

## 유기성 폐기물과 알칼리 안정화제가 첨가된 연안 양식장 퇴적물 조비료의 영양성분 조성

김 정 배·강 창 근·이 근 섭·박 정 임·이 필 용  
국립수산과학원 환경관리과, 부산대학교 생물학과  
(2002년 8월 5일 접수; 2002년 11월 16일 채택)

## Nutritive Quality of the Crude Organic Fertilizer Produced with Coastal Aquaculture-Ground Bottom Sediments, Organic Wastes and Alkaline Stabilizers

Jeong-Bae Kim, Chang-Keun Kang, Kun-Seop Lee, Jeong-Im Park and Pil-Yong Lee  
Marine Environment Management Division, National Fisheries Research & Development Institute, Busan 619-902, Korea  
Department of Biology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea  
(Manuscript received 5 August, 2002; accepted 16 November, 2002)

To utilize coastal aquaculture ground bottom sediment in which concentrations of harmful pollutants are low and organic content is high as an organic fertilizer alkaline stabilizers such as CaO, Oyster shell, Mg(OH)<sub>2</sub> were added to the bottom sediment organic additives of livestock or food wastes. Nutritive qualities of crude fertilizers were measured to examine effects of alkaline stabilizers and organic waste additions. The Mg(OH)<sub>2</sub>-added crude fertilizer had significantly lower total carbon(T-C) and nitrogen(T-N) content, reflecting the dilution effect due to great amount of Mg(OH)<sub>2</sub> addition. However, the addition of oyster shell had no significant effect on the T-C and T-N content of the fertilizer. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>O content was considerably higher in the mixed sample of aquaculture ground bottom sediments and livestock wastes than in the mixture of the sediments and food wastes, resulting from higher P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>O content in livestock wastes. Addition of Mg(OH)<sub>2</sub> increased the content of MgO in the crude fertilizer but significantly reduced the content of other nutritive elements such as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O and CaO. Addition of oyster shell as an alkaline stabilizer seemed to have the advantage of saving time and expenses for dryness due to its role as a modulator of water content. Moreover, additions of effect Mg(OH)<sub>2</sub> decreased the concentrations of heavy metals in the fertilizer by the dilution while additions of oyster shell had no influence on heavy metal concentrations in the fertilizer.

Key words : Aquaculture-Ground bottom Sediments, Oyster Shell, Organic fertilizer, Alkaline Stabilizers

### 1. 서 론

한반도 남해안을 중심으로 대규모로 시설되어 있는 어류 양식장과 수하식 패류 양식장에서의 양식 활동은 양식 생물들의 배설물 및 미이용 먹이 사료의 퇴적으로 인한 유기물의 축적을 가속화하여 다량의 용존산소 소비 및 영양염 용출로 인한 연안 환경 악화를 초래하는 원인 중 하나로 지적되고 있다.

연안 환경 악화는 양식 생물의 성장도 저하나 대량 폐사로 인하여 안정적인 양식 생물 생산에 문제점이 대두되고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 문제점을 개선하기 위하여 최근 제시되고 있는 퇴적물 정화 방법으로는 경운, 준설, 석회살포, 모래복도,<sup>2)</sup> 만구개량<sup>3)</sup> 등의 물리화학적 방법, 저서 미생물을 이용하는 생물공학적인 방법 등이 알려져 있으나, 현실적으로 크게 실용화되지는 못하고 있는 실정이다. 특히, 준설은 퇴적물 개선 효과가 가장 뚜렷한 방법으로서 일부 항만 지역에서 실시되고 있으나, 준설된 퇴적물을 해양투기 혹은 매립에 의존할 경우 높은 수분과 유기물, 중금

Corresponding Author : Jeong-Bae Kim, National Fisheries Research & Development Institute, Busan 619-902, Korea  
Phone : +82-61-690-8962  
E-mail : jbkim@nfrdi.re.kr

속과 같은 유해물질을 함유하고 있기 때문에 병원균 및 악취 유발, 지하수 및 해양환경에 대한 2차적 오염 등의 문제를 발생시킬 우려가 있다. 또한, 굴 양식 부산물로 발생하는 폐각은 일부분이 굴 채묘를 위한 종패 부착기질과 석회 비료로 이용되고 있지만, 대부분은 해안가에 무단 야적하여 폐기함으로써 연안 어장을 오염시키거나 공유 수면 관리에 지장을 초래할 뿐만 아니라 어촌의 자연경관을 크게 훼손하고 있다. 따라서, 연안 해역의 효율적 관리와 이용의 관점에서 자연 자원의 이용·개발에 대한 연구의 필요성이 제기되면서 양식장 퇴적물을 산업적으로 자원화 하기 위한 노력들이 이루어지고 있다.<sup>4,5)</sup> 또한, 퇴적물 및 유기성 폐기물의 처리를 위한 Cement Kiln Dust (CKD)를 이용하여 화학반응을 촉진시키는 N-Viro Soil 공법,<sup>6,7)</sup> 생석회를 이용한 안정화 공법<sup>8)</sup> 및 연안 양식장 퇴적물의 비료화를 위한 알칼리 안정화 공법<sup>4,5)</sup> 등이 개발·이용되어 왔다.

