

돈분뇨 퇴비화 과정에서 Alum 처리가 암모니아 휘산과 인산 안정화에 미치는 영향

이용복¹⁾ · 이현복¹⁾ · 윤홍배¹⁾ · 이 연^{2)*}

¹⁾국립농업과학원 토양비료관리과, ²⁾국립농업과학원 유기농업과
(2008년 12월 12일 접수, 2008년 12월 19일 수리)

Alum as a Chemical Amendment for Reducing Ammonia Emission and Stabilizing Pig Manure Phosphorus during Composting

Yong-Bok Lee¹⁾, Hyeon-Bok Lee¹⁾, Hong-Bae Yun¹⁾, and Youn Lee^{2)*} (¹⁾Soil and Fertilizer Management Division, National Academy of Agricultural Science, Suwon, Korea, ²⁾Organic Agriculture Division, National Academy of Agricultural Science, Suwon, Korea)

ABSTRACT: Composting is a good strategy for management of livestock manure. However, it leads to large ammonia emissions and has a potential phosphorus runoff due to high content of soluble phosphorus. The objective of this study was to evaluate the efficiency of alum on reducing ammonia emissions and stabilizing phosphorus during composting of pig manure. For this study, alum was applied at rates of 0 (No-Alum), 1.0 (Alum-L), and 3.0 (Alum-H) g Al kg⁻¹ pig manure and sawdust mixture (fresh matter basis). The thermophilic stage was quickly achieved in Alum-L and No-alum treatment, but it was delayed to 5 days in Alum-H treatment. The thermophilic stage was maintained for 2 weeks in all treatment. The pH of compost treated with alum remained below 8.0 for the 35 d but it was above 8.0 in No-Alum treatment. For the first 15 days of composting process, 93, 87, and 58% of total ammonia emissions were occurred in No-Alum-L and Alum-H, respectively. The Alum-H and Alum-L treatments reduced NH₃ volatilization by 31 and 78% compared with No-Alum treatment. Alum treatments shifted manure P form H₂O and NaHCO₃ extractable P into NaOH extractable P which is very stable under acid and alkaline condition. Therefore, alum is a good chemical amendment for reducing ammonia emission during composting and potential losses of P following compost applications.

Key Words: ammonia emission, pig manure, composting, Alum

서 론

우리나라의 축산업은 1980년대 이후 산업화 및 규모화 되면서 급속한 성장을 하여 왔다. 축산업의 성장과 더불어 발생하는 대규모 가축분뇨는 퇴·액비화, 정화방류, 공공처리 및 해양배출 등에 의해서 처리되고 있다. 2006년도 기준 가축분뇨 발생량 43,915톤 중 82%가 퇴·액비의 원료로 자원화 되어 농경지로 환원되었다¹⁾.

가축분뇨의 퇴비화는 많은 양을 경제적으로 처리할 수 있

고, 병원균 사멸, 가축분뇨의 악취 제거 등의 이점이 있다²⁾. 그리고 가축분 퇴비의 농경지 환원은 토양의 물리·화학적 특성을 개선시킨다. 그러나 가축분뇨 퇴비는 퇴비화 과정에서 많은 양의 NH₃가 휘산 되고, 높은 인산함량 때문에 가축분 퇴비를 다량으로 사용한 농경지에서는 인산유출을 증가 시킨다^{3,4)}.

퇴비화 과정에서 휘산되는 암모니아 양은 sewage sludge의 경우 50%⁵⁾ 그리고 가축분뇨의 경우 33-50%⁶⁻⁸⁾라고 보고된 바 있다. 퇴비화 과정의 질소손실은 가축분 퇴비의 N/P비를 감소시켜 농경지 인산축적의 원인이 되고 있으며, 축적된 인산은 주변수계로 이동되어 부영양화의 원인 물질로 작용한다^{9,10)}. 따라서 가축분뇨의 퇴비화 과정에서 암모니아 휘산 저감은 환경오염방지와 가축분의 질소 이용률 증진에 기여할 수 있을 것이다. 암모니아 휘산은 pH, 수분함량, 풍

*연락처:

Tel: +82-31-290-0544 Fax: +82-31-290-0507
E-mail: ylee@rda.co.kr

속, 암모니아 함량 및 온도가 증가함에 따라 증가 된다¹¹⁾. 퇴비화는 높은 수분함량(약 65%), 높은 pH, 온도 상승을 수반하므로 암모니아 휘산에 호조건을 가지고 있다. Reece¹²⁾ 등에 의하면 계사 바닥에서 암모니아 휘산은 pH 7.0 이상에서 급격히 증가 한다.

