

한우액상분뇨로부터 중금속 저감을 위한 화학제재의 이용에 관한 연구

김창만^{1),2)} · 최정훈³⁾ · 고수현⁴⁾ · 최인학^{1),2)*}

¹⁾진생유기농(주) 중부대학교, ²⁾경북대학교 산업동물의학연구소,

³⁾한양대학교 화학과, ⁴⁾경북대학교 토목공학과

(2010년 8월 26일 접수; 2010년 10월 11일 수정; 2010년 10월 25일 채택)

A Study on Decreasing Metals from Hanwoo Slurry with Chemical Additives

Chang Mann Kim^{1,2)}, Jung Hoon Choi³⁾, Soo Hyun Ko⁴⁾, In Hag Choi^{1,2)*}

¹⁾Ginseng & Organic Co., Ltd 407, Industry Academy Cooperation, Joongbu University, Geumsan 312-702, Korea.

²⁾Research Institute for industrial animal medicine, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

³⁾Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

⁴⁾Department of Civil Engineering, Kyungpook National University, Sangju 742-711, Korea

(Manuscript received 26 August, 2010; revised 11 October; accepted 25 October, 2010)

Abstract

Repeated additions of untreated slurry to soil affected ecology and caused high levels of heavy metal in soil and ground water. The objective of this study was to evaluate heavy metal from hanwoo slurry with ferrous sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), aluminum sulfate [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, alum] and aluminum chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) as a way to improve environmental management in hanwoo industry. The treatment rates, which were incorporated totally within the hanwoo slurry, were 1.0 g and 1.5 g of ferrous sulfate, alum and aluminum chloride/25 g of hanwoo slurry. The various rates of chemical additives significantly increased dry matter (9.98~13.94%) and decreased pH (3.48~6.52) compared with the controls. The use of chemical additives decreased Fe (11~29%), Al (7~12%), Zn (13~36%), and Cu (4~32%) contents, except for Fe in hanwoo slurry with ferrous sulfate and Al in hanwoo slurry with alum and aluminum chloride. In addition, the reduction in heavy metal should be associated with reduction in pH.

In conclusion, the results of this study suggest that alum and aluminum chloride additives at rate of 1.5 g were cost-effective management practice that significantly reduces heavy metal from hanwoo slurry, while it may be improved environmental management.

Key Words : Chemical additives, Dry matter, pH, Heavy metal, Hanwoo slurry

1. 서론

오늘날 축산업의 지속적인 발전은 친환경적이면서 경제적인 측면을 추구할 수 있는 양립가능성에 의존하며 심지어 지속가능성(sustainability)까지 직접적인 영향을 준다고 보고되고 있다(Francis, 1995; Fretz 등,

*Corresponding author : In Hag Choi, Research Institute for industrial animal medicine, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-19-527-7422
E-mail: wicw@chol.com

1993). 따라서 축산업에서도 이러한 환경문제를 오염 발생의 근원을 제거함으로써 친환경적 노하우를 통해 경쟁력을 높일 필요가 있다. 예를 들면, 우리나라 축산업으로부터 발생하는 영양소 유입량(nutrient input)과 생산량(output)을 비교한 분석한 Kim 등(1995)의 연구는 생산량보다 영양소 유입량이 3.5~9배 정도 높다고 하였다. 즉, 사료 중에 함유된 과잉영양소는 가축이 섭취 시 그대로 배출되어 분뇨의 형태로 저장탱크에 축적하게 된다. 따라서 이를 토양이나 경작지에 반복적으로 살포하는 경우, 토양 및 지하수와 지표수의 오염원이 된다는 것을 의미한다. 더 나아가 축적된 물질은 중금속을 함유하고 있어 축산환경에 영향을 줄 뿐만 아니라 낮은 함량에서도 인간과 가축에게 심각한 피해를 줄 수 있다(Harman 등, 2007).

