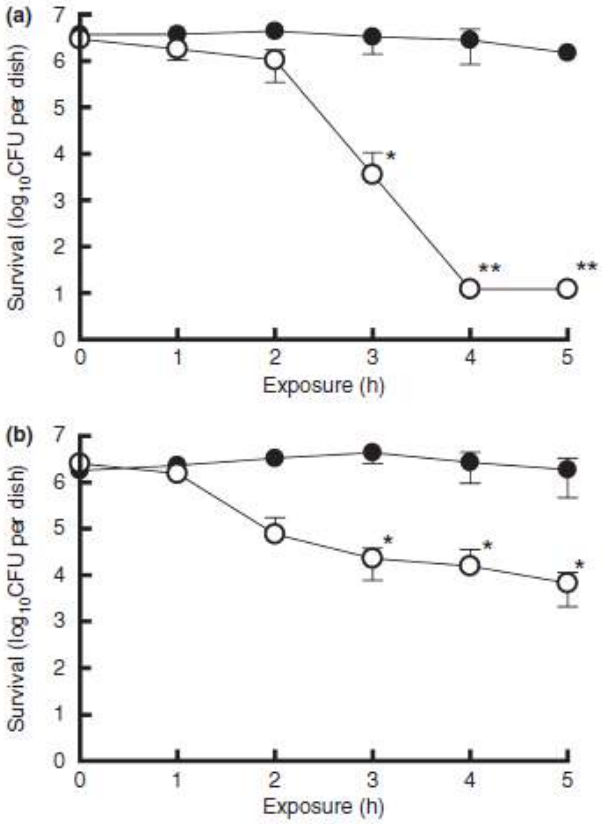

Figure 2 Inactivation of *Escherichia coli* (a) and *Staphylococcus aureus* (b) in the wet state by low-concentration ClO_2 gas. Drying was not performed for bacteria in the wet state (see Materials and methods). This represents samples with no organic load. The asterisks indicate reductions of >2 log_{10} (*) and >5 log_{10} (**) as compared with control values (in ordinary air). The double asterisks represent below the detection limit (<12 CFU per dish) of the assay. Data represent mean ± SD (n = 4). (●) air (control); (○) ClO_2 gas (mean 0·05 ppmv).

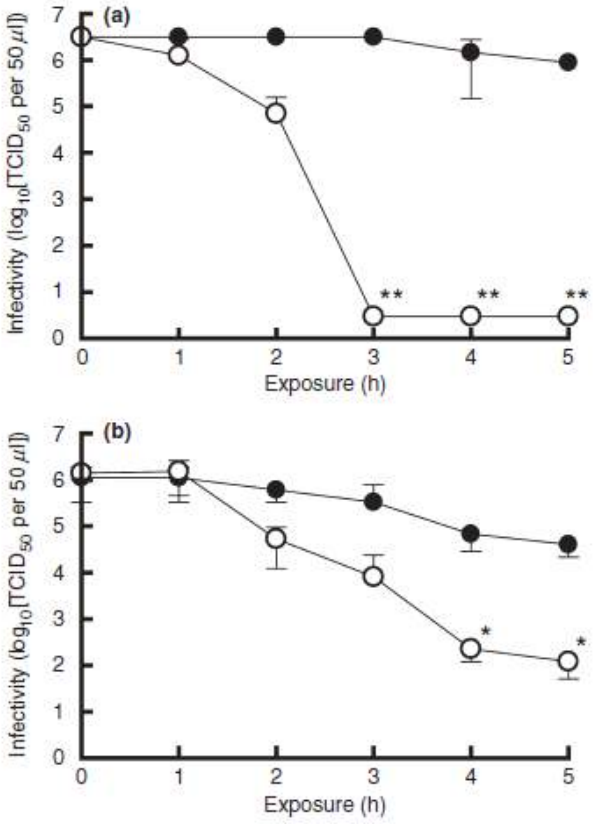

Figure 3 Inactivation of Flu-A (a) and FCV (b) in the wet state by low-concentration ClO_2 gas. Drying was not performed for viruses in the wet state (see Materials and methods). This represents samples with no organic load. The asterisks indicate titre reductions of >2 log_{10} (*) and >5 log_{10} (**) as compared with control values (in ordinary air). The double asterisks represent below the detection limit (<0·5 log_{10}[$TCID_{50}$ per 50 μl]) of the assay. Data represent mean ± SD (n = 4). (●) air (control); (○) ClO_2 gas (mean 0·05 ppmv).

