

가축분 퇴비의 중금속 함량 및 화학적 형태별 특성

고한종¹ · 김기연^{2*}

¹한국방송통신대학교 농학과, ²부산가톨릭대학교 산업보건학과

Heavy Metals Contents and Chemical Characteristics in Compost from Animal Manures

Han Jong Ko¹ · Ki Youn Kim^{2*}

¹Department of Agricultural Sciences, Korea National Open University

²Department of Industrial Health, Catholic University of Pusan

ABSTRACT

Objectives: This study was conducted to evaluate the total heavy metals contents and chemical forms in the animal manure compost.

Materials and methods: A total of 109 compost samples were collected throughout the country and classified into three groups in accordance with the raw materials; pig manure, poultry manure and mixed(pig+poultry+cattle) manure. The compost samples were analyzed for total metal content and sequential chemical extraction to estimate the quantities of metals.

Results: Concentrations of Zn and Cu in several compost samples were higher than the maximum acceptable limits by the Korea Compost Quality Standards. Concentrations of Zn, Cu, and Cd in compost samples were 257 ~ 5,102, 68 ~ 1,243, and 0.02 ~ 2.54 mg/kg respectively, while Cr, Ni, As, and Pb were < 20 mg/kg. The concentrations of heavy metals in pig manure compost were higher than those of both the poultry and the mixed manure compost. The predominant forms for extracted metals were Cr, Ni, Zn, As, and Pb, residual; Cu, organic; and Cd, carbonate.

Conclusions: Results indicate that the Zn and Cu contents in compost were higher than other heavy metals and the heavy metal contents were greater in pig manure compost followed by mixed and poultry manure compost. To prevent the accumulation of heavy metals in soil where animal manure compost is applied, strategy for reducing heavy metal concentrations in animal manure and compost must be considered.

Key words: animal manure, compost, copper, heavy metal, metal speciation, zinc

I. 서 론

2015년 기준 우리나라에서는 연간 4,600백만 톤의 가축분뇨가 발생되고 있으며, 발생된 가축분뇨의 90%인 4,100백만 톤을 퇴비 및 액비 재활용 처리를 통해 농경지에 자원순환적으로 이용하고 있다(MAFRA, 2015). 가축분뇨의 자원화 방법은 분뇨의 성상에 따라 퇴비화와 액비화로 나눌 수 있다. 일반적으로 고형물

의 처리방법 중 퇴비화가 매립이나 소각방법보다 유기물의 재활용과 환경보존 측면에서 매우 유용한 방법 중 하나이며(Greenway & Song, 2002; Moral et al., 2009), 퇴비의 사용과 관련되어 나라별 실정에 따라 공정규격을 적용하고 있다. 우리나라는 비료관리법에서 가축분 퇴비를 부산물 비료로 규정하여 유효성분과 중금속과 같은 유해성분에 대한 공정규격을 제시하고 있다(RDA, 2015).

*Corresponding author: Ki Youn Kim. Tel:051-510-0635, E-mail: kky5@cup.ac.kr
Department of Industrial Health, Catholic University of Pusan, 57 Oryundae-ro Geumjeong-gu, Busan 46252
Received: March 17, 2016, Revised: March 29, 2016, Accepted: April 14, 2016

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가축분 퇴비는 유기물이 풍부하여 토양에 환원 시 비옥도를 향상시키는 장점이 있으나 장기적인 연용에 따른 토양 내 중금속의 축적뿐만 아니라 용탈이나 유출에 의한 지하수 및 지표수의 오염을 가져올 수 있다(King et al., 1990; Moore et al., 1998). 또한 가축분 퇴비화시설 작업자 및 이를 토양에 살포하는 농작업자에게는 비산 형태의 중금속이 흡입될 수 있는 산업보건학적 문제도 제기될 수 있다. 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 & Wolf, 1994). 특히, 돼지분뇨의 경우 Zn와 Cu 같은 특정 중금속이 우리나라에서는 퇴비의 원료로 이용할 수 없는 도시 고형폐기물이나 하수오니에 포함된 함량보다 높다는 보고(Mullins et al., 1982; Williams et al., 1984)가 있어 축분을 원료로 제조된 가축분 퇴비의 안전한 사용 및 이용활성화를 위해서는 축분 종류별 퇴비 내의 총 중금속 함량 조사와 더불어 가장 오염 잠재력이 높은 양돈사료와 돼지분뇨에 대한 중금속의 순환특성 연구가 필요하다. 또한 퇴비의 잠재적 오염정도를 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 필요하다(Tessier et al., 1979; Pichtel & Anderson, 1997).