퇴비화 과정에서 암모니아 휘산 저감을 위해서 peat, zeolite, basalts 등이 흡착제로 이용된 바 있다¹³⁾. 그리고 Liao¹⁴⁾ 등은 peat moss와 vermiculite도 퇴비화 과정에서 암모니아 휘산 저감에 좋은 개량제라고 보고 하였다. Kithome¹⁵⁾ 등에 의하면 계분에 20% CaCl₂와 Alum 혼합은 퇴비화 과정에서 각각 10, 70%의 암모니아 휘산 저감효과가 있다고 하였으며, 이때 Alum과 CaCl₂의 주 효과는 퇴비화 과정에서 pH를 감소시키는 것이라고 하였다. 그러나 과도한 pH 감소는 미생물의 활성을 감소 시켜 퇴비화를 지연시키는 단점을 가지고 있다. 퇴비화 과정에서 Alum의 또 다른 효과는 수용성 인산의 함량을 현저히 감소시키는 것이다. 계분에 Alum 혼합 후 농경지에 시용할 경우 약 85%의 수용성 인산을 저감 시킬 수 있다¹⁶⁾. 그러나 지금까지 국내에서 가축분의 퇴비화 과정에서 Alum 처리가 질소 손실 저감과 인산의 안정화에 관한 연구가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 돈분의 퇴비화 과정에서 암모니아 휘산 저감과 인산의 안정화에 미치는 Alum의 효과를 구명하는데 있다.

재료 및 방법

본 시험에 사용된 돈분은 경기도 수원 소재 국립축산과학

원의 돈사에서 배출되는 돈분뇨를 고액분리 한 것으로 약 15%(wt wt⁻¹) 톱밥을 혼합하여 수분을 약 65%로 조절하였고, 혼합물의 퇴비화 전후의 이화학적 특성은 Table 1과 같다.

퇴비화는 plastic 보온 박스(50 L)에 25 kg의 돈분-톱밥 혼합물 넣고 실시하였다. Alum 처리구는 1 g Al kg⁻¹ (Alum-L)와 3 g Al kg⁻¹ 비율로 Al₂(SO₄)₃·14H₂O 를 첨가하고, 대조구(No-Alum)는 Alum을 처리하지 않았으며, 모든 실험은 2반복으로 실시하였다. 암모니아 포집 및 공기 공급 장치는 Figure 1과 같이 설치하였다. 공기 공급 장치는 plastic 보온 박스 바닥에 20개의 구멍을 가지고 있는 테프론 튜브(φ 10 mm)를 고정시키고 air pump에 연결하였다. 이때 공기 주입량은 1 L min⁻¹로 자동타이머를 이용해서 20분 작동-40분 무작동으로 퇴비화 전 기간 반복하였다.

암모니아 포집은 plastic 보온 박스 상층부 한쪽에 직경 10 mm 구멍을 뚫어서 공기가 들어가게끔 만들고 반대쪽에서 두 개의 구멍을 연결해서 강제로 5 L min⁻¹의 공기를 24 시간 배출시켰다. 이때 flow meter 앞에 암모니아 포집용 테프론 튜브를 연결해서 0.5 N-H₂SO₄ 용액에서 암모니아를 포집(1 L min⁻¹) 했다. 암모니아 포집은 시험 첫째날은 6, 6, 12 시간 간격으로 실시하였고, 2 일째부터는 24시간 간격으로 실시하였다. 퇴비화 과정에서 암모니아태 질소 변화를 조사하기 위해서 1 주일 간격으로 시료를 채취하였으며, plastic 보온 박스 내 균등한 퇴비화를 위해서 시료채취 후 즉시 교반하였다. 퇴비화 과정 중 온도변화는 WatchDog(Spectrum Tecdhnologies, Inc. 450)을 이용해서 실시간 조사하였다. 그리고 포집된 암모니아는 Automatic ion analyzer(BRAN-

