

액상염화알루미늄을 이용한 축산 폐기물 속의 중금속 저감 효과

김창만 · 최정훈¹⁾ · 최인학²⁾*

숙명여자대학교 화학과, ¹⁾한양대학교 화학과, ²⁾중부대학교 애완동물자원학과
(2012년 1월 16일 접수; 2012년 2월 23일 수정; 2012년 3월 21일 채택)

Using Liquid Aluminum Chloride to Reduce Heavy Metals from Animal Wastes

Chang-Mann Kim, Jung-Hoon Choi¹⁾, In-Hag Choi²⁾*

Department of Chemistry, Sookmyung women's University, Seoul 140-172, Korea

¹⁾*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

²⁾*Department of Companion Animal & Animal Resources Sciences, Joongbu University, Kumsan-gun 312-702, Korea*

(Manuscript received 16 January, 2012; revised 23 February, 2012; accepted 21 March, 2012)

Abstract

Recent research has demonstrated that treating poultry litter with alum (aluminum sulfate) and aluminum chloride can remove environmental threats (ammonia, soluble phosphorus and odor) posed by litter. However, scientific information available on heavy metal in poultry litter with liquid aluminum chloride is still lacked. The purpose of this study was to investigate the effects of applying liquid aluminum chloride to rice hulls on heavy metals and to provide basic information to producers. Six hundred 0-d-old broiler were assigned to 4 treatments (control, 100 g, 200 g and 300 g of liquid AlCl_3/kg of rice hulls, respectively) with 3 replicates of 50 birds. The experimental period lasted for 6 weeks. Liquid AlCl_3 was sprayed on the rice hulls surface using a small hand pump. Total Al contents increased ($P < 0.05$) with the increasing levels of liquid AlCl_3 levels over time in comparison with control groups. Total Cu and Pb were lowered in all liquid AlCl_3 treatments compared with the controls during 6 weeks. Significant differences in all treatments were found for total Cu contents at 2, 3 and 5 weeks and total Pb at 0, 1, 2 and 3 weeks. Total Zn contents decreased with time when compared with controls. However, no significant differences in total Zn contents were observed among all treatments. In light of environmental managements, spraying liquid AlCl_3 to rice hulls indicated the significant advantages in reducing heavy metals as well as improving poultry industrial competitiveness.

Key Words : Liquid aluminum chloride, Heavy metal, Poultry litter

*Corresponding author : In Hag Choi, Department of Companion Animal & Animal Resources Sciences, Joongbu University, Kumsan-gun 312-702, Korea
Phone: +82-19-527-7422
E-mail: wicw@chol.com

1. 서론

오늘날 축산업 발전의 큰 시류는 친환경·경영적 측면을 추구할 수 있는 지속가능성(sustainability)을 원칙으로 하고 있다(Kim 등, 2010). 이를 위해 축산업에서 우선해야 할 일은 대외적으로 FTA도입으로 발생하는 문제점을 최소화하는 방안의 하나인 친환경 경영도입을 통한 경쟁력 확보와 축분의 특성 가치를 재평가하는 것이다. 축분들 가운데 특히 깔짚(poultry litter)의 생산량은 여러 나라에서 크게 증가하는 추세에 있다. 한 예로, 영국에서는 매년 150만 톤이 가금산업으로부터 생산되고 있다(Industrial Fibrowatt Group). 이렇게 생산된 깔짚의 가장 효율적인 관리 방안은 유기질 비료로 사용되는 퇴비의 효능을 최대한 되살려 토양에 살포 재활용하는 것이다. 이는 환경오염원은 감소시키고 경제성은 향상시켜야 한다는 것을 의미한다. 문제는 깔짚의 장점이 경제적인 측면에서 입증되었다 하더라도 매년 같은 장소에 깔짚을 반복적으로 살포하는 것은 인을 포함한 중금속 오염과 같은 2차적인 환경오염 문제가 발생된다고 보고되었다(Choi 등, 2008; 2009).