연안 양식장 퇴적물의 비료화시에는 이들 퇴적물의 직접 이용에 따른 어려움 때문에 영양분 공급과 건조 시간 단축을 위한 과정들이 필요하게 되는데, 이때 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )이 주성분으로 연간 약 30만 톤에 이르는 굴 양식의 부산물로 발생하는 굴 폐각을 이용한다면 굴 폐각의 효율적인 처리와 연안 어패류 양식장 내에 퇴적된 유기물의 자원화를 동시에 꾀할 수 있을 것으로 사료된다. 한편, 비료 성분으로 개발하기 위해서는 퇴적물 내에 포함된 병원균의 제거나 화학비료에서 나타나는 함유 성분의 빠른 용해와 제거를 막을 수 있는 완효제로서 알칼리 안정화 첨가물 및 비료 성분의 보강이 필요한데 이를 위하여 생석회와 수산화마그네슘이 사용되고 있다.<sup>4)</sup> 실제로, 마그네슘은 녹색식물의 엽록소 구성원자로서 효소류의 활성화, 질소 대사, 알칼리화 및 인산화와 같은 대사 작용과 높은 관련성을 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>4,9)</sup>

본 연구에서는 유기물 함량이 높은 양식장 퇴적물의 육상 농업용 및 해저 조지 조성을 위한 비료로 개발·이용하기 위하여, 이들 퇴적물에 적당한 유기물을 첨가하고 양식장에서 채취한 굴 폐각과 수산화마그네슘 등을 알칼리 안정화제로 첨가하여 영양 성분 조성 변화를 조사함으로써 양식장 퇴적물의 유기질 비료로서 자원화 가능성을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 시료수집 및 조비료 제조

해저 퇴적물의 비료화를 위해서는 적정 비료 성분 함량을 유지시키기 위하여 부가적인 유기물의

첨가가 필요한데, 본 연구에서는 유기물 첨가제로서 축산 분뇨와 음식물 찌꺼기를 이용하였다. 해저 퇴적물은 2000년 2월에 진해만에서 채취하여 정치 후 상등액을 제거하는 탈수 과정을 거쳤으며, 축산 분뇨는 김해 한림면 안곡리의 축산 농가에서 수집하였고, 음식물 찌꺼기는 부산광역시 해운대구 송정동의 5개 음식점에서 수집하여, 자연 상태에서 탈수 후 시료로 사용하였다. 시료는 먼저 퇴적물과 축산 분뇨, 또는 음식물 찌꺼기를 각각 1:4로 혼합하여 준비하였다. 퇴적물과 축산 분뇨 또는 음식물 찌꺼기를 불완전 처리 또는 미처리한 상태로 토양에 투여할 경우에 나타날 수 있는 혐오감과 같은 여러 문제점을 제거하기 위하여 이들 혼합물에 생석회( $\text{CaO}$ )와 수산화마그네슘 [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ]을 첨가하여 알칼리 안정화를 유도하였다. 이때, 생기는 반응열과 강알칼리성(pH 12)의 특성을 이용하여 병원균의 사멸과 중금속 원소의 용출 억제와 더불어 무기 영양 성분들의 손실을 줄일 수 있다.<sup>5,10~12)</sup> 알칼리 안정화제 투여는 건조량을 기준으로  $\text{CaO}$ 의 경우 30% 및 60%와  $\text{CaO}+\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 경우 15% + 150% 및 30% + 300%를 알칼리 안정화 반응기에 각각 투입하여 교반 시켰다. 알칼리 안정화 반응시간은 5분으로 하였고, 폐각의 첨가는 건조량비 20%를 첨가하여 조비료로 사용하였다. 이상에서 기술한 조비료의 개략적 제조 과정은 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 굴 껍질은 실험실에서 알굴을 제거한 뒤 큰 불순물이 떨어질 정도로 물과 증류수로 세척한 후 자연 건조하였다. 충분히 자연 건조된 굴 껍질은 분쇄기로 분쇄하고 200mesh 체를 이용하여 걸러 사용하였다.

### 2.2. 조비료 성분분석

유기물 함량은 잘 건조된 시료를 550°C에서 2시간 회화시킨 후 건조 조비료에 대한 무게 차로 측정

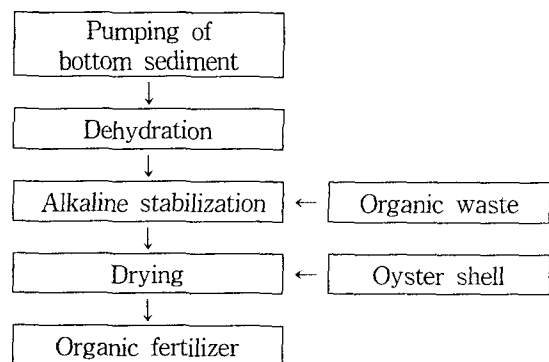


Fig. 1. Flow chart illustrating the production of organic fertilizer of aquaculture ground bottom sediment and organic waste.

하였고, 총 탄소(T-C, total carbon) 및 총 질소(T-N, total nitrogen) 함량은 CHN 원소분석기(Perkin Elmer 2400)를 이용하여 분석하였으며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO 및 MgO는 비료의 시료 채취기준과 품질검사 방법에 따라 분석하였다.<sup>13)</sup> 중금속 분석은 건조된 시료를 질산 및 과염소산으로 산 분해시켜 구리(Cu), 납(Pb) 및 아연(Zn)은 불꽃원자흡광광도계(Varian spectra AA55)로 분석하였으며, 카드뮴(Cd) 및 크롬(Cr)은 흑연로 원자흡광도계(GFAAS Varian spectra 880)를 이용하여 분석하였다. 또한 각각의 유기물 혼합 시료에 CaO, Mg(OH)<sub>2</sub> 및 굴 패각 등의 알칼리 안정화제 첨가에 따른 각각의 조비료 성분 조성에 대한 효과는 two-way ANOVA를 이용하여 검정하였으며, 평균값들 사이에 유의한 차이가 존재할 때, Duncan의 사후 분석(Duncan's Multiple Comparison Test)을 통하여 그 차이를 비교하였다. 본 연구에서의 모든 통계분석은 SPSS version 10.0 통계 프로그램을 이용하여 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유기질 조비료의 성분 평가