그림. 낮은 농도의 이산화염소 가스가 미생물 수준에 미치는 영향 (Morino et al., 2011).

○ 건강한 성인 남성에게 5 ppm의 이산화염소를 12주간 노출시킬 경우 임상적 반응이 없었고 생리학적 반응이 없는 것으로 보아 이산화염소는 인체에 영향이 매우 적은 것으로 보고됨 (Bercz et al., 1982).

4.1.3. 이산화염소 적용 적정 농도

○ 본 연구에서 사용한 이산화염소는 아염소산나트륨(또는 아염산나트륨; $NaClO_2$)이며, 수용액을 기준으로 24.9% 농도를 사용하였음.

○ 이산화염소 가스 제조는 아염소산나트륨과 산을 반응시켜 제조하는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 사용한 아염소산 가스에는 악취저감 효율 증대를 위해 추가로 복합 유기산제제가 포함되었음.

○ 아염소산나트륨이 가스로 전환되는 효율은 추가하는 산의 농도에 따라 다르며 아염소산나트륨과 산을 1:1 비율로 배합시 약 40%, 1:4로 배합시 75%까지 전환되는 효율을 보인다는 국제특허 내 결과가 있었음 (이산화염소 발생장치와 그 방법, WO 2013/207959 A1).

○ 위 수치를 토대로 계산한 본 연구에서 사용한 이산화염소 가스의 분사 노즐당 농도는 10~20ppm 가량으로 보이며, 이산화염소수의 경우 약 10ppm 정도의 농도로 분사되는 것으로 계산됨.

○ 환기량에 따라 상이하겠지만 연구에서 사용한 이산화염소 가스 분무시설을 이용하여 분무한 결과 무창돈사 내 이산화염소 가스의 농도는 약 30~50ppm 사이를 나타내는 것으로 보고됨(이산화염소 가스 분무시설 제공 업체).

○ 사람에게 약 80일간 5ppm의 이산화염소 가스를 노출시켰을 때 큰 이상 징후가 발견되지 않았지만 쥐 실험에서는 32ppm 농도 이상의 이산화염소 가스의 노출은 폐부종 등의 발생 가능성을 보여 주었음.

○ 국제 보건 기구와 미국 내 보건 기구 기준보다는 매우 높은 수준이지만 돈사 내 이산화염소 가스의 농도는 5ppm에 가까운 수준의 농도가 안전성이 있을 것으로 판단되며, 본 실험에서 사용한 이산화염소 가스 분무시 돈사 내의 상시농도가 30~50ppm 가량으로 나타났기 때문에 시간당 분사량을 낮추는 것이 바람직함.

○ 본 실험에서 무창돈사(자돈)에서 이산화염소 가스 분무 실험을 수행하는 과정에서 자돈의 호흡에 문제가 생기고 호흡기 증상이 급격하게 증가하는 현상을 발견하여 실험을 중단하였음. 이산화염소 가스 분무 농도는 돼지의 성장단계와 돈사의 환기량을 고려하여 조절해야 할 것으로 생각됨.

그림. 이산화염소 가스 분무 2시간 후 호흡기 증상이 나타난 돈사 영상 캡쳐 (유원농장).

○ 이산화염소는 물과 반응성이 높아 수용액 형태의 이산화염소는 가스 형태에 비해 위험성이 낮고 가금류에서는 1%까지 섭취해도 생산성에 미치는 영향이 없었기 때문에 가스에 비해 좀 더 높은 농도를 사용해도 괜찮을 것으로 생각됨.

