

이축분종(異畜糞種) 퇴비에서의 중금속 화학종분화(化學種分化)

고한중 · 최홍림 · 김기연

서울대학교 농생명공학부

Heavy Metal Speciation in Compost Derived from the Different Animal Manures

H. J. Ko, H. L. Choi and K. Y. Kim

School of Agricultural. Biotechnology, Seoul National University

ABSTRACT

Composting animal manure is one of feasible treatments that reserves some portion of nutrients of manure. Although the application of compost to arable land has many advantages, the repeated cultivation of the agriculture land will accumulate the level of heavy metals in the soil which is potentially harmful to people and animals. Therefore it is important to know the characteristics concentration and species of heavy metals in a variety of chemical forms than just total content of the metal. Because the metals in different forms have different mobilities and bioavailabilites. The aim of this study was to examine the total content and the chemical forms of the heavy metals; Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb in the animal manure composted with sawdust or rice hull as a bulking agent. A total of 75 compost samples were collected throughout the country and classified into the three groups in accordance with the characteristics of raw materials: swine manure, poultry manure, and mixed(swine + poultry + cattle)manure. The compost samples were analyzed for total metal content and fractionated by sequential chemical extractions to estimate the quantities of metals: exchangeable, adsorbed, organically bound, carbonate and residual. The results showed that the heavy metal concentrations in all compost samples were lower than the maximum acceptable limits by the Korea Compost Quality Standards. The concentrations of heavy metals in the swine manure compost were higher than those of both the poultry and the mixed manure compost except for Cr. Zn and Cu concentrations of three different compost ranged from 157 to 839 mg Zn/kg DM(dry matter) and from 47 to 458 mg Cu/kg DM, depending on the composition of animal manures. The predominant forms for extracted metals were Cr, Ni, Zn, As and Pb, residual; Cu, organic; and Cd, carbonate. The results suggested that the legal standards for composts should be reexamined to revise the criteria on the total metal content as well as metal speciation.

(Key words : Compost, Heavy metals, Metal speciation, Sequential extraction, Mobility)

I 서 론

가축분뇨의 부적절한 관리로 인한 수질 및 대기 환경오염에 대한 각종 규제가 강화되고 일반인의 청정환경에 대한 관심이 증대되어 축산분뇨처리에 어려움을 겪고 있다. 반면, 고품질 안전 농산물을 생산하기 위한 유기농업에서는 고품질 유기질 비료의 수요가 증가하고 있

어 이를 상호보완할 수 있는 경종(耕種 - 축산(畜産) 연계체계 구축이 최근에는 축산분뇨 처리대책의 하나로 부각되고 있다. 2000년에는 축산분뇨 처리시설 설치농가 중 92%가 자원화 방법으로 축산분뇨를 처리하고 있으며, 이러한 추세는 향후 더욱 가속될 것으로 추정된다.(축산기술연구소, 2000; 농림부, 2001).

가축분뇨의 자원화 방법으로는 분뇨의 성상

본 연구는 2001년도 환경부 환경기초조사사업 연구지원비에 의해 수행되었음.

Corresponding author : Han J. Ko, School of Agric. Biotechnol., Seoul Natl. Univ., Seoul 151-742, Korea, Tel : 02-871-4822. E-mail : khj333@snu.ac.kr

에 따라 퇴비 및 액비화로 나눌 수 있다. 일반적으로 고형물의 처리방법 중 퇴비화가 매립이나 소각방법보다 유기물의 재활용과 환경보존 측면에서 매우 유용한 방법 중 하나이며(He 등, 1992; Greenway 및 Song, 2002), 퇴비의 사용과 관련되어 나라별 실정에 따라 일정기준을 적용하고 있다. 우리나라는 비료관리법에서 축분퇴비를 부산물 비료로 규정하여 유효성분과 중금속 같은 유해성분에 대한 법적기준을 제시하고 있다(농촌진흥청, 2002).

축분퇴비는 유기물이 풍부하여 토양에 환원시 비옥도를 향상시키는 장점이 있으나 장기적인 연용에 따른 토양 내 중금속의 지속적인 축적뿐만 아니라 용탈이나 유출에 의한 지하수 및 지표수의 오염을 가져올 수 있다(King 등, 1990; Moore 등, 1998). 이러한 원인은 성장촉진이나 사료효율 개선 등의 여러 가지 목적으로 사료에 첨가되는 Cu, Zn, As, Mn, Fe 및 Se 같은 미량원소들이 전량 동물체 내에서 이용되지 않고 일부 분뇨로 배출되기 때문이다(Sims 및 Wolf, 1994). 특히, 돈분뇨의 경우 Zn와 Cu 같은 특정 중금속이 우리나라에서는 퇴비의 원료로 이용할 수 없는 도시 고형폐기물이나 하수오수에 포함된 함량보다 높다는 보고(Mullins 등, 1982; Williams 등, 1984)가 있어 축분을 원료로 제조된 축분퇴비의 안전한 사용 및 이용활성화를 위해서는 축분 종류별 퇴비 내의 총 중금속 함량 조사와 더불어 가장 오염 잠재력이 높은 양돈사료와 돈분에 대한 중금속의 순환특성 연구가 필요하다. 또한 퇴비의 잠재적 오염 정도를 평가하는 데 기준으로 이용되고 있는 총 중금속 농도는 중금속의 이동성과 작물에 의한 흡수율에 대한 정보를 제공하는데 충분하지 못하다. 따라서 특정 추출액에 의한 중금속의 화학적 형태를 분류할 수 있는 단계별 추출법(sequential extraction procedure)의 적용이 필요할 것으로 판단된다(Tessier 등, 1979; Pichtel 및 Anderson, 1997).