유기질 비료를 조제하기 위하여 퇴적물에 유기물 첨가제를 혼합한 혼합 시료의 성분 조성을 Table 1에 나타내었다. 유기질 비료를 조제하기 전 단계의 혼합시료 pH는 퇴적물+축산 분뇨 혼합 시료(평균 6.88)가 퇴적물+음식물 찌꺼기 혼합 시료(평균 4.14)보다 유의하게 높았으며(Student *t*-test, *P* < 0.001), 퇴적물+축산 분뇨 혼합 시료의 T-C, T-N 및 유기물 함량은 각각 평균 27.4, 2.25 및 59.89% 이었고, 퇴적물+음식물 찌꺼기 혼합 시료는 각각 평균 31.27, 2.01 및 67.20%로 두 혼합 시료간 이들 성분 함량 사이의 *t*-검정 결과 세 가지 성분 모두에서 유의한 차이가 나타나지 않았다(3성분 모두 *P* > 0.05).

Table 1. Carbon, nitrogen, pH and organic content of the sediment, livestock waste, food waste, oyster shell and the mixed samples(unit on dry matter basis)

Description	Sediment	Livestock Waste	Food Waste	Shell	Mixed	
					Sediment & Livestock Waste	Sediment & Food Waste
pH	7.05	6.90	4.02	8.12	6.88	4.14
T-C(%)	2.10	34.67	43.72	11.87	27.40	31.27
T-N(%)	0.27	4.25	3.94	0.28	2.25	2.01
Organic material (%)	9.50	74.30	91.80	12.81	59.89	67.20

축산 분뇨 혼합 시료와 음식물 찌꺼기 혼합 시료에 알칼리 안정화 첨가제인 CaO, CaO+Mg(OH)<sub>2</sub> 및 굴 패각을 사용하여 알칼리 안정화 후 건조시킨 조비료의 성분을 분석하고(Table 2), 각각의 유기물 첨가 혼합 시료에 대한 알칼리 안정화제 첨가 효과

Table 2. Carbon and nitrogen content, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO and MgO in the crude fertilizers in which CaO, CaO+Oyster shell, CaO+Mg(OH)<sub>2</sub> and CaO+Mg(OH)<sub>2</sub>+Oyster shell. Values with different superscript letters within the same column are significantly different among alkaline stabilizers(multiple comparisons, *P* < 0.05). Values are mean(%±SE)

Addition	Alkaline stabilizers			
	CaO	CaO+Mg(OH) <sub>2</sub>	CaO+Shell	CaO+Mg(OH) <sub>2</sub> +Shell
<b>Carbon content</b>				
Livestock waste	22.48 (1.81)	10.70 (1.28)	21.82 (1.40)	11.94 (1.11)
Food waste	23.89 (1.43)	12.64 (1.49)	22.70 (1.06)	12.63 (1.27)
Mean	23.18 <sup>b</sup> (1.10)	11.67 <sup>a</sup> (0.98)	22.26 <sup>b</sup> (0.83)	12.28 <sup>a</sup> (0.79)
<b>Nitrogen content</b>				
Livestock waste	1.70 (0.13)	0.94 (0.12)	1.49 (0.13)	0.82 (0.11)
Food waste	1.53 (0.12)	0.88 (0.12)	1.30 (0.08)	0.81 (0.11)
Mean	1.61 <sup>b</sup> (0.09)	0.92 <sup>a</sup> (0.08)	1.39 <sup>b</sup> (0.08)	0.81 <sup>a</sup> (0.07)
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>				
Livestock waste	1.77 <sup>c</sup> (0.19)	0.97 <sup>b</sup> (0.06)	1.57 <sup>c</sup> (0.17)	0.87 <sup>b</sup> (0.09)
Food waste	0.40 <sup>a</sup> (0.05)	0.22 <sup>a</sup> (0.02)	0.37 <sup>a</sup> (0.06)	0.24 <sup>a</sup> (0.03)
<b>K<sub>2</sub>O</b>				
Livestock waste	2.11 <sup>c</sup> (0.07)	1.10 <sup>f</sup> (0.13)	1.18 <sup>d</sup> (0.15)	0.94 <sup>c</sup> (0.11)
Food waste	0.59 <sup>b</sup> (0.04)	0.33 <sup>ab</sup> (0.04)	0.51 <sup>ab</sup> (0.04)	0.29 <sup>a</sup> (0.04)
<b>CaO</b>				
Livestock waste	19.48 (2.07)	5.45 (0.05)	23.15 (1.76)	11.63 (0.30)
Food waste	18.43 (1.81)	5.14 (0.18)	21.25 (1.21)	11.30 (0.11)
Mean	18.95 <sup>c</sup> (1.29)	5.29 <sup>a</sup> (0.10)	22.20 <sup>d</sup> (1.05)	11.46 <sup>b</sup> (0.16)
<b>MgO</b>				
Livestock waste	2.01 <sup>a</sup> (0.09)	34.20 <sup>e</sup> (2.55)	1.88 <sup>a</sup> (0.26)	28.68 <sup>b</sup> (2.06)
Food waste	1.24 <sup>a</sup> (0.06)	32.73 <sup>bc</sup> (2.21)	1.13 <sup>a</sup> (0.10)	28.08 <sup>b</sup> (1.76)
Mean	1.63 <sup>a</sup> (0.15)	33.46 <sup>d</sup> (1.59)	1.51 <sup>a</sup> (0.19)	28.38 <sup>c</sup> (1.26)