Table 1. Selected characteristics of pig manure-sawdust mixture at before and after composting

Treatment	Moisture content (%)		Total nitrogen (g kg ⁻¹ , DM)		Total carbon (g kg ⁻¹ , DM)	
	Before	After	Before	After	Before	After
No-Alum	66	51	14.2	16.7	455	343
Alum-L	65	52	14.3	18.8	447	357
Alum-H	64	55	13.8	21.2	451	363

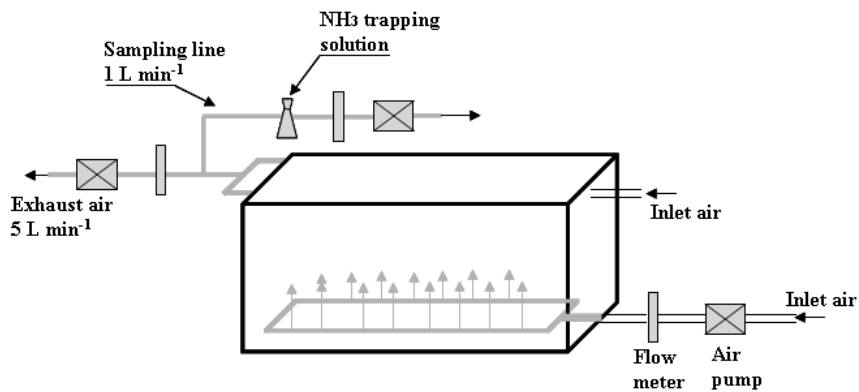


Fig. 1. Diagram of ammonia trapping systems and composting facility.

RUEBBE. CO)를 이용해서 분석하였다.

가축분 퇴비의 pH는 1:10(fresh weight, wt wt⁻¹, H₂O)로 분석하였고, NH₄-N 함량은 2 M-KCl로 30분간 진탕 후 여과하여 Automatic ion analyzer(BRAN-RUEBBE. CO)를 이용해서 분석하였다. 그리고 T-N 함량은 퇴비 1 g을 황산으로 분해시킨 후 킬달법으로 정량하였다. 퇴비화가 끝난 후 처리별 가축분 퇴비의 인산 분석은 He¹⁷)등이 제시한 방법에 준해서 분석하였다.

결과 및 고찰

퇴비화 기간 동안 온도변화는 Figure 2에서 보는 바와 같이 고온기가 모든 처리구에서 약 15일정도 지속되었다. 본 실험에서 시험 초기 3일동안 데이터 로거 이상으로 획득하지 못했지만, Alum-H 처리구에서는 고온기에 도달하는데 소요된 시간이 No-Alum 처리구와 Alum-L 처리구보다 지연되었고, 퇴비화가 완료되어 온도가 떨어지는 시간도 다른 두 처리구보다 약 3-5일 지연되었다. 이는 Alum 혼합비율이 높은 Alum-H 처리구의 시험 초기 pH가 낮아서 미생물의 활성을 감소시켰기 때문인 것으로 판단 된다(Fig. 3). 그러나 Alum-L 처리구의 온도변화는 No-Alum 처리구와 큰 차이가 없었다.

퇴비화 과정 중 pH 변화는 일반적으로 발효초기에 pH 8-10 정도까지 상승하지만 퇴비화가 진행됨에 따라 유기산과 질산화작용에 의해서 감소되어 퇴비화가 완료되는 시점에는 pH 6-7 정도가 된다¹⁸⁾. Alum 처리는 퇴비화 과정에 퇴비 중 pH에 큰 영향을 미쳤다. 특히, Alum-H 처리구는 시험 초기 가축분과 톱밥 혼합물의 pH가 5 이하로 낮았으며, Alum-L와 Alum-H 두처리 모두 퇴비화 전 기간에서 No-Alum 처리구에 비해 pH는 낮게 유지되었다. Moore²⁰⁾ 등은 Alum 처리에 의한 퇴비 중 pH 감소 효과는 처리 후 5주 동안 지속된다고 보고 하였다.