더욱이 많은 보고에서는 가축의 사양관리 측면에서 볼 때, 축사의 제한된 지역에서 많은 양의 축산 폐기물(slurry, dirty water and farmyard manure)을 지속적으로 발생시켜 중금속 오염의 한 부분을 차지한다고 하였다(Salazar 등, 2007). 특히, 소 액상분뇨(cow slurry)는 바닥재(bedding materials), 사료, 세척수 및 가축분뇨의 혼합물 액상형태로서 건물(dry matter) 함량이 15% 내외로 알려져 있으며(Pain과 Menzi, 2003), Chamber 등(1999)과 Pain(2000)은 액상분뇨가 유기물의 다량 영양소 및 미량 영양소원으로 매우 중요한 역할을 한다고 보고하였다. 그러나 소 액상분뇨의 관심사는 물과 토양오염의 위험성을 최소한으로 줄이고 효율적인 사양관리와 실용성을 통하여 생산자들에게 경제적인 이점을 최대한으로 제공해야 한다는 점이다(Archer과 Marks, 1997; Wouter과 Verboon, 1993). 소 액상분뇨의 효율적인 이용에서 가장 중요한 요소는 액상분뇨의 화학성분 분석을 통해 결정할 수 있는 영양소의 함량과 적절성을 이해하는 것이다. 한 예로 유럽국가에서는 액상분뇨를 토양에 시비하기 전 실험실에 보내어 성분을 분석하여 생산자들에게 알려 주도록 권장하고 있다(Van Kessel 등, 1999; Williams 등, 1999). 또한 추가적으로 컴퓨터를 이용한 프로그램의 운용으로 액상분뇨의 합리적인 이용과 작물이 필요로 하는 영양소의 양을 맞추기 위하여 유기비료

로서의 가치와 적절한 양을 조절하는 정보를 제공하기도 한다(Salazar 등, 2007). 결국 가축분뇨에서 발생되는 중금속함량은 가축사료로부터 기인된 것이며, 과학적인 사료 조절시스템으로 조절할 수 있지만 환경적인 측면을 동시에 고려할 때, 가장 적절한 방법으로는 화학제재를 소 액상분뇨에 첨가하는 방법이다. 화학제재(Fe와 Al)를 이용한 중금속 저감에 관한 연구는 Moore 등(1998)에 의해 처음으로 보고되었으며, 황산알루미늄(aluminum sulfate, alum)을 깔짚에 첨가한 유거수(runoff)실험에서 중금속함량이 현저히 감소된다고 하였다. 그 후, 가금분야에 화학제재를 이용한 연구가 꾸준히 증가하게 되었다. 그러나, 화학제재를 젖소 액상분뇨에 적용하여 인 함량을 줄일 수 있다는 연구보고(Lefcourt과 Meisinger, 2001)는 있었지만 중금속 저감에 대한 연구는 거의 보고되지 않았다.

따라서 본 연구는 실험실 연구를 통해 화학제재인 황산철(ferrous sulfate), 황산알루미늄(alum) 및 염화알루미늄(aluminum chloride)을 수준별로 한우액상분뇨에 첨가하여 중금속 함량을 비교 분석함으로써 어느 화학제재가 효과적으로 환경 오염원을 줄일 수 있는지에 대한 기초 자료로 제공하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 준비 및 시료 채취

본 시험과 사양 프로그램은 대구대학교 한우 사육농장(20두 규모)에서 수행하는 규칙과 기준에 따라 실시되었다. 한우 액상분뇨 채취는 2003년 11월에 실시하였으며, 저장탱크에 각각 1 m, 1.5 m, 2 m 크기의 분뇨채취기(지름 5 cm의 플라스틱 관)를 이용하여 깊이 따라 서로 다른 4지점에서 채취하였다. 채취한 4 L의 한우 액상분뇨 샘플을 잘 혼합하여 subsample을 채취하고 2 L plastic bottle에 옮겨 분석을 위하여 4°C 냉장고에 보관하였다.

2.2. 화학제재첨가

황산철(FeSO_4 , ferrous sulfate), 황산알루미늄 [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, aluminum sulfate(alum)] 및 염화알루미늄(AlCl_3 , aluminum chloride)이 본 실험에 이용되었으며, 한우 액상분뇨에 첨가되는 비율은 아래

와 같다.