현재까지 총 중금속 함량과 중금속 분화(分化)에 대한 연구들은 대부분 하수 슬러지와 도시 고형 폐기물 퇴비, 시용된 토양(Emmerich 등, 1982; Pichtel 및 Anderson, 1997)을 대상으

로 하였으며, 일부 돈 분뇨에 대한 연구가 보고되었으나(Miller 등, 1986; Hsu 및 Lo, 2001) 축분의 종류가 다른 퇴비에 대한 연구는 없었다. 따라서 본 연구는 축분의 종류에 따른 퇴비 내 총 중금속을 비교 분석하고, 단계별 추출법에 의한 중금속의 화학적 형태 분포도를 평가하여 퇴비의 품질 평가 시 활용 할 수 있는 유해성분의 함량과 토양 및 식물에 영향을 줄 수 있는 중금속의 화학종분화에 대한 기초 자료를 제공하고자 수행되었다.

II 재료 및 방법

1. 공시시료의 수집 및 조제

본 연구에 사용된 공시시료는 축분을 원료로 한 축분퇴비와 양돈사료 및 돈분으로 구분할 수 있다. 퇴비시료인 경우 가축분을 퇴비원료로 사용하였으며 조제원료와 퇴비제조공정 등에서 발생할 수 있는 퇴비공장개체별 변이를 최소화하기 위한 방안으로 Fig. 1에서 보는 바와

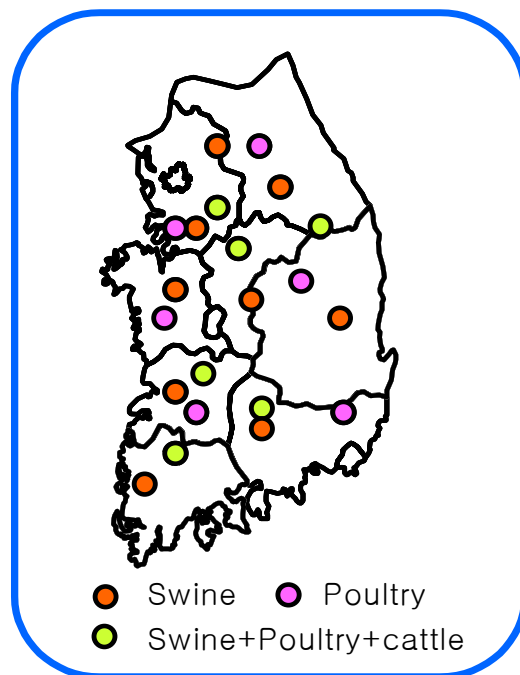


Fig. 1. Location map of compost sampling sites.

같이 전국에 걸쳐 돈분퇴비, 계분퇴비 및 혼합분퇴비(돈분 + 계분 + 우분)를 각기 25점씩 총 75점의 시료를 비료관리법(농업과학기술원, 1997) 시료 채취기준에 의거하여 시료 당 1kg을 채취하였다. 양돈사료의 경우 일반적으로 시판되고 있는 자돈 및 육성사료를 각기 10점씩 총 20점을 사료표준분석방법(축산기술연구소, 2001) 채취기준에 의하여 시료 당 1 ~ 2kg을 채취하였다. 한편, 돈분은 체중이 5 ~ 25kg인 자돈과 25 ~ 55kg인 육성돈의 대사시험과정에서 각기 6점씩 총 12점의 시료를 채취하였다. 모든 시료들은 60°C 순환식 열풍건조기에서 72시간 이상 충분히 건조시킨 후 1mm 스크린이 부착된 Wiley Mill(GmbH & Co Dietz 2001, Germany)로 2회 분쇄하여 2중 마개 플라스틱 보관병에 넣어 시료보관실에 보관하며 이화학적 분석에 사용하였다.

2. 분석방법

(1) 축분퇴비 내 총 중금속 함량 분석

퇴비 내 총 중금속 함량을 분석하기 위하여 Ternary solution($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$), HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 및 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 의 단일 또는 혼합 침출액들의 중금속 침출력을 비교, 선택하였다.

건조된 퇴비시료 1g을 칭량(稱量)하여 250ml 삼각 flask에 넣고 20ml HNO_3 을 가하여 하루 밤 방치시키고, 전열판(hot plate)에서 가열하여 흰 침전이 생길 때까지 건조(乾固)시킨다. 냉각 후 Ternary solution을 30ml 첨가하여 다시 가열시켜 분해액이 백색이나 투명한 갈색이 되면 분해를 멈추고 증류수를 가하며 거름종이(Whatman No. 6)로 여과한 후 여액 중의 Cu, Zn, Cr, Cd, Pb 및 As 농도를 유도결합 플라즈마 발광광도기(Shimadzu Model ICPS-1000IV, Japan)에서 각 성분의 표준용액으로 검량선(檢量線)을 작성한 후 측정하였다(농업과학기술원, 1999).