현재까지 총 중금속 함량과 중금속 분화(分化)에 대한 연구들은 대부분 하수 슬러지와 도시 고형 폐기물 퇴비가 시용된 토양(Emmerich et al., 1982; Pichtel & Anderson, 1997)을 대상으로 하였으며, 돼지분뇨 및 가축분 퇴비에 대한 연구가 일부 보고되었으나(Miller et al., 1986; Hsu & Lo, 2001; Ko et al., 2004) 축분의 종류가 다른 가축분 퇴비에 대한 비교 평가 연구는 극히 제한적이었다. 따라서 본 연구는 축분의 종류에 따른 가축분 퇴비 내 총 중금속 함량과 단계별 추출법에 의한 중금속의 화학적 형태 특성을 파악하여 가축분 퇴비가 현행 부산물비료 공정규격과의 적합성 여부 및 개선방안 마련을 위한 기초자료로 활용코자 수행되었다.

II. 연구대상 및 방법

1. 시료 채취

본 연구에 사용된 공시시료는 축분을 원료로 한 가축분 퇴비와 양돈사료 및 돼지분뇨로 구분할 수 있다. 가축분 퇴비는 가축분에 수분조절제인 톱밥을 혼합하여 발효시킨 완제품으로 퇴비원료와 퇴비제조과정 등에서 발생할 수 있는 퇴비공장별 변이를 최소화하기 위하여 전국에 걸쳐 돈분퇴비, 계분퇴비 및 혼합분퇴비(돈분+계분+우분)를 각기 33점씩 총 109점의 시료(경기 34점, 충남 18점, 충북 12점, 강원 13점, 전북 15점, 경남 7점, 제주 10점)를 비료관리법(RDA, 2015) 시료 채취기준에 의거하여 시료 당 1 kg을 채취하였다. 양돈사료의 경우 시판되고 있는 자돈 및 육성사료를 각기 15점씩 총 30점을 사료표준분석방법(MAFRA, 2010) 채취기준에 의하여 시료 당 1~2 kg을 채취하였다. 한편, 돼지분뇨는 체중이 5~25 kg인 자돈과 25~55 kg인 육성돈에서 각기 10점씩 총 20점의 시료를 채취하였다. 모든 시료들은 60℃의 순환식 열풍건조기에서 72시간 이상 충분히 건조시킨 후 1 mm 스크린이 부착된 Wiley Mill(GmbH & Co Dietz2001, Germany)로 2회 분쇄하여 2중 마개 플라스틱 보관병에 넣어 시료 보관실에 보관하며 중금속 분석에 사용하였다.

2. 분석 방법

(1) 가축분 퇴비 내 총 중금속 함량 분석

가축분 퇴비 내 총 중금속 함량을 분석하기 위하여 건조된 퇴비시료 1 g을 칭량하여 250 ml 삼각 flask에 넣고 20 ml HNO₃을 가하여 하루밤 방치시키고, 전열판(hot plate)에서 가열하여 흰 침전이 생길 때까지 건조(乾固)시킨다. 냉각 후 Ternary solution (HNO₃+H₂SO₄+HClO₄)을 30 ml 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(Varian 730ES, Varian, Australia)에서 각 성분의 표준용액으로 검량선(檢量線)을 작성한 후 측정하였다(MAFRA, 2015).

(2) 사료 및 돼지분뇨 내 총 중금속 함량 분석

사료 내의 총 중금속 함량을 분석하기 위해서는 중

금속 항목에 따라 건식법(dry ashing)과 습식법(wet ashing)을 구분하여 적용하였다(MAFRA, 2010). As나 Hg 같은 원소들은 건식법 적용 시 휘산되는 문제가 발생하게 되므로 본 연구에서 As는 앞서 기술한 퇴비 분석과 동일한 습식법을 적용하였고, 그 외의 Zn, Cr, Cu, Cd 및 Pb 원소들은 건식법을 이용하였다.