- 1) 대조구
- 2) FeSO₄, Alum 및 AlCl₃ 1.0 g/25 g 한우 액상분뇨 (hanwoo slurry)
- 3) FeSO₄, Alum 및 AlCl₃ 1.5 g/25 g 한우 액상분뇨 (hanwoo slurry)

2.3. 한우 액상분뇨의 중금속 분석 방법

pH 측정은 한우 액상분뇨를 바로 여과시키지 않고 pH meter(Mettler Delta 350, CH-8902 Urdorf, Switzerland)로 즉시 분석하였다. 그리고 건물함량 결정을 위하여 수분함량을 먼저 측정 후 100으로 뺀 다음 계산되었다. 수분함량은 한우 액상분뇨의 유기물 함량 변화를 막기 위하여 건조오븐을 이용하여(63°C, 72시간) 무게 차이로 계산되었다(Kithome 등, 1999). 한우 액상분뇨의 중금속 분석(Nahm, 1992)은 수분 측정 후, 건조된 1 g의 한우 액상분뇨 시료를 3 mL Mg(NO₃)₂ · 6H₂O와 도가니에 함께 넣고 건열기(hot plate)에서 충분히 건조시켰다. 여기에 3 mL HNO₃를 도가니에 가하여 건조시킨 후, 이런 과정을 3회 반복하였다. 마지막으로 5 mL의 HCl를 가하고 건조시켜 처리한 시료를 550°C에서 4시간 정도 회화시킨 다음 1/4 HCl로 분해하였다. 분해된 시료액은 거름종이(Whatman No 1.)로 여과시켜 채취한 다음 일정한 비율로 희석하였다. 그리고 이 시료액을 원자흡광분광광도계(atomic absorption spectrophotography, AAS)

를 이용하여 Fe, Al, Zn 및 Cu 함량을 분석하였다.

2.4. 통계처리

본 시험에서 얻어진 자료의 통계처리는 SAS package (1990)를 이용하여 GLM procedure로 분산분석을 실시하였다. 처리 평균간 비교는 Duncan's Multiple Range Test(1955)로 수행하였으며, 유의성은 P < 0.05 수준에서 인정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다양한 화학제재를 첨가 수준에 따라 한우 액상분뇨에 첨가하여 분석된 건물(dry matter) 함량과 pH에 대한 영향을 나타내고 있다. 한우 액상분뇨를 채취하여 분석한 건물함량(Fig. 1A)은 FeSO₄, Alum 및 AlCl₃ 1.0g과 1.5 g 처리구가 대조구보다 증가하였다(P < 0.05). 그리고 대조구의 건물함량 범위는 6.82~9.80%, 처리구는 9.98~13.94%로 모든 화학제재 1.5 g 처리구에서 건물함량이 가장 높게 나타났다. 이 결과는 화학제재 첨가 수준을 높일수록 한우 액상분뇨와 화학제재의 결합력으로 인해 수분함량이 감소된다는 것을 의미한다. 보고된 액상분뇨의 건물함량 범위는 15% 범위 내로 본 연구 결과와 비슷한 경향이었다(Pain과 Menzi, 2003). 또한 액상분뇨는 유기물(organic matter)을 포함하기 때문에 축사에서 유출되는 건물(dry matter)의 높은 비율을 차지하며 토양에