(2) 사료 및 분(糞) 내의 총 중금속 함량 분석

사료 내의 총 중금속 함량을 분석하기 위해

서 중금속 항목에 따라 건식법(dry ashing)과 습식법(wet ashing)을 구분하여 적용하였다(축산기술연구소, 2001). 즉, As나 Hg같은 원소들은 건식법 적용 시 휘산되는 문제가 발생하게 되므로 본 연구에서 As는 앞서 기술한 퇴비분석과 동일한 습식법을 적용하였고, 그 외의 Zn, Cr, Cu, Cd 및 Pb 원소들은 건식법을 이용하였다.

준비된 시료를 2g 칭량하여 도가니에 넣고 600°C 회화로에서 2시간 회화시킨 후 방냉(放冷)한다. 시료가 충분히 잠길 정도로 질산액을 첨가하고 다시 회화시켜 방냉한 후 증류수로 씻어내고 거름종이로 여과시켜 분석에 사용된 여액을 제조하였다. 한편, 돈분은 폐기물이 아닌 부산물비료의 원료로 포함되어 있으므로 총 중금속 함량 분석은 같은 부산물비료인 퇴비의 중금속 함량 분석 방법과 동일하게 수행되었다.

(3) 축분퇴비 내 중금속의 단계별 추출 함량 분석

축분퇴비 내 중금속 화학종분화에 대한 정보를 얻기 위해 Emmerich 등(1982)이 하수 오니 처리 토양에서 적용했던 5단계 단계별 추출법을 적용하였다. 건조와 분쇄 과정을 걸친 퇴비 시료 5g을 50ml polyethylene 원심 분리관에 넣고 0.5M KNO_3 25ml를 첨가하여 16시간 진탕(震盪)시킨 후 원심 분리하여 상등액을 분리하였다. 연속하여 25ml의 증류수를 첨가하고 2시간 진탕을 세 번 반복하고 앞서 실시한 것과 같은 방법으로 침출액을 분리하였다. 계속하여 0.5M NaOH 25ml를 넣어 16시간 진탕하고 다시 상등액을 분리하며, 0.05M EDTA 25ml를 첨가하여 6시간 진탕한다. 단계별 추출법의 마지막 단계로 4M HNO_3 25ml를 넣고 80°C 서 16시간 진탕 후 원심 분리하여 추출하는 일련의 과정을 실시하였다. 추출된 상등액의 중금속 농도는 유도결합 플라즈마 발광광도기(Shimadzu Model ICPS-1000IV, Japan)로 정량하였다. 침출 단계별 각각의 중금속 함량을 알아보기 위해 Sposito 등(1982)이 제시한 식(1)을 이용하였고 각 단계별 침출액 내의 중금속 함량(MC_{ex}) 합을 총 중금속 함량으로 간주하고

중금속의 형태별 분포를 계산하였다.

$$MC_{ex}(\mu\text{g}) = C \times 25\text{g} - C' \times M \quad (1)$$

여기서, C : 침출된 용액 내 중금속 농도($\mu\text{g/g}$)
 C' : 연속 침출법 중 선행 침출 용액 내 중금속 농도($\mu\text{g/g}$)
 M : 퇴비중에 남아있는 선행 침출 용액의 잔여량(g)

3. 통계 분석

통계처리는 SAS package program(1999)을 이용하여 분산분석을 실시하였으며, 처리 평균간 비교는 최소 유의차검정(LSD)을 이용하여 분석하였다.

III 결과 및 고찰

1. 총 중금속 함량 분석을 위한 침출액의 비교 및 선택

일반적으로 총 중금속 함량을 분석하기 위해서는 분석 대상물 내의 유기물과 무기물을 완전분해 할 수 있는 산 분해법(acid-extraction)을 적용하고 있으며, 분석 대상물에 따라 사용되는 침출액이 다르게 된다. 그러나 지금까지의 연구결과를 살펴보면 퇴비의 총 중금속 분석을

목적으로 사용된 침출액에 대한 기준이 명확하지 않다. 즉, 우리나라에서는 퇴비의 중금속 함량 분석을 위한 침출액으로 Ternary 용액($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$)을 명시하고 있는 반면 Ihnat 및 Fernandes(1997)와 Genevini 등(1997)은 $\text{HNO}_3 + \text{ClO}_4$ 혼합액을, Warman 등(1995) 및 Zorpas 등(2000)은 HNO_3 용액을, Pinamonti 등(1997)은 $\text{HNO}_3 + \text{Cl}$ 혼합액을 사용하여 중금속 함량을 분석하였기 때문에 직접 비교 평가는 어렵다. 따라서 퇴비 내의 총 중금속 함량을 분석하기 위한 적정 침출액 선정이 필요하다는 판단 하에 본 연구에서는 우선 기존의 연구에서 사용되었던 침출액들에 대한 비교 평가를 수행하였다.