○ 그러나 이산화염소 수를 장기간 분사하여 측정한 돈사 내 이산화염소 농도가 없기 때문에 확실한 적정 농도를 제시하기는 어려움.

4.2. 이산화염소 적용방식에 따른 경제성 평가

4.2.1. 이산화염소 안개분무 시설

○ 설치비용

표. 악취저감용 안개분무장치 비용(돼지 3,000두 이하, 돈사 3,000제곱미터 이하)

NO	품명 및 규격	단가	수량	공급가액	비고
1	악취저감용 안개분무장치(기본형)			25,000,000	
2	현장설치비용(6일)			4,000,000	
3	시운전(설치완료 후 2주)			0	
4	경비 및 기업이윤			5,800,000	
	계			34,800,000	
	부가세			3,480,000	
	합계			38,280,000	

○ 유지비용

악취저감용 안개분무장치((기본형), 돼지 3,000두 이하, 돈사 3,000제곱미터 이하)

- 약품비용: <u>월 600,000원</u>

□ 장비 A/S

- 부품들은 내구성이 높은 재질로 이루어져 1년간 무상보증.
  (단, 설치 장소의 고농도 악취 발생으로 인하여 장비의 내부손상일 경우 제외)
- 제품 이외의 소모품 교체시 별도의 추가비용이 발생할 수 있음.
- 약품 정량펌프 및 노즐은 제품에 이상이 없을 경우 6개월간 무상보증.

4.2.2. 이산화염소 가스 시설

○ 설치비용

표. 돈사 규모 3000두 기준 설치비용(돼지 3,000두 이하, 돈사 3,000제곱미터 이하)

NO	품명 및 규격	단가	수량	공급가액	비고
1	악취저감장치 ODEND-Q 3000			26,900,000	
2	현장설치비용(7일)			4,400,000	
3	시운전(설치완료 후 2주)			1,500,000	
4	경비 및 기업이윤			7,200,000	
	계			40,000,000	
	부가세			4,000,000	
	합계			**44,000,000**	

※ 5000두 기준 66,000,000원, 10000두 기준 88,000,000원

○ 유지비용 (돼지 3,000두 이하, 돈사 3,000제곱미터 이하 기준)

- 약품비용: <u>월 600,000원</u>

※ 약품의 교체와 기계는 판매처에서 전적으로 관리하는 방식이며 관리비용은 약품판매 이익금에서 충당됨. 설치농장의 내부인력은 전혀 투입되지 않음.

○ 원료교체 주기

- 기계 내에서 제조된 이산화염소는 3일을 기준으로 교체되며, 기체 생성 후 잔여 이산화염소수 여액은 분뇨탱크 등으로 투입되어 악취저감에 이용됨.
- 약품은 15일에 한 번씩 보충됨. 약품을 가득 채웠을 경우 투입된 약품은 25일간 사용할 수 있음(약 100L 규모의 약품 저장 탱크 사용).
- 부품의 내구성은 5년 또는 그 이상으로 평가하고 있으며(업체 측 추산), 기계의 워런티는 3년.
- 약품 정량펌프의 튜브는 손상이 없는 경우 6개월에 한 번 무상으로 교체함.

4.2.3. 경제성 평가

표. 농장 규모별 안개분무 및 가스분무시설 소모비용*

농장 규모 (두)	장비설치비용 (천원)		이산화염소 구매비용 (원)	돼지 출하량 (두)
	가스분무시설	안개분무시설		
3000	44,000	38,280	36,000	27,000
5000	66,000	0	60,000	45,000
10000	88,000	0	200,000	90,000

*데이터의 모든 기준은 장비 예상 내구연한인 5년을 기준으로 평가한 금액임.

표. 돼지 출하두수당 악취저감시 발생하는 추가 비용

농장 규모 (두)	두당 악취저감 추가 비용(천원)	
	가스분무시설	안개분무시설
3000	2.96	2.75
5000	2.80	-
10000	3.20	-

*데이터의 기준은 장비 예상 내구연한인 5년을 기준으로 평가한 금액임.