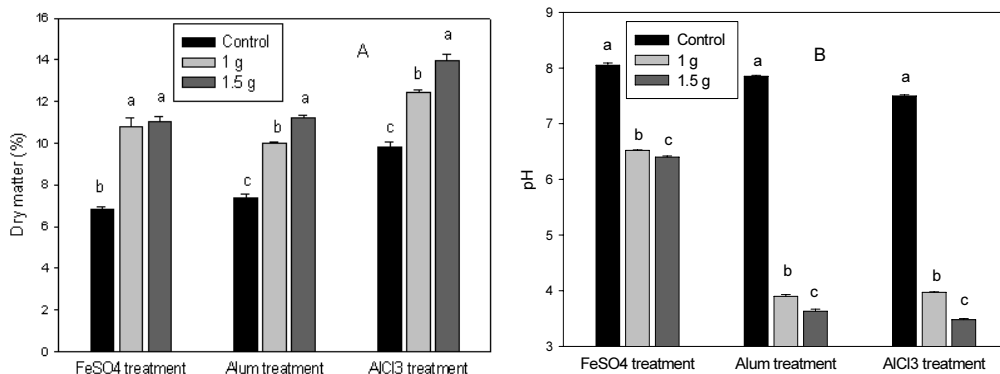


Fig. 1. Treatment effect on (A) dry matter and (B) pH in hanwoo slurry with ferrous sulfate, alum and aluminum chloride. Data presented are mean (±SEM) values. ^{a-c} Bars with the same letters are not significantly different at P < 0.05.

서 이용될 때 중요한 유기물 공급원으로 작용한다. 그러나 사료에는 다양한 무기물 영양소가 들어 있다 하더라도 과잉 공급될 때는 액상분뇨에 첨가되어 중금속함량 증가 원인이 되기도 한다.

pH(Fig.1B)는 대조구보다 다양한 화학제재 처리구에서 감소되는 것으로 나타났다($P < 0.05$). 관측된 대조구의 pH는 7.50~8.05, 황산철 첨가수준에서는 pH가 6.52~6.40 였다. 가장 낮게 관측된 pH값은 황산알루미늄과 염화알루미늄 처리구로 첨가수준에 따라 3.97~3.48로 다양한 범위로 나타났다. 축분뇨에 화학제재를 첨가하여 보고된 pH 범위는 축 분뇨와 화학제재 종류 및 특성에 따라 다르게 관측 된다고 하였다(Dou 등, 2003; Lefcourt과 Meisinger, 2001; Smith 등, 2004). 한 예로 Lefcourt과 Meisinger (2001)의 연구는 황산알루미늄 첨가수준을 다양한 비율로 젖소 액상분뇨에 첨가했을 때 pH범위는 6.5로 대조구(pH

7.5)보다 감소되었지만, 지오라이트(zeolite)의 경우는 대조구보다 높았다고 하였다. 화학제재를 이용한 축분뇨 연구는 원래 pH를 조절하여 암모니아와 수용성인 함량을 감소시키는데 주목적이 있다.

Fig. 2는 한우액상분뇨에 화학제재를 첨가수준에 따라 분석된 중금속함량을 나타내었다. Fe와 Al을 분석한 결과(Fig. 2A와 2B)를 보면 FeSO_4 처리구는 Fe 함량과 Alum과 AlCl_3 처리구의 Al함량이 증가되는 것은 당연한 결과이며 Alum과 AlCl_3 처리구의 Fe함량과 FeSO_4 처리구의 Al함량이 감소되는 것으로 관측되었다($P < 0.05$). 대조구와 비교할 때 Alum과 AlCl_3 처리구의 Fe함량은 11~29%, FeSO_4 처리구의 Al함량은 7~12%의 범위로 감소되었다. 보고된 액상 분뇨에 함유된 Fe와 Al함량은 축분뇨의 성상에 따라 다르며 그 범위는 각각 0.6~17 g/kg, 1.9~72 g/kg으로 알려져 있다(Salazar 등, 2007). 그리고 황산알루미늄(alum)을 깔짚 (poultry