지금까지 보고된 깔짚에서 발생하는 주요 문제점은 암모니아의 휘발(ammonia volatilization), 악취의 방출(offensive odor release) 그리고 저장기간 동안 침전물 형성으로 인한 처리 문제(handling problems due to the formation of sediments during storage) 등을 포함하고 있다(Pain 등, 1987). 이러한 문제점의 근본적인 원인은 다른 축분에 비하여 상대적으로 계분의 깔짚에 함유된 중금속 함량이 높기 때문이다(Sims과 Wolf, 1994). 즉 가금사료 속에 포함되어 있는 중금속 농도가 높기 때문에 계분과 깔짚에서 높게 나타난다(Kunkle 등, 1981). 몇몇 보고에서는 계분과 깔짚 등과 같은 축분을 시비하는 작물에서 중금속들의 독성이 유발되며, 특히 시비 장소의 토양표면에서는 비소(As), 구리(Cu) 및 아연(Zn) 등의 함량이 높다고 하였다(Kingery 등, 1994; Sims과 Wolf, 1994).

결국 가금생산자들에게 경제적인 이점을 제공하기 위한 가장 쉬운 방법은 사료에 함유되는 중금속 함량을 줄이는 것이다. 그러나 이것은 과학적인 사료 조절시스템 방법이 요구되므로 많은 시간적 노력과

경비가 요구된다. 반면 환경경영적인 측면을 고려할 때, 가장 적절한 방법으로서 화학제재인 황산알루미늄(aluminum sulfate)이나 염화알루미늄(aluminum chloride)등을 깔짚에 첨가하는 것이다. 이것은 이미 Choi(2004)의 연구에서 이러한 화학제재의 첨가는 중금속 함량이 감소된다고 보고되었다. 그런데 이전 연구에서는 황산알루미늄(aluminum sulfate, alum)을 깔짚에 첨가시키면 중금속함량이 현저히 감소된다고 보고하였다(Moore 등, 1998). 그리고 최근에는 액상 염화알루미늄(liquid aluminum chloride)을 가금분야에 적용한 연구가 Choi과 Moore(2008)에 의해 보고되었다. 그러나 이러한 연구들은 모두 환경오염문제 즉 암모니아, 수용성 인 그리고 악취를 해결할 수 있는 방안으로 제시하였다. 하지만, 액상 염화알루미늄을 깔짚에 첨가함으로써 축산폐기물 속의 중금속을 저감시키는 연구는 거의 보고되지 않았다.

본 연구는 액상 염화알루미늄(liquid aluminum chloride)을 수준별로 왕겨에 첨가하고, 6주 후에 중금속 함량을 비교 분석하였다. 분석 결과로부터 깔짚에 함유된 중금속 함량을 저감시키기 위한 최적화점을 탐색하였다. 그리고 이를 가금 생산자들에게 친환경 경영 방안을 위한 기초 자료를 제공하고자 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 설계 및 시료 채취

본 실험은 보편적인 육계 사육 농장의 사양 프로그램에 준하였고, 육계 병아리(Cobb)를 총 12개 우리(pen)를 두었다. 처리구는 4처리구로 3반복, 각 50 수씩(총 600수) 배치한 난괴법으로 실험설계를 하였다. 육계사에 이용된 바닥재는 왕겨로써 약 5 cm 두께로 계사 바닥에 깔았다. 반 개방식 형태인 육계사육 농장은 병아리 입식 후 성장온도를 자동조절 되게 하였고, 사료와 물은 자유급식으로 하였으며 점등은 전 시험기간 동안 종야 점등을 실시하였다(Choi 등, 2009).

각 처리구의 샘플은 서로 다른 다섯 지점에서 약 200 g 깔짚(poultry litter) 샘플을 채취하여 잘 섞이도

록 흔들어 준 다음, 비닐 팩에 넣고 분석을 위하여 4°C의 냉장 보관하였다. 실험은 6주 동안 실시되었다.

2.2. 화학제제 첨가 비율

대조구에는 화학제제를 첨가하지 않았고, 처리구에는 액상 염화알루미늄이 들어 있는 분무기를 이용하여 왕겨 표면 위에 분무하였다. 액상 염화알루미늄은 일정비율로 염화알루미늄을 증류수에 녹여 만든 끈적끈적한 황색의 액상 물질이다. 화학제제 첨가 분무비율은 Choi 등(2009)이 제시한 비율을 동일하게 적용하였다. 첨가 비율은 다음과 같다.