Ternary 용액을 이용하여 침출된 중금속의 평균 농도를 100%로 간주하였을 때 다른 침출액들에 의한 중금속의 침출율은 Table 1에서 보는 바와 같다. 침출액에 따른 중금속 원소의 침출율은 Ni과 Pb를 제외하고는 모든 중금속 원소에서 Ternary 용액이 가장 좋은 침출력을 보이는 것으로 나타났다. Ni과 Pb의 경우 각각 HNO_3 과 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 혼합액에서 가장 좋은 침출력을 보이고 있으나 농도의 차이가 1ppm 내외로 극히 소량이며 이러한 차이는 시료의 수집이나 분석상의 오차에서도 충분히 발생할 수 있다는 점을 감안하면 Ternary 용액이 퇴비의 총 중금속 함량을 분석하기 위한 적정

Table 1. Recovery rate of the heavy metals by various extractants¹⁾

(Unit : mg/kg)

Extractant	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Ternary solution ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$)	10.42 (100%)	4.52 (100%)	218.89 (100%)	525.58 (100%)	9.32 (100%)	0.59 (100%)	5.85 (100%)
HNO_3	8.49 (81.5%)	4.78 (105.8%)	216.82 (99.1%)	520.38 (99.0%)	6.46 (69.3%)	0.39 (66.1%)	5.08 (86.9%)
$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	8.78 (84.3%)	4.20 (92.9%)	208.42 (95.2%)	480.33 (91.4%)	7.01 (75.2%)	0.19 (32.3%)	5.35 (91.5%)
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	6.44 (61.8%)	2.21 (48.9%)	154.32 (70.5%)	394.36 (75.0%)	4.03 (43.3%)	0.29 (49.2%)	2.81 (48.0%)
$\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$	9.97 (95.7%)	4.49 (99.3%)	154.01 (70.4%)	345.61 (65.8%)	9.11 (97.7%)	0.24 (40.7%)	6.83 (116.8%)

¹⁾ DM basis.

침출액이라고 사료된다. 또한 기존의 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ 혼합액을 사용하여 퇴비 내의 Cu와 Zn의 총 중금속 함량을 보고한 자료는 30% 가량이 침출되지 않았을 가능성이 있기 때문에 다른 자료와 비교 시 이를 보정해야 할 것으로 판단된다.

2. 축분의 종류에 따른 퇴비 내의 총 중금속 함량

Table 2는 돈분, 계분 및 혼합분(돈분 + 계분 + 우분)을 주 원료로 제조된 축분퇴비 내의 총 중금속 농도를 나타낸 것이다. 축분퇴비의 중금속 원소들 중에서 Cu와 Zn의 농도가 다른 중금속 원소들에 비해 매우 높은 것으로 분석되었으며, Cu의 농도 범위는 45 ~ 458mg/kg, Zn는 157 ~ 839mg/kg으로 나타났다. 축분의 종류에 따른 분류에서도 돈분과 혼합분을 조제원료로 사용한 퇴비의 중금속 농도가 계분퇴비에 비해 통계적으로 유의적인 차이를 보였다. 그 외의 중금속 원소인 Cr, Ni, As, Cd 및 Pb은 일반적으로 10mg/kg 미만의 농도로 분석되었다. 그러나 같은 축분을 이용하여 퇴비를 제조하더라도 퇴비 내의 중금속 함량 편차가 크게 나타나게 되는데 이러한 현상은 퇴비화 전처리 및 방법, 분뇨의 불균일성, 수분조절제의 차이 등이 원인으로 판단된다(Epstein, 1997; Hsu 및

Lo, 2001).

비료관리법에서는 축분퇴비를 부산물비료로 분류하여 총 8개의 중금속 원소에 대한 최대 허용량을 제시하고 있었으나 고품질 퇴비에 대한 요구에 부응하기 위해 2002년에는 기존의 보통 퇴비와 중금속 함량 허용치를 절반으로 감소시킨 그린(1급)퇴비 규격을 신설하여 퇴비등급화를 명시하였다(농촌진흥청, 2002). 본 연구에서 분석된 모든 축분퇴비의 총 중금속 농도는 보통 퇴비의 공정기준을 만족하고 있으며, 일부 퇴비는 Zn 농도가 그린(1급)퇴비의 최대허용량을 초과하는 경우도 있었으나 전반적으로 축분퇴비의 품질기준을 만족하는 것으로 사료된다.

3. 양돈사료 및 돈분 내의 중금속 함량

가축분뇨처리와 관련되어 가장 어려움을 겪고 있는 돈 분뇨는 사료 내의 과도한 광물질의 첨가로 인해 지속적인 퇴비화 이용에 제약조건이 되고 있다. 즉, 증체량과 사료 효율개선 목적으로 사료에 첨가되는 특정 광물질이 요구량을 훨씬 초과된 약리적 수준(pharmacological level)으로 급여되어 체내에서 이용되지 못하거나 이용되었더라도 상당 양 분으로 배설된다. 이러한 가축분의 토양 환원 시 여러 가지 형태의 오염을 일으킬 가능성이 있다(Baker, 1974;

Table 2. Total heavy metal contents of the composts with three different animal manures¹⁾
(Unit : mg/kg)

Compost ²⁾	Cr	Ni	Cu**	Zn*	As	Cd*	Pb
Pig manure	9.22±3.64 ^a	8.41±3.06 ^a	273.42±58.62 ^a	481.12±100.79 ^a	11.35±2.7 ^a	1.24±1.19 ^a	10.26±3.01 ^a
Poultry manure	6.18±2.13 ^a	3.32±1.01 ^a	55.30±12.63 ^b	216.74± 58.20 ^b	9.79±3.39 ^a	0.47±0.32 ^b	9.24±3.34 ^a
Mixed manure	11.53±1.56 ^a	6.48±2.35 ^a	199.22±70.7 ^a	444.70±116.45 ^a	8.31±4.24 ^a	1.11±1.08 ^a	7.47±2.90 ^a

¹⁾ DM basis.