퇴비화 15일 이후 처리간 암모니아 휘산은 큰 차이가 없

었으며, 8-9일 이후 모든 처리구에서 일일 암모니아 휘산량이 가장 많았다(Fig. 4). 그리고 No-Alum 과 Alum-L 처리구의 암모니아 휘산이 급격히 증가하는 시간은 각각 퇴비화 시작 후 2일과 3일이였다. 퇴비화 과정 35일 동안 암모니아 휘산량은 Alum-L와 Alum-H 처리구에서 No-Alum 처리구에 비해 각각 31, 78% 감소되었다(Fig. 5). 퇴비화 과정 중 암모니아 휘산량은 pH와 암모니아태 질소 함량이 증가함에 따라 증가된다. Ekinci²⁰⁾등에 의하면 돈분의 퇴비화에서 암모니아 휘산은 pH가 7.0 이하에서 급격히 감소하고, pH 8.0 이상에는 급격히 증가한다고 하였다. 그리고 Moore²¹⁾등은 계분의 경우 pH 7.0 이상에 암모니아 휘산량이 급격히 증가한다고 보고 하였다. 본 연구에서 Alum-H와 Alum-L 처리구는 일일 암모니아 휘산량이 가장 많은 퇴비화 시작 후 8일 동안 pH를 각각 7.2와 8.0 이하를 유지하였다. 그러나 이 기간 동안 No-Alum 처리구의 pH는 8.0 이상이였다. 따라서 Alum 처리구의 암모니아 휘산량 감소는 pH의 영향을 크게 받은 것으로 생각된다.

일반적으로 퇴비화 시간이 경과함에 따라 미생물에 의해서 유기태 질소가 무기태 질소로 전환되므로 NH₄-N의 함량은 증가한다. 그리고 후숙과정에서 NH₄-N은 NO₃-N으로 전환된다. 본 연구에서 No-Alum 처리구는 퇴비화 과정에서 생성된 NH₄-N가 NH₃-N으로 휘산되었기 때문에 퇴비화 시간이 경과함에 따라 암모니아태 질소 함량은 감소되었다(Fig. 6). 그러나 Alum 처리구는 Alum이 물에 녹는 과정에서 생성된 H⁺에 의해서 NH₃가 NH₄로 전환되고, NH₄는 SO₄와 반응해서 (NH₄)₂SO₄를 형성하였기 때문에 보다 많은 암모니아태 질소를 포함하고 있었다(식 1, 2, 3)¹⁹⁾.

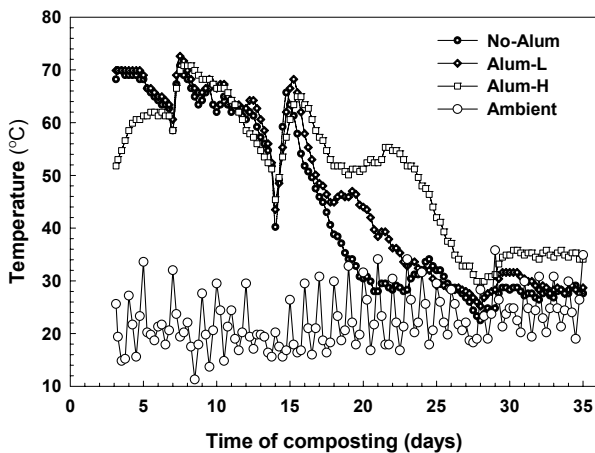
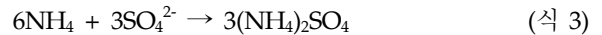
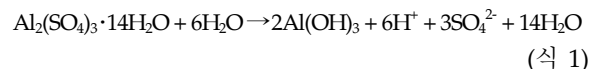


Fig. 2. Temperature profile in compost during the composting.