는 two-way ANOVA 검정을 수행하여 분석하였다 (Table 3). 여기서 알칼리 안정화 첨가제로 사용된 CaO는 CaO함량이 94.74% 이었으며, Mg(OH)<sub>2</sub>에서는 MgO함량이 95.14%였다. 활성도(산중화도) 측정 결과 CaO가 Mg(OH)<sub>2</sub>의 10배에 이르는 활성도를 나타내었기 때문에 본 연구의 CaO+Mg(OH)<sub>2</sub> 시험구에서는 30% 혹은 60% CaO와 동일한 활성도를 유지하도록 하기 위하여 CaO(15% 또는 30%)에 비하여 10배의 Mg(OH)<sub>2</sub>(150% 또는 300%)를 첨가하였다. 또한, 본 연구에 이용한 굴 폐각은 다공질체로 비표면적이 크고 얇은 막으로 여러 겹 둘러 싸여있고, 탄산칼슘(CaCO<sub>3</sub>)이 주성분으로 칼슘(Ca) 함량이 54.34%, 인산(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 함량이 0.59%, 칼륨(K<sub>2</sub>O) 함량이 0.14%이었다.

전체 실험구에서 T-C 함량의 분포는 8.63~27.57 (평균 17.35)% 범위를 나타내었다. 유기물 첨가제와 알칼리 안정화제 첨가가 복합적으로 작용하여 조비료의 T-C 함량에 영향을 주는가를 알아보기 위한 상호작용의 검정 결과 두 요인의 상호작용 효과는

없다는 것을 알 수 있었다(ANOVA, P=0.968). 이에 따라 각 요인의 효과를 검정하기 위하여 각 요인에 따른 유의성을 검정한 결과 축산 분뇨와 음식물 찌꺼기의 유기물 첨가제 첨가에 따른 조비료의 T-C 함량에는 유의한 차이가 나타나지 않았던(ANOVA, P=0.218) 반면, 알칼리 안정화제로서 Mg(OH)<sub>2</sub>의 첨가 유무에 따라 조비료 사이의 평균 탄소 함량 사이에는 유의한 차이가 나타났는데(ANOVA, P <0.001), 각 실험구에서 T-C의 평균 함량은 CaO, CaO+Mg(OH)<sub>2</sub>, CaO+Shell 및 CaO+Mg(OH)<sub>2</sub>+Shell 첨가구에서 각각 평균 23.18(±1.10), 11.67(±0.98), 22.26(±0.83) 및 12.28(±0.79)%를 나타냈다. 각각 8개의 반복 실험에서 얻어진 4개 실험구의 평균값에 대한 Duncan의 사후 분석 결과는 Mg(OH)<sub>2</sub>의 첨가 구간에서 첨가하지 않은 구간에 비하여 뚜렷이 낮은 T-C함량을 나타내었다(Table 2).

전체 실험구에서 T-N 함량의 분포는 0.57~2.09 (평균 1.18)% 범위를 나타내었다. T-C의 함량 조성에서와 마찬가지로 유기물 첨가제와 알칼리 안정화

Table 3. Results of a statistical analyses(ANOVA) for the effects of addition of organic waste (livestock or food wastes) and alkaline stabilizer[CaO, CaO+Oyster shell, CaO+Mg(OH)<sub>2</sub> and CaO+Mg(OH)<sub>2</sub>+Oyster shell] additions on compositions of major nutritive elements in the crude fertilizer

a) T-C					b) T-N					
Source of variation	df	SS	MS	F	P	df	SS	MS	F	P
Within+Residual	24	180.75	7.53			24	1.27	0.05		
Organic add.	1	12.07	12.07	1.60	0.218	1	0.09	0.09	1.75	0.198
Alkali Stab.	3	928.48	309.49	41.10	0.000	3	3.51	1.17	22.20	0.000
Organic add × Alkali Stab.	3	1.92	0.64	0.09	0.968	3	0.05	0.02	0.31	0.816
Model	7	942.46	134.64	17.88	0.000	7	3.65	0.52	9.90	0.000
Total	32	10754.19				32	49.71			

c) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					d) K <sub>2</sub> O					
Source of variation	df	SS	MS	F	P	df	SS	MS	F	P
Within+Residual	24	1.05	0.04			24	0.75	0.03		
Organic add.	1	7.79	7.79	178.03	0.000	1	9.18	9.18	294.05	0.000
Alkali Stab.	3	1.68	0.56	12.77	0.000	3	3.09	1.03	32.99	0.000
Organic add × Alkali Stab.	3	0.74	0.25	5.66	0.004	3	1.10	0.37	11.69	0.000
Model	7	10.21	1.46	33.33	0.000	7	13.37	1.91	61.16	0.000
Total	32	31.69				32	43.80			

e) CaO					f) MgO					
Source of variation	df	SS	MS	F	P	df	SS	MS	F	P
Within+Residual	24	147.26	6.14			24	225.75	9.41		
Organic add.	1	6.40	6.40	1.04	0.317	1	6.44	6.44	0.69	0.416
Alkali Stab.	3	1384.57	461.53	75.22	0.000	3	6996.15	2332.05	247.93	0.000
Organic add × Alkali Stab.	3	3.42	1.14	0.19	0.905	3	0.92	0.31	0.03	0.992
Model	7	1394.39	199.20	32.47	0.000	7	7003.51	1000.50	106.37	0.000
Total	32	8247.92				32	15671.46			