²⁾ 25 samples each manure species.

Data : Mean ± Standard deviation.

^{a,b,c} Means within the column followed by the same letter are not significantly different.

* Significance at the 0.05 level.

** Significance at the 0.01 level.

Table 3. Heavy metal contents of pig feedstuff and manures¹⁾

(Unit : mg/kg)

Feed/Manure type ²⁾	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Weaner feed	5.49±0.90	1.23±0.29	85.19±23.71	345.23±103.70	1.66±0.43	0.13±0.10	1.08±0.67
Grower feed	5.39±0.51	0.84±0.13	60.55±14.60	66.56± 32.48	1.76±0.66	0.11±0.09	1.12±0.50
Weaner manure	12.04±4.74	6.41±0.95	432.51±46.08	824.69± 57.20	2.30±0.52	0.38±0.15	1.97±1.21
Grower manure	7.50±0.83	6.78±0.77	351.09±35.44	298.96± 34.26	3.54±1.27	0.17±0.08	1.08±0.24

¹⁾ DM basis.²⁾ 20 samples for the feeds and 12 samples for the manures.

Data : Mean ± Standard deviation.

Bernal 등, 1992; Jongbloed 등, 1999; 홍 등, 2002). 퇴비로서의 적합성 및 중금속 원소 저감 방안을 위하여 급여되는 양돈사료와 배출되는 분 내의 중금속 함량을 분석하였다.

본 연구에서 조사 분석된 사료 및 분 내의 중금속 함량은 Table 3과 같다. 자돈사료에서 가장 높은 중금속 원소는 Zn로서 233~ 35 mg/kg의 함량 범위를 보였다. 이는 어린 자돈의 Zn 요구량인 100mg/kg(NRC, 1998)과 사료관리법에서 제시하고 있는 120mg/kg을 초과하고 있으나 설사방지를 위해 첨가할 수 있는 2,500 mg/kg 보다는 낮은 수준이었다. 한편 육성돈 사료 내의 Zn와 Cu은 각각 18 ~ 66mg/kg과 22 ~ 60mg/kg의 함량 범위로 분석되었다. Nicholson 등(1999)은 자돈사료 내의 Zn 함량 범위가 212 ~ 2,920mg/kg, 육성사료는 193 ~ 914mg/kg 이라고 보고하여 본 연구의 결과보다 더욱 큰 편차가 있음을 알 수 있다.

자돈분의 Zn 평균농도가 824mg/kg으로 기존의 연구결과들과 비교하여 보면 919mg/kg을 보고한 연구결과 보다는 낮지만 다른 연구의 결과보다는 높은 수준이었다(Fleming 및 Mordenti, 1991; Menzi 및 Kessler, 1998). 돈분 내 높은 농도의 중금속은 수분조절제에 의한 희석효과를 고려한다면 보통 퇴비 공정규격을 만족시킬 수는 있겠지만 고품질 퇴비인 그린(1급)퇴비의 기준을 충족시키기에는 다소 어려움이 있을 것으로 판단된다. 따라서 돈분을 퇴비화시켜 유기물질의 재순환을 촉진시키기 위해서는 표준화된 퇴비공정의 적용, 사료에 첨가되는 특정 광

물질의 저감, 기존의 무기태 광물질보다 체내의 흡수율을 높여 배출량을 저감시킬 수 있는 유기태 광물질의 혼용 등이 필요할 것으로 사료된다.

4. 축분퇴비 내의 중금속 화학종분화

중금속의 모든 화학적 형태가 동일하게 환경적인 영향을 미치는 것이 아니라 중금속의 화학적 형태에 따라 다른 효과를 나타낸다. 즉, 중금속 형태가 다르게 되면 이동성과 생물학적 유효도(bioavailability)가 다르게 되고 결과적으로 각각의 중금속이 환경에 미치는 영향이 차이를 보이게 된다(Petruzzelli, 1989). 축분퇴비의 토양 환원 시 중금속의 화학적 형태는 토양의 pH, 유기물 함량, 양이온 교환능력(cation exchange capacity) 및 생물학적 활성도 등의 토양 특성에 따라 달라지게 된다. 일반적으로 중금속의 화학적 형태와 관련되어 물에 용해될 수 있는 수용태(水溶態) 중금속은 쉽게 자연계로 용탈되거나 식물에 흡수될 수 있으며, 치환태(置換態) 유기태(有機態) 중금속은 흡수가 용이하고, 탄산염태(炭酸鹽態) 중금속은 잠재적으로 흡수가 가능하나, 황화물 잔류태(殘留態) 중금속은 자연적인 조건 하에서는 작물이 흡수가 불가능한 형태라고 할 수 있다(LeClaire 등, 1984; He 등, 1995).