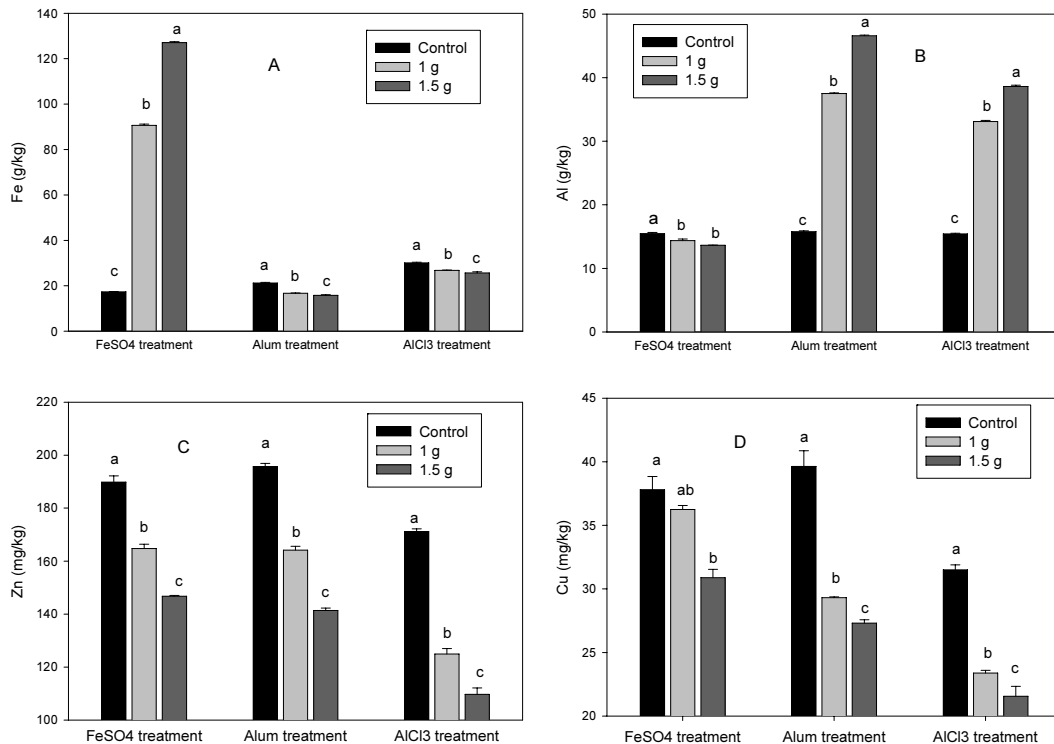


Fig. 2. Treatment effect on (A) Fe, (B) Al, (C) Zn and (D) Cu in hanwoo slurry with ferrous sulfate, alum and aluminum chloride. Data presented are mean (\pm SEM) values. ^{a-c} Bars with the same letters are not significantly different at $P < 0.05$.

litter)에 처리하여 작물이 자라고 있는 토양 구획 내에 시비한 후 인공강우실험 (rainfall simulation)을 실시한 Moore 등(1998)의 연구에서는 Fe 농도가 감소된다고 보고하였다. 이들 연구는 수용성 알루미늄 (soluble Al)농도는 깔짚의 종류에 영향을 주지 않았다고 하였다. 예외적으로 Fe을 이용한 가금(닭)에 대한 동물실험에서는 Fe 독성 때문에 축사 내에서 가금 폐사율이 증가된다고 보고하였다(Pescatore과 Harter-Dennis, 1989).