제의 상호작용 효과가 나타나지 않았고(ANOVA,  $P=0.816$ ), 서로 다른 유기물 첨가제의 첨가에 따른 조비료의 T-N 함량에는 유의한 차이가 나타나지 않았던(ANOVA,  $P=0.198$ ) 반면,  $Mg(OH)_2$  첨가 유무에 따라 조비료 사이의 평균 질소 함량에서는 유의한 차이가 나타났는데(ANOVA,  $P < 0.001$ ), 각 실험구에서 T-N의 평균 함량은 CaO, CaO+ $Mg(OH)_2$ , CaO+Shell 및 CaO+ $Mg(OH)_2$ +Shell 첨가구에서 각각 평균  $1.61(\pm 0.09)$ ,  $0.92(\pm 0.08)$ ,  $1.39(\pm 0.08)$  및  $0.81(\pm 0.07)\%$ 를 나타내었다. 이들 4개 실험구의 평균값에 대한 Duncan의 사후 분석 결과는 역시  $Mg(OH)_2$ 의 첨가 구간에서 첨가하지 않은 구간에 비하여 뚜렷이 낮은 T-N 함량을 나타내었다(Table 2). 이와 같은  $Mg(OH)_2$ 를 첨가한 구간에서 뚜렷이 낮은 T-C 및 T-N 함량을 나타내는 것은 150~300%에 이르는 다량의  $Mg(OH)_2$  첨가에 따른 T-C 및 T-N 함량의 희석 효과를 잘 반영하였다. 그러나, 폐각의 첨가는 조비료의 평균 T-C 및 T-N 함량에 유의한 영향을 미치지 않았다(multiple comparisons,  $P < 0.05$ ).

인산( $P_2O_5$ )과 칼륨( $K_2O$ ) 함량의 전체 실험구에서의 분포는 각각 0.15~2.33(평균 0.80)%와 0.21~2.27(평균 0.96)% 범위를 보였다. 조비료의  $P_2O_5$ 와  $K_2O$  함량 조성을 살펴보면, 두 성분 모두 유기물 첨가제에 따라 유의한 차이가 나타났고(ANOVA,  $P < 0.001$ ), 알칼리 안정화제의 첨가 효과도  $Mg(OH)_2$  첨가 유무에 따라 뚜렷한 차이를 보였다(ANOVA,  $P < 0.001$ , Table 3). 또한, 유기물 첨가제와 알칼리 안정화제 첨가가 복합적으로 작용하여 조비료의  $P_2O_5$ 와  $K_2O$  함량에 영향을 주는가를 알아보기 위한 상호작용의 검정 결과 두 요인의 상호작용 효과가 유의하게 존재함을 알 수 있었다(ANOVA,  $P < 0.001$ ). 8개 실험구에 대한 평균 Duncan의 사후 분석 결과는 유기물 첨가제로서 음식물 찌꺼기 혼합 구간에서  $P_2O_5$ 와  $K_2O$  평균 함량이 각각  $0.22(\pm 0.02) \sim 0.40(\pm 0.05)\%$ 와  $0.29(\pm 0.04) \sim 0.59(\pm 0.04)\%$  범위로 축산 분뇨 혼합구에서의 각각 평균 함량  $0.87(\pm 0.09) \sim 1.77(\pm 0.19)\%$ 와  $0.94(\pm 0.11) \sim 2.11(\pm 0.07)\%$  범위보다 뚜렷이 낮은 함량을 나타내어, 축산 분뇨와 음식물 찌꺼기 이용에 따른 효과를 잘 반영하여 축산 분뇨를 이용하였을 때 인산 및 칼륨 농도가 높고 음식물 찌꺼기를 이용하였을 때에는 이 보다 감소하는 것으로 나타났다(Table 2). 이와 같은 결과는 음식물 찌꺼기 보다 축산 분뇨에서의 더 높은  $P_2O_5$ 와  $K_2O$  함량에 기인하여 추론된다.<sup>5,14)</sup> 한편, 축산 분뇨 혼합 시료에  $Mg(OH)_2$ 를 첨가한 실험구들에서 이들 함량은 각각 평균  $0.87(\pm 0.09) \sim 0.97(\pm$

$0.06)\%$ 와  $0.94(\pm 0.11) \sim 1.10(\pm 0.13)\%$  범위로 첨가하지 않은 구간의 평균 함량  $1.57(\pm 0.17) \sim 1.77(\pm 0.19)\%$ 와  $1.18(\pm 0.15) \sim 2.11(\pm 0.07)\%$  범위보다 유의하게 낮게 나타나 T-C 및 T-N 함량 조성에서와 같이 다량의  $Mg(OH)_2$  첨가에 따른  $P_2O_5$ 와  $K_2O$  함량의 희석 효과를 보여 주었다. 한편, 폐각 첨가에 따른 조비료의  $P_2O_5$ 와  $K_2O$  함량 조성에 미치는 효과는 T-C 및 T-N 함량 조성에서와 마찬가지로 유의하지 않았다(multiple comparisons,  $P < 0.05$ ).

전체 실험구에서 칼슘(CaO) 함량의 분포는 4.64~24.0(평균 14.5)% 범위를 나타내었다. 유기물 첨가제와 알칼리 안정화제 첨가 등의 두 요인의 상호작용 효과가 나타나지 않아(ANOVA,  $P=0.905$ ), 유기물 첨가에 따른 효과를 살펴보면 T-C 및 T-N 함량 조성에서와 마찬가지로 유기물 첨가제의 첨가에 따른 조비료의 CaO 함량에는 유의한 차이가 나타나지 않았으나(ANOVA,  $P=0.317$ ),  $Mg(OH)_2$  첨가 유무에 따라 조비료 사이의 평균 CaO 함량에서는 유의한 차이가 나타났고(ANOVA,  $P < 0.001$ ). 각 실험구에서 CaO 평균 함량은 CaO, CaO+ $Mg(OH)_2$ , CaO+Shell 및 CaO+ $Mg(OH)_2$ +Shell 첨가구에서 각각 평균  $18.95(\pm 1.29)$ ,  $5.29(\pm 0.10)$ ,  $22.20(\pm 1.05)$  및  $11.46(\pm 0.16)\%$ 를 나타내었고, 이들 4개 실험구의 평균값에 대한 Duncan의 사후 분석 결과는 역시  $Mg(OH)_2$ 의 첨가 구간에서 첨가하지 않은 구간에 비하여 유의하게 낮은 CaO 함량을 나타내어(Table 2), 다량의  $Mg(OH)_2$  첨가에 따른 CaO 함량에 유의하게 변하지 않았다. 폐각 첨가에 따른 조비료의 평균 CaO 함량은 유의하게 변하지 않았다.