준비된 시료를 2 g 칭량하여 도가니에 넣고 600℃ 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, 돼지분뇨는 폐기물이 아닌 부산물비료의 원료로 포함되어 있으므로 총 중금속 함량 분석은 같은 부산물비료인 퇴비의 중금속 함량 분석과 동일하게 수행되었다.

(3) 가축분 퇴비 내 중금속 단계별 추출 함량 분석

가축분 퇴비 내 중금속의 화학적 형태에 대한 정보를 얻기 위해 Emmerich et al.(1982)이 하수 오니처리 토양에서 적용했던 5단계 단계별 추출법을 적용하였다. 건조와 분쇄 과정을 걸친 퇴비시료 5 g을 50 ml polyethylene 원심 분리관에 넣고 0.5M KNO₃ 25 ml를 첨가하여 16시간 진탕(震盪)시킨 후 원심 분리하여 상등액을 분리하였다. 연속하여 25 ml의 증류수를 첨가하고 2시간 진탕을 세 번 반복하고 앞서 실시한 것과 같은 방법으로 침출액을 분리하였다. 계속하여 0.5M NaOH 25 ml를 넣어 16시간 진탕하고 다시 상등액을 분리하며, 0.05M EDTA 25 ml를 첨가하여 6시간 진탕한다. 단계별 추출법의 마지막 단계로 4M HNO₃ 25 ml를 넣고 80℃에서 16시간 진탕 후 원

심 분리하여 추출하는 일련의 과정을 실시하였다. 추출된 상등액의 중금속 농도는 유도결합 플라즈마 발광광도기(Varian 730ES, Varian, Australia)로 정량하였다. 침출 단계별 각각의 중금속 함량을 알아보기 위해 Sposito et al.(1982)이 제시한 식(1)을 이용하였고 각 단계별 침출액 내의 중금속 함량(MC_{ex}) 합을 총 중금속 함량으로 간주하고 중금속 형태별 분포를 계산하였다.

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

여기서, C : 침출된 용액 내 중금속 농도($\mu g/g$)

C' : 연속 침출법 중 선행 침출 용액 내 중금속 농도($\mu g/g$)

M : 퇴비 중에 남아있는 선행 침출 용액의 잔여량(g)

(4) 통계 처리

통계처리는 SAS package program(2012)을 이용하여 분산분석을 실시하였으며, 가축분 퇴비의 종류에 따른 총 중금속 함량 평균간 비교는 최소 유의차검정(LSD)을 적용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 가축분 퇴비 종류별 퇴비 내 총 중금속 함량

돈분, 계분 및 혼합분(돈분+계분+우분)을 주원료로 하여 제조한 가축분 퇴비의 총 중금속 함량은 Table 1에서 보는 바와 같다. 가축분 퇴비의 중금속 원소들 중에서 특히 Cu와 Zn의 농도가 다른 중금속 원소들에 비해 매우 높은 것으로 분석되었으며, Cu의 농도

Table 1. Heavy metals contents of the composts with three different animal manures¹⁾

(Unit : mg/kg)

Compost ²⁾	Cr	Ni	Cu ⁺	Zn ⁺	As	Cd ⁺	Pb
Legal standard	200	45	360	900	45	5	130
Pig manure	10.46±2.84 ^a	7.36±4.10 ^a	285.72±92.85 ^a	884.25±214.54 ^a	12.27±3.70 ^a	1.48±1.04 ^a	13.29±4.28 ^a
Poultry manure	8.31±3.21 ^a	4.21±1.32 ^a	85.50±30.61 ^b	361.47±82.50 ^b	9.79±4.92 ^a	0.39±0.21 ^b	9.48±4.33 ^a
Mixed manure	11.56±1.93 ^a	5.84±3.52 ^a	251.92±80.74 ^a	740.44±161.57 ^a	10.81±4.42 ^a	1.23±1.01 ^a	9.20±6.21 ^a

¹⁾ DM basis

²⁾ 33 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

범위는 68~1,243 mg/kg, Zn는 257~5,102 mg/kg으로 나타났다. 축분의 종류에 따른 분류에서는 돈분과 혼합분을 주원료로 제조된 가축분 퇴비의 Cu, Zn 및 Cd 농도가 계분을 주원료로 제조된 가축분 퇴비에 비해 통계적으로 유의적인 차이를 보이는 것으로 나타났다. 그 외의 중금속 원소인 Cr, Ni, As 및 Pb은 일반적으로 20 mg/kg 미만의 농도로 분석되었다. 그러나 같은 축분을 이용하여 퇴비를 제조하더라도 퇴비 내의 중금속 함량 편차가 크게 나타나게 되는데 이러한 현상은 토양이나 왕겨와 같은 수분조절제의 이용 차이, 수집된 분뇨의 불균일성, 퇴비단 혼합 및 고액분리 방법 등이 원인으로 판단된다(Epstein, 1997; Hsu & Lo, 2001).