- 1) 대조구(왕겨, 액상 염화알루미늄 분무하지 않음)
- 2) T1: 100 g of liquid aluminum chloride (액상 염화알루미늄)/kg of rice hulls (왕겨)
- 3) T2: 200 g of liquid aluminum chloride (액상 염화알루미늄)/kg of rice hulls (왕겨)
- 4) T3: 300 g of liquid aluminum chloride (액상 염화알루미늄)/kg of rice hulls (왕겨)

2.3. 중금속함량 분석

중금속 함량 분석을 위해 약 2 g 샘플을 건조기(drying oven)에 하루 정도 보관한 다음, 무게 차이로 수분 함량을 측정한 후 분석을 실시하였다. 우선, 건조된 0.5 g의 깔짚 시료를 도가니에 넣은 후, 약 3 mL $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 첨가하여 건열기(hot plate)에서 건조시켰다. 여기에 다시 약 3 mL HNO_3 를 가하여 건조시켰다. 이런 과정을 3회 실시하고 다시 약 5 mL의 HCl를 첨가하여 건열기에서 건조시켰다. 처리된 시료는 회화로 550°C에서 4시간 정도 회화시킨 다음 다시 1/14 N HCl로 분해하여 거름종이(Whatman No 1.)로 여과시켜 채취한 시료액을 희석하였다. 시료액은 ICP(inductively coupled plasma)를 이용하여 total Al, Cu, Pb 및 Zn 함량을 분석하였다.

2.4. 통계처리

본 연구의 통계 분석은 난괴법(a randomized complete block design)으로 하여 SAS package(1990)를 이용한 GLM procedure로 분산분석을 실시하였다. 처리 평균 간의 차이는 Duncan's Multiple Range

Test(1955) 검정으로 5% 수준에서 실시되었다.

3. 결과 및 고찰

6주 동안 액상 염화알루미늄의 첨가비율을 다르게 한 깔짚에서 분석된 total Al, Cu, Pb 그리고 Zn 함량의 변화를 Figure 1에 제시하였다. 전체적인 total Al 함량은 액상 염화알루미늄 처리구가 대조구보다 높았다($P < 0.05$). 액상 염화알루미늄 300 g 처리구가 다른 처리구보다 시간이 지남에 따라 total Al 함량이 높게 나타났다. 또한 시간이 증가할수록 모든 처리구에서 total Al 함량은 감소되었다. 이러한 결과는 액상 염화알루미늄 첨가 수준을 높일수록 깔짚에 함유된 total Al 함량이 높게 나타나는 것은 당연하다. Figure 1A에서 보듯이 0주의 액상 염화알루미늄 첨가는 순수 왕겨에만 적용되었기 때문에 total Al 함량이 높게 나타났고, 1주에서 6주로 가면서 total Al 함량이 감소된다. 그 이유는 왕겨에 계분이 침착 되는 양이 증가되어 액상 염화알루미늄과 반응이 일어난 결과에 기인한다고 볼 수 있다. 이전 연구에서도 순수 깔짚에 함유된 total Al 함량 범위는 0.8~10 g/kg로 본 연구 결과와 비슷한 수준에서 나타났다(Jackson 등, 2003; Warren 등, 2006). 한 예로, 정상적인 깔짚(normal litter)과 alum을 처리한 깔짚(alum-treated litter)을 토양에 시비하고, 작물생산량을 비교한 Shreve 등(1995)의 연구에서 alum 처리구가 단위면적당 생산량(fescue production)이 높다고 하였다. 그들은 Al은 토양이나 식물에 아무런 영향을 주지 않는다고 보고했으며, alum 처리구에서 작물생산량이 높은 이유가 pH에 기인한다고 보고하였다. 실제로 정상적인 pH(토양 pH가 4.5 이상 또는 물 pH가 5.5이상)상태에서 Al은 어류와 식물에게 모두 독성 상태로 존재하지 않는다(Moore 등, 1995).

Total Cu 함량은 2주, 3주 그리고 5주에서 통계적 유의성이 인정되었지만($P < 0.05$), 0주, 1주, 4주 및 6주에서는 화학제제에 대한 영향은 없었다($P > 0.05$). 전체적으로는 대조구와 비교할 때, 액상 염화알루미늄 처리구에서 total Cu가 감소되는 것으로 나타났다(Figure 1B). 처리구의 total Cu 함량 감소는 액상 염화알루미늄 300 g을 깔짚에 첨가했을 때 훨씬 효과적인