전체 실험구에서 0.96~39.4(평균 16.2)%의 함량 범위를 나타낸 마그네슘(MgO) 역시 CaO 함량 조성에서와 유사하게 유기물 첨가제와 알칼리 안정화제의 상호작용 효과가 나타나지 않았다(ANOVA,  $P=0.992$ ). 따라서, 각 요인에 따른 효과를 살펴보면, 유기물 첨가에 따른 조비료의 MgO 함량에는 유의한 차이가 나타나지 않았던(ANOVA,  $P=0.416$ ) 반면,  $Mg(OH)_2$  첨가 유무에 따라 조비료 사이의 평균 MgO 함량에서는 유의한 차이가 나타났고( $P < 0.001$ ). 각 실험구에서 MgO 평균 함량은 CaO, CaO+ $Mg(OH)_2$ , CaO+Shell 및 CaO+ $Mg(OH)_2$ +Shell 첨가구에서 각각 평균  $1.63(\pm 0.15)$ ,  $33.46(\pm 1.59)$ ,  $1.51(\pm 0.19)$  및  $28.38(\pm 1.26)\%$ 를 나타내어, 이들 4개 실험구의 평균값에 대한 Duncan의 사후 분석 결과는  $Mg(OH)_2$ 의 첨가 구간에서 첨가하지 않은 구간에 비하여 뚜렷이 높은 MgO 함량을 나타내었고  $Mg(OH)_2$ 를 첨가하지 않은 실험구에서 MgO는 거의 나타나지 않는 경향을 보여(Table 2), 다량의

Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가에 따른 MgO 함량의 증가 효과를 보여 주었다. 이와 같은 결과는 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가가 다른 비료 성분에 대해서는 희석 효과를 보여 함량이 낮아지는 결과를 초래하지만 MgO 함량은 오히려 뚜렷이 증가하는 결과를 초래한다는 것을 나타내어 준다.

결과적으로, 본 연구에서는 CaO의 1/10에 불과한 Mg(OH)<sub>2</sub>의 활성도를 고려하여 CaO와 동일한 활성도를 유지하도록 하기 위하여 CaO와 함께 10배의 Mg(OH)<sub>2</sub>를 알칼리 안정화제로 첨가하여 실험을 수행하였는데, 마그네슘이 식물이 다량으로 요구하는 필수 원소이고, 알칼리성으로 산성 토양을 개량하는 효과를 가지며, 식물의 규산 흡수를 도와 병해에 대한 저항성을 높이는 효과를 나타낼 뿐만 아니라, 망간과의 결합 관계로 망간 과잉에 대한 독성을 줄일 수 있는 등 많은 효과를 나타내고,<sup>9)</sup> 마그네슘이 부족할 때 낡은 잎의 잎맥 사이에 황화현상(chlorosis) 및 과실이 열린 부근 잎에 결핍이 일어나기 쉬워 생석회 대체 및 비료 보강제 측면에서 사용되지만,<sup>5)</sup> 본 연구에서 얻어진 결과들은 다량의 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가가 다른 비료 성분의 함량을 줄일 수 있다는 점에서 본 연구에서의 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가량은 다소 과잉으로 사용되었을 수 있음을 시사해 준다.

한편, 본 연구에서 나타난 흥미 있는 결과 중 하나는 폐각 첨가가 조비료의 비료 성분들의 평균 함량 변동에 어떤 뚜렷한 효과도 나타나지 않는다는 점을 들 수 있다. 그러나, 본 연구에서 77.82~85.52%에 이르는 함수율을 가지는 유기물과 퇴적물 혼합 시료에 건조 폐각을 첨가함으로써 이 혼합 조비료의 함수율을 60% 이하로 낮출 수 있는 것으로 나타나, 일반적으로 판매되는 유기질 비료의 함수율(평균 35%)을 만족시킬 수 있도록 하는데 걸리는 건조 시간을 크게 단축시킬 수 있어 비교적 양호한 수분 조절재로서 이용할 수 있다는 점을 보였다. Kim and Park<sup>12)</sup>의 축산 분뇨를 이용한 최근의 연구 결과는 제품용 유기질 비료의 함수율 35%를 맞추기 위해서는 함수율 85%이하의 시료에서 자연 건조 일수가 9일이 소요되며, 함수율 95%에서는 12일이 소요되어 시료의 수분 함량이 건조 효율을 결정하는 중요한 요소로 작용한다는 것을 보였다. 이와 같은 연구 결과는 축산 분뇨나 음식물 찌꺼기의 비료화에서 시료의 건조 과정이 가장 큰 문제라는 것을 제시한다. 최근 축산 폐수에 대한 법규범이 강화되면서 분(糞)은 톱밥 등의 수분 조절재를 사용하여 퇴비화 시키고, 뇨(尿)는 활성슬러지법 등의 생물학적 처리를 하여 정화시키는 방법이 보급되었다.<sup>15)</sup> 한국과학기술처의 보고<sup>16)</sup>에 의하면 축산 분뇨의 석회 안정화 반응물에 대한 효율적인 건조 조건은 먼