현행 우리나라의 비료관리법에서는 가축분 퇴비를 부산물비료로 분류하여 총 8개의 중금속 원소에 대한 최대허용량을 제시하고 있다(RDA, 2015). 본 연구에서 분석된 가축분 퇴비는 가축분을 제외한 다른 산업 폐기물이나 중금속 함량이 높은 이물질이 혼입되지 않았음에도 불구하고 일부 돈분을 주원료로 제조된 가축분 퇴비는 부산물비료 공정규격에서 제시하고 있는 유해성분 최대허용량을 초과하는 경우도 있었다. 실제로 2005년부터 2012년까지 농촌진흥청에서 실시한 부산물비료 품질검사 결과 유해성분 초과와 주성분 미달 등으로 부적합 판정을 받은 비율이 11~16%나 발생했다는 보고(RDA, 2013)를 고려했을 때 정식으로 비료생산을 등록하지 않은 가축분 퇴비에서는 중금속의 유해성분 초과가 더욱 높게 발생할 것으로 사료된다.

중금속 함량이 높은 돈분 퇴비나 액비를 장기간 사용하게 되면 토양 중 Zn와 Cu의 농도가 높아지게 되고, 토양에 집적된 Zn와 Cu는 작물의 생산을 저감시키는 원인이 된다(Tucker, 1997; Brock et al., 2006).

또한 일부 중금속은 먹이사슬에서 생체 축적이 되어 인간의 건강과 환경적인 문제를 야기시킬 수 있다(Toor et al., 2007). 따라서 가축분 퇴비를 경종농업과 유기적인 연계를 통해 안정적이고 지속가능하게 이용 축진을 위해서는 부산물비료의 공정규격에서 제시하고 있는 중금속의 유해성분 기준을 충족시킬 수 있는 저감방안들을 모색하여 시행해야 할 것이다.

중금속 함량이 높은 가축분 퇴비의 과도한 사용은 토양내 중금속 집적을 유발하여 농경지의 토양 생태 시스템의 악화, 인간 건강의 위협과 더불어 다른 2차적인 환경문제를 야기시킬 수 있다. 몇몇 연구자료에서는 토양과 도로에서 발생된 분진들이 중금속에 오염되어 인간의 건강 위해성에 영향을 미치고 있다(Chen et al., 2015; Wei et al., 2015)고 보고되고 있어 중금속이 인간의 건강상의 위협에 대한 지속적인 모니터링 또한 중요하다고 사료된다.

2. 양돈사료 및 돈분 내 중금속 함량

가축분뇨 처리와 관련되어 가장 어려움을 겪고 있는 양돈분뇨는 사료 내의 과다한 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(Bernal et al., 1992; Jongbloed et al., 1999; Wang et al., 2013). 따라서 가축분 퇴비로서의 적합성 및 중금속 원소 저감 방안을 모색하고자 돼지에게 급여되고 있는 양돈 사료와 돼지에서 배출되는 분 내의 중금속 함량을 조사하였다.

Table 2. Heavy metal contents of pig diets and manures¹⁾

(Unit : mg/kg)

Feed/Manure type ²⁾	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
weaner feed	6.95±2.98	2.35±0.79	82.92±36.91	354.56±149.70	1.36±0.44	0.31±0.10	2.84±0.99
grower feed	8.93±2.15	1.97±0.53	62.98±17.81	82.65±50.48	1.4±0.83	0.67±0.31	2.94±1.18
weaner manure	22.04±6.87	6.41±0.95	432.51±115.08	842.96±120.76	5.20±0.92	1.38±0.37	7.33±3.28
grower manure	29.44±6.61	6.78±0.77	351.09±74.44	383.96±89.34	5.54±1.07	1.11±0.26	6.89±3.88