5. 종합결과

▶ 무창 돈사에서 이산화염소수의 악취저감 효과는 약 30% 가량으로 평가됨.

▶ 본 실험에서 분무한 이산화염소의 농도로는 암모니아 저감 효과가 매우 미미한 것으로 보이며, 안개분무 시설을 활용한 시간당 4L 가량의 물 분무는 암모니아 농도를 최대 30%까지 저감하는 효과가 있음.

▶ 부지 경계 이산화염소 수 분무시 악취 저감효과가 확인 되었으나 악취의 농도가 매우 높은 액비저장조(폭기시설)에서는 그 효과가 미미한 결과를 보임.

▶ 개방 돈사(비육돈)에서 이산화염소 가스의 악취저감 효과를 평가하였을 때 수치적으로 약 30%가량의 저감 효과를 보임.

▶ 무창 돈사(자돈)에서 이산화염소 가스의 악취저감 효과를 평가하던 중 자돈의 호흡기 질환이 매우 급격하게 증가하는 부정적인 영향이 발생한 것으로 보아 현재 이산화염소 가스의 분무 농도 조절이 필수불가결 할 것으로 생각됨. 또한, 자돈사에서의 사용에 대한 많은 고민이 있어야 할 것으로 생각됨.

▶ 노즐에서 분사된 이산화염소 수와 가스의 농도를 5ppm 수준으로 설정 하는 것이 안전할 것으로 보이며, 분사 농도가 5ppm 일 경우 돈사 내 이산화염소 수준은 약 10~15 가량일 것으로 사료됨.

▶ 이산화염소수 및 가스 분무 장치의 수명을 5년으로 생각하고 돼지의 출하 두수를 기준으로 평가할 경우 2310~2960원/마리의 악취저감을 위한 추가 비용이 발생할 것으로 예상 됨.

▶ 이산화염소는 아래 보고서 결과에서 보듯이 이산화염소 관련 살균제와 오존간의 비교에서 가장 경제성이 있고 효과가 뛰어난 것으로 보고됨.

COMPARISON OF OXIDIZING BIOCIDES IN LIGHT OF THE CRITERIA OF AN 'IDEAL' BIOCIDE Report Card				
	HOCl	HOBr	ClO_2	O_3
PERFORMANCE				
High pH	C	B	A	A
Kinetics	B	B	A	A
Selectivity	C	B	A	D
Biofilm	B	B	A	C
System Contamination	C	C	A	D
Bacterial Recovery	B	B	A	C
ENVIRONMENTAL				
THM	C	C	B	A
TOX	C	C	B	A
Toxicity				
of primary oxidant	B	A	A	C
of oxidation by-products	B	B	C	A
of oxidation reaction products	B	C	A	D
residual life (short life best)	C	B	C	A
SAFETY				
Easy to Use	B	B	C	B
Safe to Handle	B	B	C	B
ECONOMICS				
Clean System	A	B	B	C
Contaminated System	C	C	A	C
Cumulative GPA	2.6	2.8	3.3	2.7

Fig. 7. Relative Rankings for Chlorine Bromine, Chlorine Dioxide in View of Characteristics of an Ideal Biocide.

그림. 염소 관련 살균 효과 및 경제성 요약 (Simpson et al., 2005).

참고문헌

Ahmed, S. T., G. Kim, M. M. Islam, H.-S. Mun, A. B. M. R. Bostami, and C.-J. Yang. 2015. Effects of dietary chlorine dioxide on growth performance, intestinal and excreta microbiology, and odorous gas emissions from broiler excreta. J. Appl. Poult. Res. 24:502–510. doi:10.3382/japr/pfv058.

Bercz J P, Jones L, Garner L, Murray D, Ludwig D A, and Boston J. 1982. Subchronic toxicity of chlorine dioxide and related compounds in drinking water in the nonhuman primate. Environ. Health Perspect. 46:47–55. doi:10.1289/ehp.824647.