Zn과 Cu 함량(Fig. 2C와 2D)은 대조구보다 FeSO₄, Alum 및 AlCl₃ 처리구에서 감소되는 것으로 나타났다 (P<0.05). 이들 화학제재 처리구의 Zn 함량은 13~36%, Cu 함량은 4~32%로 감소되었다. 이 결과는 화학제재의 종류에 따라 Zn과 Cu 함량의 감소 범위가 다르다는 것을 보여주고 있다. Salazar 등(2007)에 따르면 젖소 액상 분뇨에 함유된 Zn과 Cu 함량은 각각 4.77~1,049 mg/kg, 13.8~1,498 mg/kg의 범위로 다양하다고 보고하였다. 그러나 실질적인 수질오염을 일으키는 문제는 Cu 이므로 Moore 등(1998)의 연구에서도 보고되었다. 이들 연구는 깔짚에 황산알루미늄을 첨가하지 않은 대조구의 유거수로부터 채취하여 분석한 Cu 농도(up to 1 mg Cu L⁻¹)는 높다고 하였다. Moore 등(1997)의 다른 연구에서는 가금이 계사에서 성장하는 동안 깔짚에 황산알루미늄을 처리구와 처리하지 않은 구의 화학적 조성을 비교 분석한 결과 처리구에서 Zn과 Cu 함량이 감소된다고 보고하였으며 본 연구 결과를 뒷받침하고 있다. 현재까지 중금속 함량을 감소시키는 화학제재와 관련된 메카니즘은 정확히 보고되지 않았지만, 일반적으로 Al과 Fe 등을 포함하는 화학제재를 깔짚이나 축분에 첨가하여 인이 감소되는 주 요인은 물이나 하수(sewage)에서 침전반응에서 보듯이 낮은 pH에 주목을 하고 있다. 그러므로 본 연구에서 다양한 화학제재를 한우액상분뇨에 첨가시 중금속함량 감소는 아마도 pH 감소와 관련이 있는 것으로 가설로 제시할 수 있다. 본 연구의 중요한 관점의 하나는 다양한 화학제재를 평가하는 것으로 한우액상분뇨에 FeSO₄를 첨가하는 것 보다 Alum과 AlCl₃를 1.5 g 수준에서 첨가하는 것이 중금속함량 감소에 효과적이며 토양에 시비 후 비점 오염원(non-point source)을 최대한 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

화학제재를 이용한 방법은 환경개선을 목적으로 한우산업에 적용된 사례는 없으며, 본 연구에서는 다양한 화학제재를 한우 액상분뇨에 첨가하여 중금속 함량에 미치는 영향을 조사하여 환경문제를 최소화하고 축산환경 개선 방법에 적용하고자 그 기초자료를 얻고자 하는데 그 목적이 있다. 한우 액상분뇨에 화학제재인 황산철, 황산알루미늄 및 염화알루미늄을 각각 1.0 g과 1.5 g을 첨가하였을 때 중금속함량 변화를 보게 되면, 건물함량은 이들 화학제재의 첨가에 의해 증가되었으며 pH는 감소되는 것으로 나타났다. 또한 황산알루미늄과 염화알루미늄 처리구의 Fe 함량은 11~29%, 황산철 처리구의 Al 함량은 7~12%의 범위로 감소되었다. 그리고 황산철, 황산알루미늄 및 염화알루미늄 처리구는 대조구와 비교할 때 Zn 함량은 13~36%, Cu 함량은 4~32%로 감소되었다. 전체적인 화학제재 특성 평가 면에서는 화학제재의 첨가수준을 1.5 g으로 처리하는 것이 중금속 함량에 효과적인 것으로 나타났다.

본 연구 결과를 종합하면, 화학제재 이용은 한우액상분뇨에 함유된 중금속 함량을 줄일 수 있으며, 중금속을 감소시키는 메카니즘은 pH 감소와 관련이 있음을 가설로 제시할 수 있었다. 따라서 염화알루미늄(aluminum chloride)을 수준 별로 한우 액상분뇨에 첨가하면 오염발생의 근원을 제거함으로써 효과적으로 환경 오염원을 줄일 수 있으며, 친환경적 환경개선을 통한 축산기업의 경쟁력을 향상 시킬 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 향후 연구를 통해 화학제재 첨가 시 축산분뇨 중에 함유된 중금속과 pH 감소 관계에 대한 좀 더 정확한 평가가 필요하다.

참고 문헌

- Archer, J. R., Marks, M. J., 1997, Control of nutrient losses to water from agriculture in Europe, 31, Proceedings No 405. The International Fertiliser Society, London, UK.
- Chambers, B., Nicholson, N., Smith, K., Pain, B., Cumby, T., Scotford, I., 1999, Managing livestock manures: Making better use of livestock manures