본 연구에서 단계별 추출법에 의해 침출된 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd 및 Pb의 화학적 형태분포에 대한 결과는 Fig. 2와 같다. 침출액 중

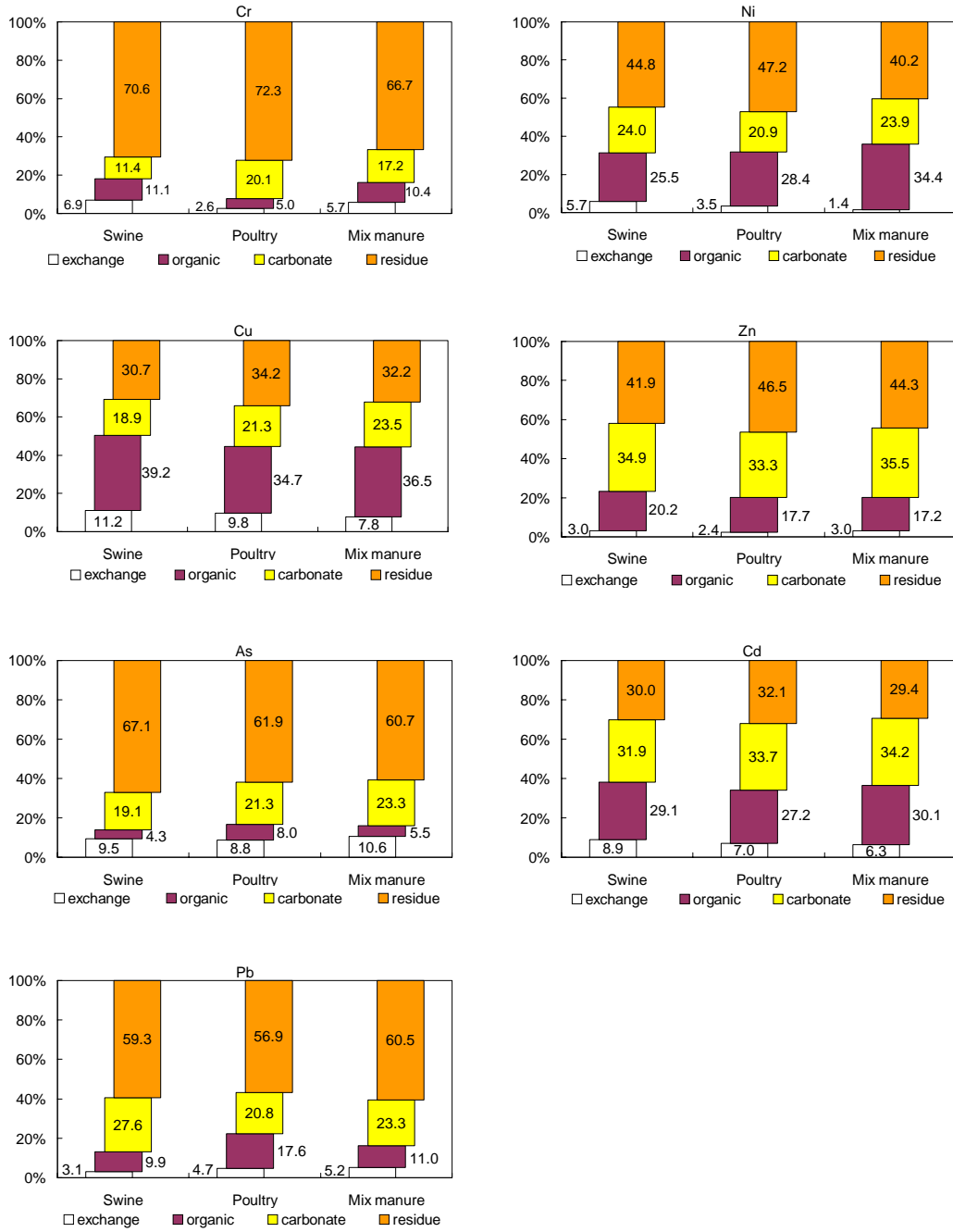


Fig. 2. Speciation of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb in various chemical fractions by sequential extraction in compost.

KNO₃와 H₂O를 사용하여 침출된 치환태 및 수용태 중금속 함량이 매우 적어 두 가지 형태의 중금속 함량에 대한 합산 값을 치환태(ex-

changeable fraction)로 간주하였다. 가축분에 따라 축분퇴비에서 중금속 화학적 형태가 차이를 보이는 했으나 비교적 비슷한 경향을 나타

내었으며, 중금속 원소별 가장 주요한 화학적 형태 분포를 살펴보면 Cr, Ni, Zn, As 및 Pb는 황화물 잔류태(residual fraction), Cu는 유기태(organic fraction), Cd은 탄산염태(carbonate fraction)가 가장 높은 비율을 보이는 것으로 분석되었다.

Cr의 화학적 형태별 분포는 축분의 종류에 관계없이 모든 축분퇴비에서 66.7 ~ 72.3%의 황화물 잔류태를 함유하는 것으로 나타났다. 대부분의 Cr이 유기태 및 황화물 잔류태의 분포를 보이는 것은 퇴비가 진행됨에 따라 미생물의 활성에 따른 Cr(VI) III 로 환원되어 부식물질(humus)과 강하게 결합되기 때문으로 판단된다. Ni의 화학적 형태에서도 황화물 잔류태가 가장 높은 비율을 나타내었으나 Cr에 비해 상대적으로 유기태 비율이 높게 분석되었다.