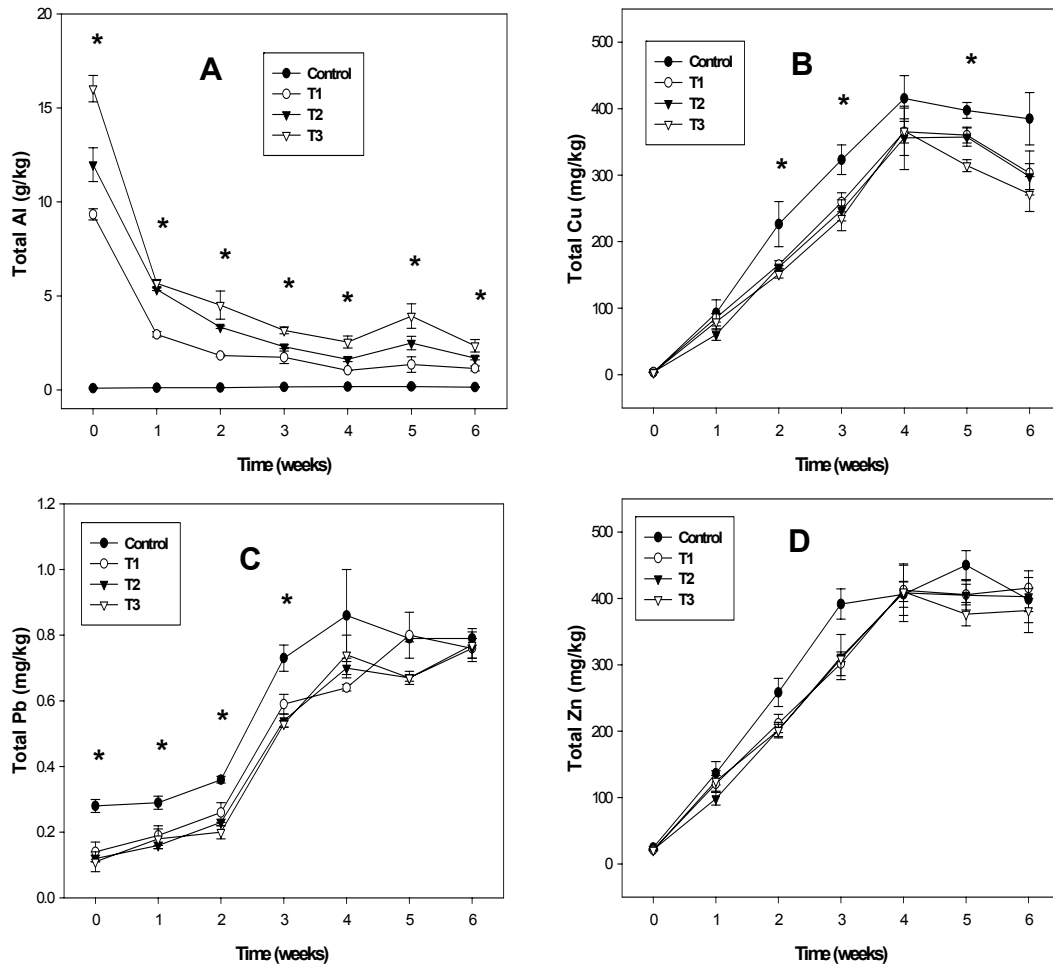


Fig. 1. Treatment effect on (A) Al, (B) Cu, (C) Pb and (D) Zn in poultry litter with liquid aluminum chloride. Values are means, with their standard errors represented by vertical bars. (*) Indicates significant ($P < 0.05$) treatment differences at same weeks. Treatment means T1 = 100 g of liquid $AlCl_3$ /kg of rice hulls; T2 = 200 g of liquid $AlCl_3$ /kg of rice hulls; T3 = 300 g of liquid $AlCl_3$ /kg of rice hulls.

인 결과를 보여주었고, 액상 염화알루미늄 100 g과 200 g 처리구는 비슷한 결과였다. Jackson 등(2003)은 깔짚에 함유된 total Cu 범위는 89~1204 mg/kg로 보고하였으며, 본 연구 결과(Figure 1B)와 일치하였다. 또 다른 연구에서는 total Cu 함량이 320 mg/kg의 범위라고 보고되었다(North과 Bell, 1990). Total Cu 함량은 사료 중에 함유된 영양소와 직접 연관된다. 즉 성장 중인 돼지에게는 생산성을 향상시킬 목적으로 사

료 중 Cu를 250 ppm 급여하고, 소의 경우, 독성에 영향을 주지 않는 수준인 구리 100 ppm정도가 함유된 사료를 섭취한다. 따라서 과잉 공급된 사료 및 섭취한 사료에 포함된 구리는 가축 대사작용을 거쳐 축분으로 배설되어 중금속 오염을 일으킨다는 것을 의미한다. 실제로 축분을 시비하여 토양으로부터 유거수(흐르는 물, runoff) 실험을 실시한 Edwards 등(1997)과 Moore 등(1998)의 연구에서는 Cu 수준이 각각 0.7

mg/L과 0.93 mg/L로 높다고 보고하였다. 따라서 일반적인 축분의 토양 살포보다는 액상 염화알루미늄의 깔짚에 첨가가 total Cu 함량을 감소시킨다는 것을 본 연구에서 보여주고 있다.