Gordon, G., and A. A. Rosenblatt. 2005. Chlorine Dioxide: The Current State of the Art. Ozone Sci. Eng. 27:203–207. doi:10.1080/01919510590945741.

Hsu, C.-S., M.-C. Lu, and D.-J. Huang. 2015. Disinfection of indoor air microorganisms in stack room of university library using gaseous chlorine dioxide. Environ. Monit. Assess. 187. doi:10.1007/s10661-014-4235-2.

Morino, H., T. Fukuda, T. Miura, and T. Shibata. 2011. Effect of low-concentration chlorine dioxide gas against bacteria and viruses on a glass surface in wet environments: Inactivation of microbes by low-concentration ClO2 gas. Lett. Appl. Microbiol. 53:628–634. doi:10.1111/j.1472-765X.2011.03156.x.

Richardson, S. D., A. D. Thruston, T. W. Collette, K. S. Patterson, B. W. Lykins, G. Majetich, and Y. Zhang. 1994. Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water. Environ. Sci. Technol. 28:592–599.

Rosenblatt, D. H. 1978. Chlorine dioxide: chemical and physical properties. OzoneChlorine Dioxide Oxid. Prod. Org. Mater. RG Rice JA Cotruno Eds Ozone Press Int. Clevel. OH. 332–343.

Schorsch, F. 1995. Study of acute toxicity of chlorine dioxide administered to rats by vapor inhalation. Verneuil-en-Halatte: Institut National de l' Environnement Industriel et des risques.

Simpson, G. D. 2005. Practical Chlorine Dioxide: Foundations. Greg D. Simpson & Associates.

White. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants. Wiley

APPENDIX

표. 안개분무시설을 이용한 물 분무시 암모니아농도, 복합악취 농도 및 습도 변화

				p-value		
	대조구	물	SEM	물	시간	물×시간
검지관 암모니아 농도(ppm)	23.52	22.10	2.48	0.604	0.014	0.013
센서 암모니아 농도(ppm)	28.12	20.87	2.46	0.010	0.001	0.000
복합악취 농도(ppm)	1.35	1.53	0.23	0.156	0.371	0.069
습도(%)	68.00	70.73	7.27	0.440	0.405	0.064

표. 안개분무시설을 이용한 이산화염소수 분무시 암모니아농도, 복합악취 농도 및 습도 변화

				p-value		
	대조구	이산화염소수	SEM	처리구	시간	처리구×시간
검지관 암모니아 농도(ppm)	24.36	20.05	1.20	0.010	0.001	0.001
센서 암모니아 농도(ppm)	26.68	18.33	1.54	0.000	0.001	0.001
복합악취 농도(ppm)	1.11	0.77	0.14	0.066	0.001	0.107
습도(%)	83.75	77.83	3.40	0.073	0.030	0.127

표. 안개분무시설을 이용한 물 및 이산화염소수 분무시 암모니아농도, 복합악취 농도 및 습도 변화 교차분석

					p-value		
	대조구	물	이산화염소수	SEM	처리구	시간	처리구×시간
검지관 암모니아 농도(ppm)	23.3	21.7	21.1	1.93	0.645	0.035	0.000
센서 암모니아 농도(ppm)	25.8	20.0	21.0	2.77	0.002	0.122	0.001
복합악취 농도(ppm)	1.2	1.5	0.6	0.19	0.001	0.028	0.001
습도(%)	78.3	72.6	78.6	2.41	0.077	0.214	0.001

표. 가스 도포 시설을 이용한 이산화염소 가스 도포시 암모니아농도, 복합악취 농도 및 습도 값

	대조구	이산화염소 가스	SEM	p-value
검지관 암모니아 농도(ppm)	4.5	4.5	0.49	0.959
센서 암모니아 농도(ppm)	2.5	2.8	0.29	0.430
복합악취 농도(ppm)	0.3	0.2	0.02	0.164
습도(%)	46.9	54.6	3.54	0.102