Cu의 경우, 유기태 비율은 34.7 ~ 39.2%로 30.7 ~ 34.2%인 황화물 잔류태 보다 높게 분석되었다. 이는 돈분에서 Cu의 주요 화학적 형태가 유기태라고 보고한(Miller 등, 1986; Hsu 및 Lo, 2001) 결과와 같으며, Cu가 Cr이나 Ni에 비해 잠재적인 이동성과 생물학적 유효도가 높다고 판단된다. 반면 Zn의 경우에는 황화물 잔류태가 가장 높았으며 탄산염태의 비율도 비교적 높게 나타났다.

As는 황화물 잔류태가 축분별로 61 ~ 67%로 가장 높아 Cr과 같은 경향을 보이고 있으나, 치환태의 비율이 8.8 ~ 10.6%로 높은 특징을 나타내고 있었다. Cd은 31.9 ~ 34.2%로 탄산염태에서 가장 높은 비율을 나타내는 것으로 분석되었고, Cu와 같이 모든 형태별로 비교적 균등한 분포를 보여 축적된 Cd이 작물에 의해 쉽게 이용될 가능성이 높은 것으로 사료된다. Pb은 Cr이나 As과 마찬가지로 황화물 잔류태가 가장 높은 비율을 나타내는 것으로 분석되어 Pichtel 및 Anderson(1997)이 보고와는 다른 결과를 보였다. 이는 퇴비의 원료, 시용량 및 토양 특성의 차이에 기인한 듯하다. 요약하면, 중금속 원소에 따라 화학적 형태의 차이가 있고 이동성과 유효도가 다르기 때문에 축분퇴비의 안전성을 확보하기 위한 축분퇴비의 품질 평가

기준은 총 중금속 함량과 더불어 화학종 형태에 대한 분석도 포함되어야 할 것으로 사료된다.

IV 요 약

축분퇴비를 농경지에 환원시키는 방안은 작물에 필요한 영양분을 공급하는 측면외에도 토양의 이화학적 특성을 개선시켜 비옥도를 증진시키는 긍정적인 면이 있으나 중금속 함량이 높은 퇴비의 연용은 토양 내 중금속을 집적시켜 잠재적인 위해(危害) 수준에 이를 수 있다. 그러므로 퇴비의 안전한 사용을 위해서는 총 중금속 함량과 더불어 생태계로의 이동 및 식물에게 흡수 이용될 수 있는 중금속의 화학적 형태에 대한 정보가 중요하다. 따라서 본 연구에서는 톱밥이나 왕겨를 수분조절재로 이용한 축분퇴비에 대해서 총 중금속 농도와 중금속 화학종분화(化學種分化)에 대한 조사를 수행하였다. 퇴비의 조제원료로 사용된 축분의 종류에 따라 돈분퇴비, 계분퇴비 및 혼합분퇴비(돈분+계분+우분)로 분류하여 각각 25점씩 총 75점에 대한 축분퇴비시료를 전국에 걸쳐 수집하였다. 분석대상 중금속 원소는 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd 및 Pb이며, 분석방법은 산분해법에 의한 총 중금속 농도와 단계별 추출법에 의한 치환태, 흡착태, 유기태, 탄산태 및 황화물 잔류태로 분류하여 화학적 분포를 분석하였다. 분석결과, 본 연구에 사용된 모든 축분퇴비의 총 중금속 함량은 비료관리법의 허용기준을 만족하는 것으로 분석되었으며 또한 돈분퇴비의 총 중금속 함량은 계분퇴비나 혼합분 퇴비에 비해 Cr을 제외한 모든 항목에서 높게 분석되었다. 축분퇴비에 다량으로 존재하는 중금속 원소인 Zn, Cu의 함량은 건물(乾物) 기준으로 각각 157 ~ 839mg Zn/kg, 47 ~ 458mg Cu/kg으로 퇴비에 사용된 가축분의 종류에 따라 편차가 심한 것을 알 수 있었다. 추출된 중금속의 주된 형태는 Cr, Ni, Zn, As 및 Pb은 황화물 잔류태, Cu는 유기태, Cd은 탄산염태로 분석되었다. 본 연구결과 축분퇴비 내 중금속의 화학적 분포를 현행 총 중금속 허용기준에 추가 기준으로 지

정하는 퇴비공정규격의 개정이 필요하다고 사
료된다.