Total Pb의 경우에서도 대조구보다 액상 염화알루미늄의 처리구에서 감소되는 것으로 나타났다. 통계적 유의성은 0주, 1주, 2주, 그리고 3주에서 관측되었으며($P < 0.05$), 4주를 기점으로 이 후의 주에서는 통계적 유의성이 인정되지 않았다($P > 0.05$). 시간이 지남에 따라 모든 처리구는 total Pb 함량이 증가하는 경향이지만, 액상 염화알루미늄 200 g 처리구를 제외하고 5주에서 감소하여 다시 6주에서 증가하였다. 이런 현상은 깔짚과 액상 염화알루미늄이 결합되는 과정에서 발생하는 화학적 특성에서 기인된 것으로 판단된다. 특히, 깔짚에 함유된 total Pb의 보고된 범위는 0.8~35 mg/kg으로 알려져 있다(North과 Bell, 1990; Jackson 등, 2003). Figure 1C에서 total Pb 함량은 보고된 범위 내에 있었으며, 분명한 것은 액상 염화알루미늄이 total Pb를 감소시킨다는 사실이다. 그러나 액상 염화알루미늄이 total Cu와 Pb를 감소시키는 메커니즘에 대한 보고와 이유는 알려져 있지 않다.

Figure 1D는 total Zn 함량을 나타낸 결과이다. 액상 염화알루미늄 첨가 수준에 따라 total Zn 함량이 대조구보다 5주까지는 감소되지만 6주에서는 반대의 결과를 보였다. 이는 분석하는 기기의 측정 범위의 한계로 나타나는 오류로 판단된다. 통계적 유의성은 모든 처리구에서 전 기간 동안 관측되지 않았다($P > 0.05$). 이러한 결과는 액상 염화알루미늄의 처리가 total Zn 함량에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 더 나아가 계사 내에서 성장하고 있는 가금을 이용한 동물 실험에서 Moore 등(1997)은 깔짚에 황산알루미늄(aluminum sulfate, Alum)을 처리했을 때 깔짚 내 화학적 조성, 즉 Zn 함량이 감소된다고 보고하였다. Jackson 등(2003)에 따르면 깔짚에 함유된 total Zn 함량은 132~595 mg/kg 범위로 다양하다고 보고하였다. 본 연구에서 분석된 total Zn 함량은 이 범위 내에 모두 포함되는 것으로 나타났다. 앞에서 언급된 total Cu와 마찬가지로 total Zn은 중금속 오염의 대표적인 물질의 하나로서 Moore 등(1998)의 연구에서 보고되었다. 이들의 연구에서는 유거수(runoff) 실험을 통해 깔

짚 비율을 높일수록 유거수 속에 함유된 Zn 함량이 0.44 mg/L로 높아 진다고 하였다.

4. 결론

본 연구는 계사 내 왕겨에 액상 염화알루미늄을 분무하여 축산 폐기물 속의 중금속 함량에 미치는 영향을 조사하고, 이를 가금생산자들에 친환경 경영 방안 에 대한 기초 자료로 제공하고자 수행하였다. 처리구에서는 액상 염화알루미늄이 있는 분무기를 이용하여 왕겨 표면 위에 각각 100 g, 200 g, 그리고 300 g 비율로 분무하였다. 중금속함량 변화를 보면, 시간의 증가에 따라 total Al 함량은 액상 염화알루미늄의 첨가 수준에 따라 증가되었으며 통계적 유의성이 인정되었다($P < 0.05$). Total Cu와 Pb 함량은 대조구와 비교하여 전 기간 동안 감소되었다. 통계적 유의성은 total Cu의 경우 2주, 3주 그리고 5주에서 인정되었고, total Pb는 0주, 1주, 2주 그리고 3주에서 인정되었다($P < 0.05$). Total Zn 함량은 처리구에서 감소되었지만, 통계적 유의성은 모든 처리구에서 인정되지 않았다($P > 0.05$). 이러한 연구 결과는 환경 경영(environmental management) 관점에서 볼 때, 액상 염화알루미늄의 깔짚 분무는 축산 폐기물 속의 중금속 함량을 감소시켜 지속 능한 녹색경영의 대안이 될 수 있다. 또한 가금생산자들에게 FTA 개방에 따른 기업의 경쟁력을 높일 수 있는 기초자료로서 제공될 수 있다는 의미를 갖는다.