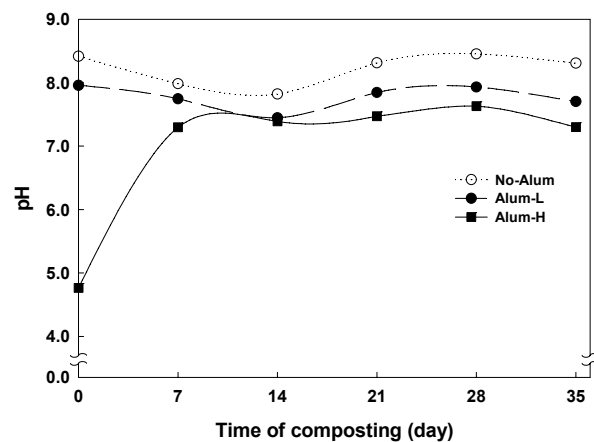


Fig. 3. Change of pH in compost during the composting

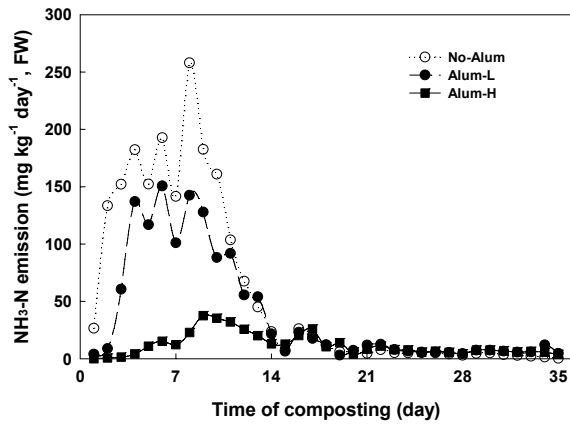


Fig. 4. Daily ammonia emission for the 35-d composting process.

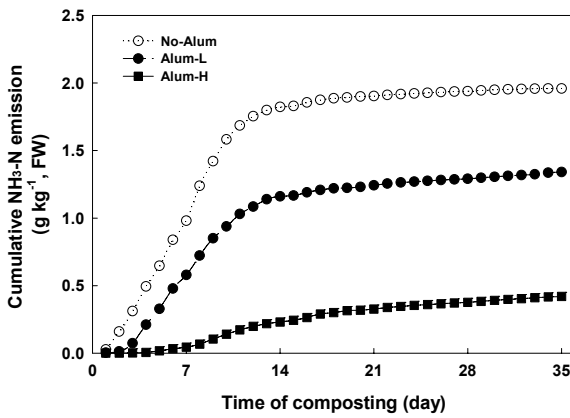


Fig. 5. Cumulative ammonia loss for the 35-d composting process.

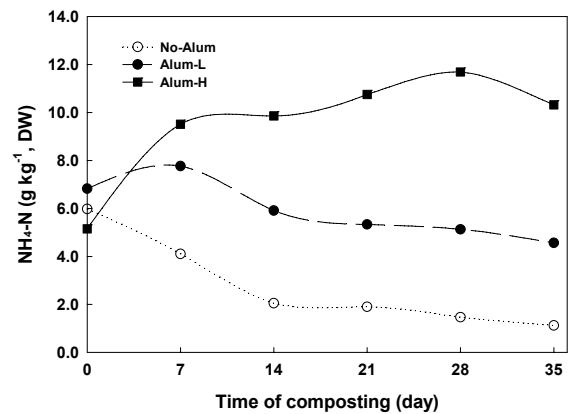


Fig. 6. Change of NH₄-N content in compost for the 35-d composting process.

그리고 Alum-L와 Alum-H의 암모니아태 질소 변화의 차이는 Alum 처리량 따라서 H⁺ 생성량에 차이에서 기인된 것으로 판단된다.