V 인 용 문 헌

- Baker, D. E. 1974. Copper; soil, water, plant relationships. *Fed. Proc.* 33:1188-1193.
- Bernal, M. P., Roig, A., Lax, A. and Navarro, A. F. 1992. Effects of the application of pig slurry on some physico-chemical and physical properties of calcareous soils. *Bioresour. Technol.* 42:233-239.
- Emmerich, W. E., Lund, L. J., Page, A. L. and Chang, A. C. 1982. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 11:178-181.
- Epstein, E. 1997. *The Science of Composting*. Technomic Publishing, Pennsylvania, USA.
- Fleming, G. A. and Mordenti, A. 1991. The Production of Animal Wastes. European Conference on Environment and Agriculture, Stock Farming in Europe, Mantua, Italy.
- Genevini, P. L., Adani, F., Borio, D. and Tambone, F. 1997. Heavy metal content in selected European commercial composts. *Compost Science and Utilization.* 5(4):31-39.
- Greenway, G. M., and Song, Q. J. 2002. Heavy metal speciation in the composting process. *J. Environ. Monit.* 4:300-305.
- He, X. T., Logan, T. J. and Traina, S. J. 1995. Physical and chemical characteristics of selected U. S. municipal solid waste composts. *J. Environ. Qual.* 24:543-552.
- He, X., Traina, S. J. and Logan, T. J. 1992. Chemical properties of municipal solid waste composts. *J. Environ. Qual.* 21:318-329.
- Hsu, J. H. and Lo, S. L. 2001. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. *Environmental Pollution.* 114:119-127.
- Ihnat, M. and Fernandes, L. 1996. Trace elemental characterization of composted poultry manure. *Bioresour. Technol.* 57:143-156.
- Jongbloed, A. W., Poulsen, H. D., Dourmad, J. Y. and Van der Peer-Schwering, C. M. C. 1999. Environmental and legislative aspects of pig production in The Netherlands, France and Denmark. *Livestock Production Science.* 58:243-249.
- King, L. D., Burns, J. C. and Westerman, P. W. 1990. Long-term swine lagoon effluent applications on 'Coastal' bermudagrass: I Effect on nutrient accumulation in soil. *J. Environ. Qual.* 19:756-760.
- LeClaire, J. P., Chang, A. C., Levesque, C. S. and Sposito, G. 1984. Trace metal Chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge. 4. Correlation between zinc uptake and extracted soil zinc fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:509-513.
- Menzi, H. and Kessler, J. 1998. Heavy metal content of manures in Switzerland. In: *Proceedings of the Eighth International Conference of the FAO Network on Recycling of Agricultural, Municipal and Industrial Residues in Agriculture.*
- Miller, W. P., Martens, D. C., Zelazny, L. W. and Kornegay, E. T. 1986. Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure. *J. Environ. Qual.* 15(1):69-72.
- Moore, P. A., Daniel, Jr. T. C., Gilmour, J. T., Shreve, B. R., Edwards, D. R. and Wood, B. H. 1998. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. *J. Environ. Qual.* 27:92-99.
- Mullins, G. L., Martens, D. C., Miller, W. P., Kornegay, E. T. and Hallock, D. L. 1982. Copper availability, form and mobility in soils from three-annual copper-enriched hog manure applications. *J. Environ. Qual.* 11:316-320.
- Nicholson, F. A., Chambers, B. J., Williams, J. R. and Unwin, R. J. 1999. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresour. Technol.* 70:23-31.
- NRC. 1998. *Nutrient Requirements of Swine*(10th Ed.). National Academy Press, Washington, DC.
- Petruzzelli, G. 1989. Recycling wastes in agriculture: Heavy metal bioavailability. *Agri. Ecosyst. Environ.* 27:493-503.
- Pichtel, J. and Anderson, M. 1997. Trace metal bioavailability in municipal solid waste and sewage sludge composts. *Bioresour. Technol.* 60:223-229.
- Pinamonti, F., Stringari, G., Gasperi, F. and Zorzi, G. 1997. The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling.* 21:129-143.
- SAS Institute Inc. 1999. *SAS user's guide*. SAS Inst., Inc., Gary, NC.
- Sims, J. T. and Wolf, D. C. 1994. Poultry manure management: Agricultural and environmental issues. *Adv. Agron.* 52:1-83.
- Sposito, G., Lund, L. J. and Chang, A. C. 1982. Trace metal chemistry in arid zone field soils amended with sewage sludge: I Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260-264.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bison, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51:844-851.
- Warman, P. R., Muizelaar, T. and Termeer, W. C. 1995. Bioavailability of As, Cd, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, and Zn from biosolids amended compost. *Compost Sci. and Util.* 3(4):40-50.
- Williams, D. E., Vlamis, J., Pukite, A. H. and Corey, J. E., 1984. Metal movement in sludge-treated soils

- after six years of sludge addition: 1. Cadmium, copper lead, and zinc. *Soil Sci.* 137:351-359.
30. Zorpas, A. A., Constantinides, T., Vlyssides, A. G., Haralambous, I. and Loizidou, M. 2000. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresour. Technol.* 72:113-119.
 31. 농림부. 2001. 축산분뇨처리시설 운영실태 조사 결과.
 32. 농업과학기술원. 1997. 비료의 품질검사방법 및 시료 채취기준. 농촌진흥청. pp. 3-78.
 33. 농업과학기술원. 1999. 친환경농업을 위한 가축 분뇨 퇴비·귀비 제조와 이용. 농촌진흥청. pp. 52-70.
 34. 농촌진흥청. 2002. 비료관리법령.
 35. 축산기술연구소. 2000. 가축분뇨 자원화 및 이용 기술 심포지움. 농촌진흥청. pp. 5-19.
 36. 축산기술연구소. 2001. 사료표준분석방법. 농촌진흥청. pp. 81-96.
 37. 홍영진, 임희석, 백인기. 2002. 사료 내 Cu 및 Zn-Methionine Chelates 첨가가 육계의 생산성에 미치는 영향. *한국동물자원과학회지*. 44(4):399-406. (접수일자 : 2004. 1. 19. / 채택일자 : 2004. 3. 19.)