참고 문헌

- Choi, I. H., 2004, A study on reducing the environmental pollutants from animal feces and urine, Ph.D. Dissertation, Taegu University, Gyong San, South Korea.
- Choi, I. H., Moore, P. A. Jr., 2008, Effect of liquid aluminum chloride additions to poultry litter on broiler performance, ammonia emissions, soluble phosphorus, total volatile fatty acids, and nitrogen contents of litter, *Poult. Sci.*, 87, 1955-1963.
- Choi, I. H., Kim, J. N., Kwon, Y. M., 2008, Effects of chemical treatments on pH and bacterial population in poultry litter: a laboratory

- experiment. *Brit Poult. Sci.*, 49, 497-501.
- Choi, I. H., Yi, S. J., Choi, J. H., 2009, Effects of liquid aluminum chloride amendments to rice hulls on pH and soluble reactive phosphorus contents, *Korean. J Environ. Sci.*, 18, 589-594.
- Duncan, D. B., 1955, Multiple range and multiple *F*-test, *Biometrics.*, 11, 1-42.
- Edwards, D. R., Moore, P. A. Jr., Daniel, T. C., Srivastava, P., Nichols, D. J., 1997, Vegetative filter strip removal of metals in runoff from poultry litter-amended fescuegrass plots, *Trans. ASAE.*, 40, 121-127.
- Industrial Fibrowatt Group, <http://www.fibrowatt.com>.
- Jackson, B. P., Bertsch, P. M., Cabrera, M. L., Camberato, J. J., Seaman, J. C., Wood, C. W., 2003, Trace element speciation in poultry litter, *J. Environ. Qual.*, 32, 535-540.
- Kim, C. M., Choi, J. H., Ko, S. H., Choi, I. H., 2010, A study on decreasing metals from hanwoo slurry with chemical additives, *Korean. J Environ. Sci.*, 19, 1385-1390.
- Kingery, W. L., Wood, C. W., Delaney, D. P., Williams, J. C., Mullins, G. L., 1994, Impact of long-term application of broiler litter on environmentally related soil properties. *J. Environ. Qual.*, 23, 139-417.
- Kunkle, W. E., Carr, L. E., Carter, T. A., Bossard, E. H., 1981, Effect of flock and floor type on the levels of nutrient and heavy metals in poultry litter, *Poult. Sci.*, 60, 1160-1164.
- Moore, P. A. Jr., Daniel, T. C., Edwards, D. R., Miller, D. M., 1995, Effects of chemical amendments on ammonia volatilization from poultry litter, *J. Environ. Qual.*, 24, 293-300.
- 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.
- North, M., Bell, D., 1990, Commercial chicken production manual, 4th ed. Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- Pain, B. F., Thompson, R. B., De La Cremer, L. C. N., Ten Holte, L., 1987, The use of additives in livestock slurries to improve their flow properties, conserve nitrogen and reduce odours. P. 229-246. *In* Van Der Meer et al. (ed.) Development in plant soil sciences. Animal manure on grassland and fodder crops. Fertiliser or waste? Martius Nijhoff Publ., Dordrecht, the Netherlands.
- SAS Institute, 1990, SAS/STAT user's guide, Version 6. 4th ed, SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Shreve, B. R., Moore, P. A. Jr., Daniel, T. C., Edwards, D. R., 1995, Reduction of phosphorus in runoff from field-applied poultry litter using chemical amendments, *J. Environ. Qual.*, 24, 106-111.
- Sims, J. T., Wolf, D. C., 1994, Poultry manure management: Agricultural and environmental issues, *Adv. Agron.*, 52, 1-83.
- Warren, J. G., Philips, S. B., Mullins, G. L., Zelanzy, L.W., 2006, Impact of alum-treated poultry litter applications on fescue production and soil phosphorus fractions, *J. Environ. Qual.*, 70, 1957-1966.