저 수분 함량이 약 65~70%인 반응물을 자연건조에 의해 대략 1/2이상(자연 건조 후의 안정화 반응물 중 수분 함량 : 약 30%)을 증발시키거나, Kim and Choi<sup>11)</sup>에서와 같이 건조 시간의 단축 및 자연 건조 시설의 소형화를 위해 건조기를 이용하기도 한다. 그러나, 이와 같은 건조 방법들은 시·공간은 물론 이에 따른 경제적인 문제를 수반하게 된다. 따라서, 본 연구에서 나타난 결과는 건조 폐각을 첨가제로 이용할 때 영양분의 공급 효과보다는 수분 조절재로서 시료의 건조에 소요되는 시간이나 경비를 절감할 수 있는 장점을 보이게 될 수 있다는 것을 나타낸다. 굴 폐각의 첨가로 기대할 수 있는 또 다른 큰 효과는 비교적 낮은 용해도를 가진 CaCO<sub>3</sub>를 용해시켜 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온 농도의 증가와 함께 pH를 상승하게 하여 산성의 유기물 첨가 시료를 중화시킬 수 있는 중화제로서 이용될 수 있다는 것이다.<sup>17)</sup> 또한, 굴 폐각의 CaCO<sub>3</sub>가 가지는 흡착, 이온 교환 반응 등의 표면 화학적인 작용 및 pH 상승 효과로 인하여 수중의 중금속 농도가 높을 때 침전을 형성하고 저농도에서는 흡착 현상을 일으키므로 중금속 이온의 제거제로서의 역할을 할 수 있다는 것이 보고되고 있다.<sup>18)</sup> 이상에서 살펴본 바와 같이 값비싼 흡착제를 대신하여 굴 폐각을 이용함으로써 해저 퇴적물의 비료화 과정에서 상술한 다양한 기능과 함께 수산 폐기물의 재활용을 동시에 기대할 수 있을 것으로 보인다.

### 3.2. 중금속 원소 평가

제조된 유기질 조비료의 중금속 원소함량을 평가하기(Table 4) 위하여, 혼합 시료의 성분 조성을 살펴보면, Cu와 Zn의 함량은 퇴적물과 축산 분뇨 혼합 시료에서 각각 평균 228.50 및 370.68mg/kg 이었고, 퇴적물과 음식물 찌꺼기 혼합 시료의 각각 평균 18.60 및 50.65 mg/kg보다 유의하게 높게 나타났으나(Student *t*-test, *P* < 0.001), 퇴적물과 축산 분뇨

Table 4. Heavy metal content in sediment, livestock waste, food waste, oyster shell and the mixed samples(unit on dry matter basis)

Elements (mg/kg)	Sediment	Livestock Waste	Food Waste	Shell	Mixed	
					Sediment & Livestock Waste	Sediment & Food Waste
Cu	34.5	638	5.99	10.1	228.50	18.60
Pb	27.0	3.60	3.84	0.70	7.24	10.03
Cr	87.6	15.1	1.42	5.06	35.50	28.95
Cd	0.32	0.88	0.25	0.29	0.32	0.26
Zn	10.1	429.9	35.59	8.52	370.68	50.65

혼합 시료의 Pb, Cr 및 Cd 함량은 각각 평균 7.24, 35.50 및 0.32 mg/kg 이었고, 퇴적물과 음식물 찌꺼기 혼합 시료는 각각 평균 10.03, 28.95 및 0.26 mg/kg으로 두 혼합 시료가 이들 성분 함량 사이의 t-검정 결과 세 가지 성분 모두에서 유의한 차이가 나타나지 않았다(3성분 모두  $P>0.05$ ).

유기성 폐기물을 직접 토양에 투입할 경우에는 폐기물 내의 중금속 성분들이 토양을 오염시킬 뿐만 아니라 작물의 대사 과정을 통해 체내에 축적되므로 인체에도 피해를 유발시키게 된다.<sup>9)</sup> 따라서, 비료(퇴비)의 중금속 농도는 구리 500 mg/kg, 납 150 mg/kg, 크롬 300 mg/kg, 카드뮴 5 mg/kg이하로 비료 관리법으로 규제하고 있다.<sup>13)</sup> 또한, 폐기물 중의 중금속에 의한 이차적 문제를 최소화시키기 위한 방안으로서 폐기물의 안정화 방법을 흔히 사용하고 있다.<sup>19)</sup> 본 연구에서 알칼리 안정화 반응을 마친 퇴적물 혼합 조비료의 중금속 농도는 Cu가 10.11~

253.92mg/kg 범위, Pb이 2.33~15.15mg/kg 범위, Cr이 6.58~35.42mg/kg 범위, Cd이 0.14~1.66mg/kg 범위, Zn이 26.35~257.97mg/kg 범위를 나타내어 퇴비 기준을 만족시켰다(Table 5). 각 시험구에서의 중금속 농도 분포는 비료 성분 조성과의 유사하게 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가구에서 농도의 희석 효과에 의해 중금속 농도들이 유의하게(0.01< $P$ <0.05) 낮게 나타났으나, 굴 패각의 첨가에 따른 전체 조비료에서의 중금속 존재 농도에서는 유의한 차이가 나타나지 않았다( $P>0.05$ ). 그러나, 중금속의 존재 형태 중 전이금속의 경우, 철 산화물이나 망간 산화물에 강하게 결합하고, 카드뮴, 구리, 아연과 같은 양이온들은 단일 용질로 존재하기보다는 다른 금속이나 고농도의 Ca<sup>2+</sup>나 Mg<sup>2+</sup> 등과 같은 알칼리 토금속들과 결합하는 경향을 갖는다.<sup>20)</sup> 즉, 낮은 농도의 중금속 이온들은 토양과 단단히 결합하므로 지하수를 오염시키지도 않으며, 작물에 의해 섭취되지도 않는 상태가 된다.<sup>21)</sup> 따라서, 본 연구에서 굴 패각이나 Mg(OH)<sub>2</sub>의 첨가는 중금속의 토양으로의 용출을 억제할 수 있는 역할도 가능한 것으로 판단된다.