가축분의 퇴비화에서 암모니아 휘산 외 또 다른 문제점은

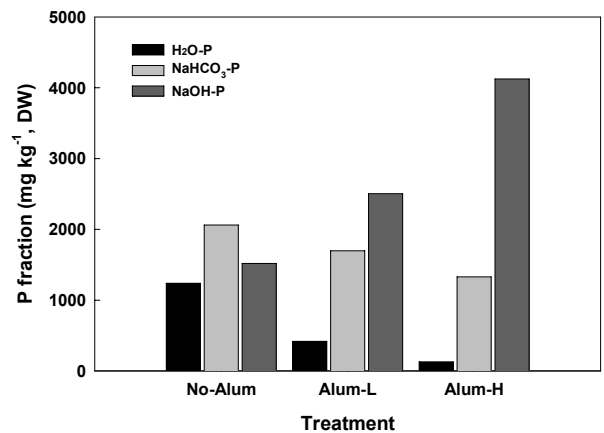


Fig. 7. Phosphorus fraction in compost after 35-d compost process.

높은 인산함량이다. 특히, He¹⁷⁾ 등에 따르면 가축분 중에 수용성 P의 함량이 전체 P 함량의 약 12-44%에 이른다고 하였다. 따라서 가축분 퇴비의 농경지 시용은 많은 양의 수용성 P가 주변수계로 유입되어 부영양화의 원인물질로 작용할 수 있다. 결국 가축분 퇴비 중 인산의 물에 대한 용해도를 감소시키는 것은 가축분 퇴비 시용 농경지로부터 인산유출을 줄일 수 있는 좋은 방법일 것이다. 가축분 퇴비화에 Alum 처리는 No-Alum 처리에 비해서 수용성 P와 NaHCO₃ 침출 P의 함량을 현저히 감소시키고, NaOH 침출 P의 함량을 증가시켰다(Fig. 7). 여기서 NaHCO₃ 침출 P는 물에 대한 용해도가 비교적 높으며 NaOH 침출 P는 Al과 결합되어 있어 물에 대한 용해도가 매우 낮다¹⁷⁾. Alum 처리에 의한 P의 용해도 감소는 두가지 반응식으로 설명할 수 있다. 첫째 pH가 6.0 이하에서 P는 Al과 반응해서 침전을 형성하고, 둘째 알칼리 조건에서는 P는 Aluminum hydroxide 표면에 흡착된다²²⁾. 그러므로 퇴비화 과정에 pH가 높았기 때문에 Alum 처리에 의한 가축분 퇴비 중 수용성 인산의 저감은 Aluminum hydroxide 표면에 흡착된 것으로 생각된다.

요 약

돈분 퇴비화 시 Alum 처리 수준이 증가함에 따라 전 퇴비화 과정에서 pH는 낮은 수준으로 유지되었지만, Alum-H 처리구는 퇴비화 초기 pH가 Alum-L와 대조구에 비해 현저히 낮았기 때문에 퇴비화 기간이 지연되었다. 퇴비화 35일 동안 누적 암모니아 휘산량은 Alum-L와 Alum-H 처리구에서 대조구에 비해 각각 31, 78% 감소되었다. Alum 처리는 돈분 퇴비 중 인산을 난용성 인산으로 전환시켜 수용성 인산의 함량을 현저히 감소 시켰다. 따라서 돈분의 퇴비화에 있어 Alum 첨가는 퇴비화 과정에서 질소 손실을 감소시키고, 농경지 활용시 인산 유출량을 저감 할 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 2007년도 농업과학기술원 박사후연수과정지원 사업에 의해 이루어진 것임.