¹⁾ DM basis

²⁾ 30 samples for the feeds and 20 samples for the manures

Data : Mean ± Standard deviation

본 연구에서 조사 분석된 양돈사료 및 돈분 내의 중금속 함량은 Table 2와 같다. 자돈사료에서 가장 높은 중금속 원소는 Zn로서 218~516 mg/kg의 함량 범위를 보였다. 이는 어린 자돈의 Zn 요구량인 100 mg/kg (NRC, 1998)과 사료관리법에서 제시하고 있는 120 mg/kg을 초과하고 있으나 설사방지를 위해 첨가할 수 있는 2,500 mg/kg보다는 낮은 수준이었다. 한편 육성돈 사료 내의 Zn와 Cu는 각각 38~134 mg/kg과 42~81 mg/kg의 함량 범위로 분석되었다. Nicholson et al.(1999)은 자돈사료 내의 Zn 함량 범위가 212~2,920 mg/kg, 육성사료는 193~914 mg/kg이라고 보고하여 본 연구의 결과보다 더욱 큰 편차가 있음을 알 수 있다.

자돈분의 Zn 평균농도가 824 mg/kg으로 기존의 연구결과들과 비교하여 보면 919 mg/kg을 보고한 연구결과 보다는 낮지만 다른 연구의 결과보다는 높은 수준이었다(Fleming & Mordenti, 1991; Menzi & Kessler, 1998). Wang et al.(2013)은 돈분 내의 Zn와 Cu 농도가 우분이나 계분에 비해 유의적으로 높은 농도를 보이고 있으며, 가축의 대사과정(metabolic process)의 차이로 인하여 양돈분뇨 내 중금속 농도가 양돈사료의 중금속 농도보다 3-5배 높다고 보고하여 본 연구결과와 비슷한 결과를 제시하였다. 축분 내 높은 농도로 존재하는 중금속은 퇴비화 전처리 과정에서 톱밥과 같은 수분조절제를 혼합하여 다소의 희석효과를 가질 수 있을 것으로 사료되나 축분의 종류나 혼합 비율에 따라 가축분 퇴비의 중금속 농도가 부산물 비료공정 기준을 초과할 가능성이 있다. 축분 내 중금속 농도는 섭취되고 있는 사료의 중금속 농도를 반영하고 있다고 할 수 있다. 따라서 축분 내 중금속 농도를 저감시켜 양질의 가축분 퇴비를 생산하기 위해서는 가축의 체내에서 흡수율을 높여 배출량을 저감시킬 수 있는 영양사료학적 개선방안과 더불어 가축분 퇴비 제조시설에서 신속하게 퇴비의 중금속 함량을 측정할 수 있는 신속한 현장 평가법 개발이 필요할 것으로 사료된다.

3. 가축분 퇴비에 따른 중금속 화학적 형태 양상

중금속의 모든 화학적 형태가 동일하게 환경적인 영향을 미치는 것이 아니라 중금속의 화학적 형태에 따라 다른 효과가 나타나게 된다. 즉, 중금속 형태가

다르게 되면 이동성(mobility)과 생물학적 유효도(bioavailability)가 다르게 되고 결과적으로 각각의 중금속이 환경에 미치는 영향이 차이를 보이게 된다(Petruzzelli, 1989). 가축분 퇴비의 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) 및 유기태(有機態)는 흡수가 용이하고, 탄산염태(炭酸鹽態)는 잠재적으로 흡수가 가능하나, 황화물 잔류태(殘留態)의 중금속은 자연적인 조건 하에서는 작물이 흡수가 불가능한 형태라고 할 수 있다(LeClaire et al., 1984; He et al., 1995).

본 연구에서 단계별 추출법에 의해 침출된 Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd 및 Pb의 화학적 형태분포에 대한 결과는 Figure 1과 같다. 침출액 중 KNO₃와 H₂O를 사용하여 침출된 치환태 및 수용태 중금속 함량이 매우 적어 두 가지 형태의 중금속 함량에 대한 합산 값을 치환태(exchangeable fraction)로 간주하였다. 축분 종류에 따라 가축분 퇴비에서 중금속 화학적 형태가 차이를 보이기는 했으나 비교적 비슷한 경향을 나타내었으며, 중금속 원소별 가장 주요한 화학적 형태 분포를 살펴보면 Cr, Ni, Zn, As 및 Pb는 황화물 잔류태(residual fraction), Cu는 유기태(organic fraction), Cd는 탄산염태(carbonate fraction)가 가장 높은 비율을 보이는 것으로 분석되었다.