- on arable land, Booklet 1, Ministry of Agriculture, London, UK, 25.
- Dou, Z., Zhang, G. Y., Stout, W. L., Toth, J. D., Ferguson, J. D., 2003, Efficacy of alum and coal combustion by-products in stabilizing manure phosphorus, *J. Environ. Qual.*, 32, 1490-1497.
- Duncan, D. B., 1955, Multiple range and multiple *F*-test, *Biometrics.*, 11, 1-42.
- Francis, C., 1995, What is sustainability? In: proceeding of Agriculture and People Building a Shared Environment, Ithaca, NY. Oct 9-10. University of Nebraska, Lincoln, NE, 70-71.
- Fretz, T. A., Keeny, D. R., Sterrett, S. B., 1993, Sustainability: Defining the new paradigm, *Horticulture Technol.*, 3, 118-126
- Harman, G. E., Patrick, R. A., Spittler, T. D., 2007, Removal of heavy metals from polluted waters using lignocellulosic agricultural waste products, *Industrial Biotechnol*, 3, 366-374.
- Kim, K. S., Choi, H. L., Kang, S. M., 1995, The improvement of animal manure systems and their utilization, Korean National Livestock Research Report, 24-32.
- Kithome, M., Paul, J. W., Bomke, A. A., 1999, Reducing N losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments, *J. Environ. Qual.*, 25, 194-201.
- Lefcourt, A. M., Meisinger, J. J., 2001, Effects of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition, *J. Dairy Sci.*, 84, 1814-1821.
- Moore, P. A. Jr., Haggard, B. E., Daniel, T. C., Edwards, D. R., Shreve, B. R., Sauer, T. J., 1997, Demonstration of nutrient management for poultry litter using alum precipitation of soluble phosphorus, Final Report to U.S. EPA for Federal Assistance Project No. 9006749920.
- Moore, P. A. Jr., Daniel, T. C., Gilmour, J. T., Shreve, B. R., Edwards, D. R., Wood, B. H., 1998, Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate, *J. Environ. Qual.*, 27, 92-99.
- Nahm, K. H., 1992, *Practical Guide to Feed, Forage and Water Analysis*(English Edition), Yoo Han Pub. Co.; Seoul, South Korea.
- Pain, B., 2000, Control and utilization of livestock manures, in: Hopkins, A. (ed.), *Grass: its production and utilization*, British Grassland Society, 3rd ed, Blackwell Science Ltd., Oxford, UK, 343-364.
- Pain, B., Menzi, H., 2003, Glossary of terms on livestock manure management, Recycling agricultural, municipal and industrial residues in agriculture network, Swiss College of Agriculture, Zollikofen, Switzerland, 59.
- Pescatore, A. J., Harter-Dennis, J. M., 1989, Effect of ferrous sulfate consumption on the performance of broiler chicks, *Poult. Sci.*, 60, 937-940.
- Salazar, F., Dumont, J. C., Chadwick, D., Saldana, R., Santana, M., 2007, Characterization of dairy slurry in southern Chile farms, *Agricultura Tecnica.*, 67, 155-162.
- SAS Institute, 1990, SAS/STAT user's guide, Version 6. 4th ed, SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Smith, D. R., Moore, P. A. Jr., Haggard, B. E., Maxwell, C. V., Daniel, T. C., VanDevander, K., Davis, M. E., 2004, Effect of aluminum chloride and dietary phytase on relative ammonia losses from swine manure, *J. Anim. Sci.*, 82, 605-611.
- Van Kessel, J. S., Thompson, R. B., Reeves, J. B., 1999, Rapid on-farm analysis of manure nutrients using quick tests, *J. Prod. Agr.*, 12, 215-224.
- Williams, J. R., Hurst, C. L., Chambers, B. J., Brookman, S., Chadwick, D., 1999, Rapid methods for the analysis of readily available nitrogen in manure, in: Corral A. J. (ed.), *Accounting for nutrients: a challenge for grassland farmers in the 21st Century*. Proceeding of the BGS Occasional Symposium No 33, November 22-23, British Grassl and Society, Great Malvern, Reading, UK, 171-172.
- Wouters, A., Verboon, M., 1993, Handling of slurry in relation to the environment on dairy farms in the Netherlands, in: Hopkins, A., Younie, D. (eds.), *Forward with grass into Europe*, Proceeding of the BGS Winter Meeting N°27, Great Malvern, November 16-17. British Grassland Society, Great Malvern, Reading, UK, 85-96.