참 고 문 헌

- RDA. (2007) Research and policy trends on the livestock manure for the sustainable agriculture. RDA, Suwon.
- Sweeten, J.M. (1988) Composting manure sludge. p. 38-44. In National poultry waste management symp., Columbus, OH. Dep. of Poultry Sci., Ohio State Univ., Columbus.
- Edwards, D.R. and Daniel, T.C. (1992) Potential runoff quality effects of poultry manure slurry applied to fescue plots. *Am. Soc. Agric. Eng.* 35, 1827-1832.
- Edwards, D.R. and Daniel, T.C. (1993) Effects of poultry litter application rate and rainfall intensity on quality of runoff from fescue plot. *J. Environ. Qual.* 22, 361-365.
- Witter, E. and Lopez-Real, J.M. (1988) Nitrogen losses during the composting of sewage sludge and the effectiveness of clay soil, zeolite, and compost in adsorbing the volatilized ammonia. *Biological Wastes* 23, 279-294.
- Hansen, R.C., Keener, H.M. and Hoitink, H.A.J. (1989) Poultry manure composting: an exploratory study. *Transactions of the ASAE.* 36, 2151-2157.
- Bussink, D.W. and Oenema, O. (1998) Ammonia volatilization from dairy farming system in temperate areas. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 51, 19-33.
- Muck, R.E. and Richards, B.K. (1983) Losses of manure nitrogen in free-stall barns. *Agric. Wastes* 7, 65-79.
- Asman, W.A.H., Harrison, R.M. and Ottley, C.J. (1994) Estimation of the net air-sea flux of ammonia over the southern bight of the North Sea. *Atmos. Environ.* 28, 3647-3654.
- van Breemen, N., Burrough, P.A., Velthorst, E.J., van Dobben, H.F., de Wit, T., Ridder, T.B. and Reijnders, H.F.R. (1982) Soil acidification from atmospheric ammonium sulfate in forest canopy throughfall. *Nature (London)* 299, 548-550.
- Reddy, K.R., Khaleel, K., Overcash, M.R. and Westerman, P.W. (1979) A non-point source model for land areas receiving animal wasters: II ammonia volatilization. *Trans. ASAE.* 22, 1398-1405.
- Reece, F.N., Bates, B.J. and Lott, B.D. (1979) Ammonia control in broiler houses. *Poult. Sci.* 58, 754-755.
- Witter, E. and Kirchmann, H. (1989) Peat, zeolite, and basalts as adsorbent salts on ammonia volatilization during manure composting. *Plant and Soil* 115, 53-58.
- Liao, P.H., Jones, L., Lau, A.K., Walkemeyer, S., Eagan, B. and Holbek, N. (1997) Composting of fish wastes in a full-scale in-vessel system. *Bioresource Technology* 59, 163-169.
- Kithome, M., Paul, J.W. and Bomke, A.A. (1999) Reducing nitrogen losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments. *J. Environ. Qual.* 28, 194-201.
- Shreve, B.R., Moore, P.A., Daniel, Jr, T.C. and Edwards, D.R. (1995) Reduction of phosphorus in runoff from field-applied poultry litter using chemical amendments. *J. Environ. Qual.* 24, 106-111.
- He, Z., Griffin, T.S. and Honeycutt, C.W. (2004) Enzymatic hydrolysis of organic phosphorus in swine manure and soil. *J. Environ. Qual.* 33, 367-372.
- Cardenas, R.R. and Wang, L.K. (1989) Evaluation of city refuse compost maturity: A review. *Biological Wastes.* 27, 115-142.
- Moore, P.A., Daniel, T.C. and Edwards, D.R. (1999) Reducing phosphorus runoff and improving poultry production with alum. *Poultry Science* 78, 692-698.
- Ekinci, K., Keener, H.M. and Elwell, D.L. (2000) Composting short paper fiber with broiler litter and additives. Part I: Effects of initial pH and carbon/nitrogen ratio on ammonia emission. *Compost Sci. Util.* 8, 160-172.
- Moore, P.A., Huff, W.E., Daniel, T.C., Edwards, D.R. and Sauer, T.C. (1997) Effect of aluminum sulfate on ammonia fluxes from poultry litter in commercial broiler houses. p. 883-891. In Proc. 5th Int. Symp. on Livestock Environ., Bloomington, MN.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson, S.A. and Newroth, P.R. (1986) Lake and reservoir restoration. Butterworths. Ann Arbor Science Bookes, Boston.