Cr의 화학적 형태별 분포는 축분의 종류에 관계없이 모든 가축분 퇴비에서 66.2~73.2%의 황화물 잔류태를 함유하는 것으로 나타났다. 대부분의 Cr이 유기태 및 황화물 잔류태의 분포를 보이는 것은 퇴비화가 진행됨에 따라 미생물의 활성에 따른 Cr(VI)가 Cr(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 비율이 37.4~40.1%로 31.8~33.4%인 황화물 잔류태 보다 높게 분석되었다. 이는 돈분에서 Cu의 주요 화학적 형태가 유기태라고 보고한(Miller et al., 1986; Hsu & Lo, 2001) 결과와 같은

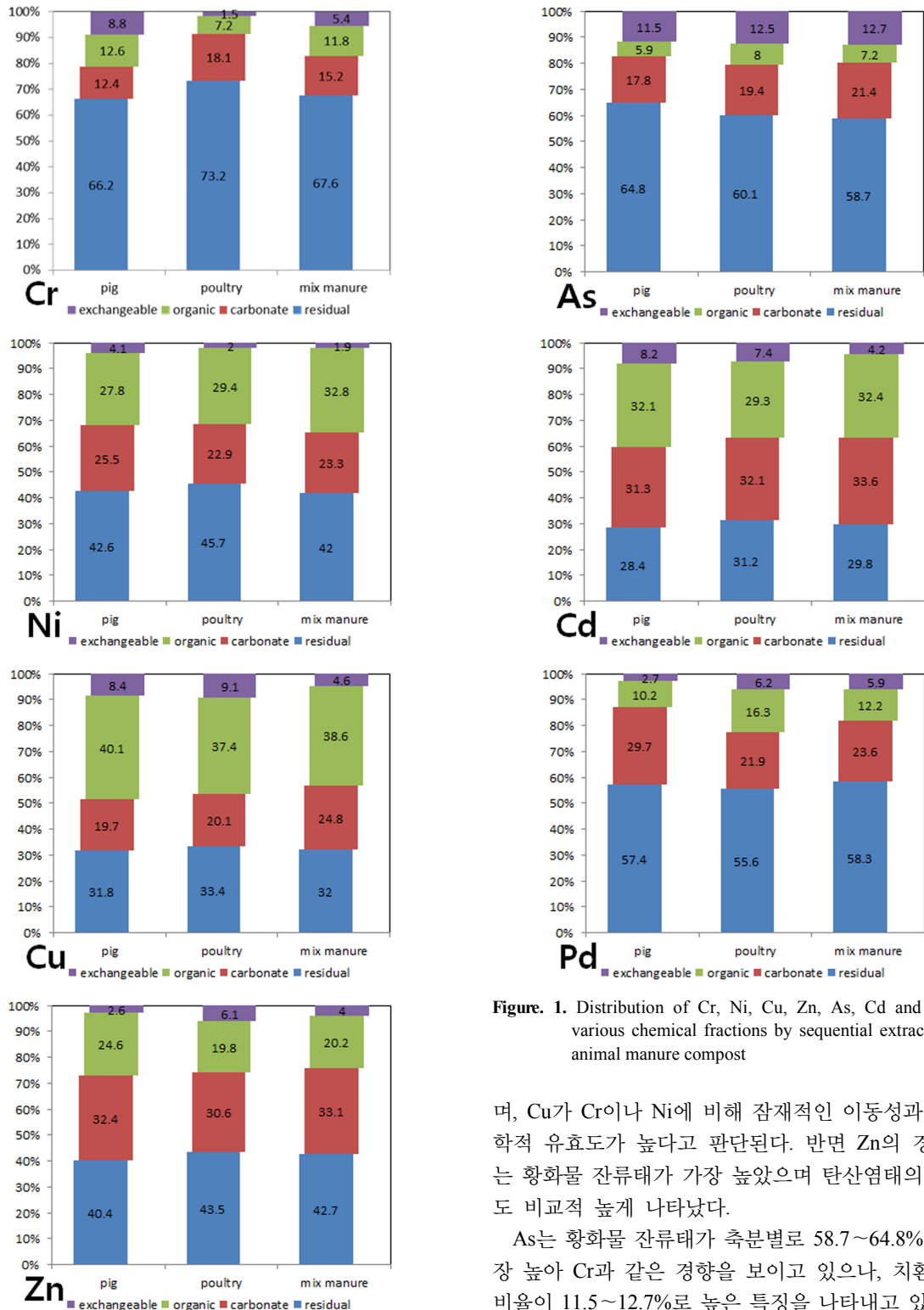


Figure. 1. Distribution of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb in various chemical fractions by sequential extraction in animal manure compost

며, 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 58.7~64.8%로 가장 높아 Cr과 같은 경향을 보이고 있으나, 치환태의 비율이 11.5~12.7%로 높은 특징을 나타내고 있었다.

Cd은 탄산염태가 31.3~33.6%, 유기태가 29.3~32.4%, 황화물 잔류태가 28.4~31.2%의 비율을 나타내는 것으로 분석되어 Cu와 같이 모든 형태별로 비교적 균등한 분포를 보여 토양에 축적된 Cd이 작물에 의해 쉽게 이용될 가능성이 높을 것으로 사료되었다. Pb은 Cr이나 As과 유사하게 황화물 잔류태가 가장 높은 비율을 나타내는 것으로 분석되어 Pichtel & Anderson(1997)이 보고와는 다른 결과를 보였다. 이는 퇴비의 원료, 시용량 및 토양 특성의 차이에 기인한 듯하다. 따라서 가축분 퇴비의 중금속 화학적 형태를 요약하면, 중금속 원소에 따라 화학적 형태의 차이가 있고 이동성과 유효도가 다르기 때문에 가축분 퇴비의 안전한 농업적 활용을 도모하기 위해서는 가축분 퇴비 내 총 중금속 함량과 더불어 중금속의 화학적 형태에 대한 평가가 병행되어야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

가축분 퇴비를 농경지에 환원시키는 방안은 작물에 필요한 영양분을 공급하는 측면 외에 토양의 이화학적 특성을 개선시켜 비옥도를 증진시키는 긍정적인 면이 있으나 중금속 함량이 높은 퇴비의 연용은 토양 내 중금속을 집적시켜 먹이사슬과 인간의 건강상의 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 수분조절제로 이용한 가축분 퇴비에 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 33점씩 총 109점에 대한 가축분 퇴비를 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 일부 가축분 퇴비는 비료관리법의 공정규격을 초과하는 것으로 분석되었으며, 특히 Zn와 Cu가 다른 중금속 원소에 비해 높은

농도로 조사되었다. 또한 돈분퇴비의 총 중금속 함량은 계분퇴비나 혼합분퇴비에 비해 Cr을 제외한 모든 항목에서 높게 분석되었다. 가축분 퇴비에 다량으로 존재하는 중금속 원소인 Zn와 Cu의 함량은 각각 257~5,102 mg/kg, 68~1,243 mg/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 일부 가축분 퇴비의 경우에는 중금속 함량이 현행 부산물비료 공정규격을 초과하는 것으로 나타나 가축분 퇴비의 안전하고 지속적인 농업적 활용을 위해서는 가축분 퇴비의 중금속 함량을 저감시키기 위한 방안을 시급히 마련하고 시행해야 할 것으로 사료된다.

References

- Bernal MP, Roig A, Lax A, and Navarro AF. Effects of the application of pig slurry on some physico-chemical and physical properties of calcareous soils. *Bioresource Technology* 1992;42:233-239
- Brock EH, Ketterings QM, McBride M. Copper and zinc accumulation in poultry and dairy manure-amended fields. *Soil Science* 2006;171(5):388-399
- Chen HY, Teng YG, Lu SJ, Wans YY, Wang JS. Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. *Total Environ* 2015;512-523
- Emmerich WE, Lund LJ, Page AL, Chang AC. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J Environ Qua* 1982;111:178-181
- Epstein E. *The Science of Composting*. Technomic Publishing, Pennsylvania, USA. 1997.
- Fleming GA, Mordenti A. *The Production of Animal Wastes*. European Conference on Environment and Agriculture, Stock Farming in Europe, Mantua, Italy. 1991.
- Genevini PL, Adani F, Borio D, Tambone F. Heavy metal content in selected European commercial composts. *Compost Science and Utilization* 1997;5(4):31-39
- Greenway GM, Song QJ. Heavy metal speciation in the composting process. *J Environ Monit* 2002;4:300-305
- He XT, Logan TJ, Traina SJ. Physical and chemical characteristics of selected U. S. municipal solid waste composts. *J Environ Qual* 1995;24:543-552
- Hsu JH, Lo SL. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine

- manure. *Environmental Pollution* 2001;114:119-127
- Jongbloed AW, Poulsen HD, Dourmad JY, Van der Peer-Schwering CMC. Environmental and legislative aspects of pig production in The Netherlands, France and Denmark. *Livestock Production Science* 1999; 58:243-249
- King LD, Burns JC, Westerman PW. 1990. Long-term swine lagoon effluent applications on 'Coastal' bermudagrass: I. Effect on nutrient accumulation in soil. *J Environ Qual* 1990;19:756-760
- Ko HJ, Choi HL, Kim KY. Heavy metal speciation in compost derived from the different animal manures. *J Anim Sci & Technol* 2004;46(2):273-282
- LeClaire JP, Chang AC, Levesque CS, Sposito G. 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* 1984;48:509-513
- Menzi H, Kessler J. 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*. 1998
- Miller WP, Martens DC, Zelazny LW, Kornegay ET. Forms of solid phase copper in copper-enriched swine manure. *J Environ Qual* 1986;15(1):69-72
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs(MAFRA). Agriculture and livestock condition statistics. 2015.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs(MAFRA). Control of Livestock and Fish Feed Act. 2010.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs(MAFRA). Fertilizer Control Act. 2015.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs(MAFRA). Byproduct fertilizer quality inspection report. 2013.
- Moore PA Jr, Daniel TC, Gilmour JT, Shreve BR, Edwards DR, Wood BH. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. *J Environ Qual* 1998; 27:92-99
- Moral R, Paredes C, Bustamante MA, Marhuenda-Egea F, Bernal MP. Utilization of manure composts by high-value crops: Safety and environmental challenges. *Bioresource Technology* 2009;100(22):5454-5460
- Mullins GL, Martens DC, Miller WP, Kornegay ET, Hallock DL. Copper availability, form and mobility in soils from three-annual copper-enriched hog manure applications. *J Environ Qual* 1982;11:316-320
- Nicholson FA, Chambers BJ, Williams JR, Unwin RJ. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales. *Bioresource Technology* 1999;70:23-31
- NRC. 1998. *Nutrient Requirements of Swine*(10th Ed.). National Academy Press, Washington, DC. 1998.
- Petrizzelli G. Recycling wastes in agriculture: Heavy metal bioavailability. *Agri Ecosyst Environ* 1989;27:493-503
- Pichtel J, Anderson M. Trace metal bioavailability in municipal solid waste and sewage sludge composts. *Bioresource Technology* 1997;60:223-229
- Rural Development Administration(RDA). Fertilizer legal standard guideline. 2015.
- SAS Institute Inc. SAS user's guide. SAS Inst., Inc., Gary, NC. 2012.
- Sims JT, Wolf DC. Poultry manure management: Agricultural and environmental issues. *Adv Agron* 1994;52:1-83
- Sposito G, Lund LJ, Chang AC. 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* 1982;46:260-264
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 1979;51:844-851
- Toor GS, Haggard BE, Donoghue AM. Water extractable trace elements in poultry litters and granulated products. *Journal of Applied Poultry Research* 2007; 16(3):351-360
- Tucker MR. Experiences with metal toxicities in North Carolina. 97-100 in *Proc. Soil Sci Soc Soil Sci Soc of North Carolina*, Raleigh. 1997.
- Wang H, Dong Y, Yang Y, Toor GS, Zhang X. Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. *Journal of Environmental Sciences* 2013;25(12): 2435-2442
- Warman PR, Muizelaar T, Termmer WC. Bioavailability of As, Cd, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, and Zn from biosolids amended compost. *Compost Sci and Util* 1995;3(4):40-50
- Wei X, Gao B, Wang P, Zhou HD, Lu J. Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in street dusts from different functional areas in Beijing, China. *Environ Saf* 2015;112:186-192
- Williams DE, Vlamis J, Pukite AH, Corey JE. Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition: 1. Cadmium, copper lead, and zinc. *Soil Sci* 1984;137:351-359
- Zorpas AA, Constantinides T, Vlyssides AG, Haralambous I, Loizidou M. Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. *Bioresource Technology* 2000;72:113-119