Table 5. Mean values(mg/kg±SE) of heavy metal concentrations in crude fertilizers using different alkaline stabilizer and organic sources. Values with different superscript letters within the same column are significant different among alkaline stabilizers

Addition	Alkaline stabilizers			
	CaO	CaO+Mg(OH) <sub>2</sub>	CaO+Shell	CaO+Mg(OH) <sub>2</sub> +Shell
<b>Cu</b>				
Livestock waste	166.53 <sup>a</sup> (35.89)	100.82 <sup>b</sup> (21.43)	136.71 <sup>bc</sup> (29.41)	82.96 <sup>b</sup> (17.52)
Food waste	15.63 <sup>a</sup> (0.81)	17.03 <sup>a</sup> (1.97)	12.90 <sup>a</sup> (0.60)	14.26 <sup>a</sup> (1.43)
<b>Pb</b>				
Livestock waste	6.07 <sup>a</sup> (0.81)	7.84 <sup>ab</sup> (2.78)	5.07 <sup>a</sup> (0.68)	6.55 <sup>a</sup> (2.33)
Food waste	7.41 <sup>ab</sup> (0.18)	13.58 <sup>c</sup> (0.60)	5.37 <sup>a</sup> (0.70)	11.20 <sup>bc</sup> (0.51)
<b>Cr</b>				
Livestock waste	23.87 <sup>b</sup> (5.60)	12.61 <sup>a</sup> (2.40)	19.90 <sup>ab</sup> (4.45)	10.31 <sup>a</sup> (1.95)
Food waste	17.82 <sup>ab</sup> (2.56)	12.33 <sup>a</sup> (1.04)	14.70 <sup>b</sup> (2.16)	10.15 <sup>a</sup> (0.83)
<b>Cd</b>				
Livestock waste	0.26 <sup>a</sup> (0.05)	1.42 <sup>a</sup> (0.08)	0.23 <sup>c</sup> (0.05)	1.17 <sup>b</sup> (0.07)
Food waste	0.39 <sup>a</sup> (0.07)	1.00 <sup>a</sup> (0.24)	0.33 <sup>bc</sup> (0.05)	0.81 <sup>b</sup> (0.20)
<b>Zn</b>				
Livestock waste	265.07 <sup>d</sup> (17.88)	142.62 <sup>b</sup> (15.75)	218.35 <sup>c</sup> (14.76)	118.54 <sup>b</sup> (12.99)
Food waste	52.26 <sup>a</sup> (3.86)	41.50 <sup>a</sup> (4.35)	43.15 <sup>a</sup> (3.53)	35.30 <sup>a</sup> (4.40)

#### 4. 결 론

중금속 등 유해 물질의 농도가 낮고 유기물 함량이 높은 양식장 퇴적물을 육상 농업용 및 해저 초지 조성을 위한 비료로 개발·이용하기 위하여, 굴 패각과 수산화마그네슘 등을 알칼리 안정화제로 첨가한 후 영양 성분 조성 변화를 조사하였다.

- 1) 양식장 퇴적물에 축산 분뇨 또는 음식물 찌꺼기를 첨가하여 혼합 시료를 준비하고, 여기에 알칼리 안정화제로서 CaO, CaO+굴 패각, CaO+Mg(OH)<sub>2</sub> 또는 CaO+Mg(OH)<sub>2</sub>+굴 패각 등을 첨가하여 건조시킨 조비료의 성분 함량 조성 분석결과, Mg(OH)<sub>2</sub>를 첨가한 시료에서 유의하게 낮은 T-C 및 T-N 함량을 나타내어 다량의 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가에 따른 T-C 및 T-N 함량의 희석 효과가 나타난 반면, 패각의 첨가는 조비료의 평균 T-C 및 T-N 함량에 유의한 영향을 미치지 않았다.
- 2) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 K<sub>2</sub>O 함량은 축산 분뇨와 음식물 찌꺼기의 이용에 따라 유의한 차이를 나타내었는데, 축산 분뇨를 유기물 첨가제로 이용하였을 경우 인산 및 칼륨 함량이 유의하게 높았다.
- 3) CaO 첨가구에서와 같은 활성도를 유지시키기 위하여 동일한 활성도를 나타낼 수 있는 Mg(OH)<sub>2</sub>를 첨가하였는데, 다량의 Mg(OH)<sub>2</sub> 첨가는 MgO 함량을 증가시켰지만, T-C와 T-N 함량 분포에서와 유사하게 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O 및

CaO와 같은 다른 비료 성분의 함량을 줄일 수 있는 희석효과를 나타내었다.

- 4) 알칼리 안정화 첨가제로서 굴 폐각의 이용은 영양분의 공급 효과보다는 수분 조절재로서 시료의 건조에 소요되는 시간과 경비를 절감할 수 있는 장점을 보였다.
- 5) 조비료의 중금속 농도 분포는  $Mg(OH)_2$  첨가구에서 농도의 희석 효과에 의해 중금속 성분 농도들이 낮게 나타났으나, 굴 폐각의 첨가는 전체 조비료내 중금속 성분의 총 농도에 유의한 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 국립수산과학원 경상 연구과제인 연안 어장 적정환경 관리기술 연구의 일부로 수행되었음을 밝힙니다.

### 참 고 문 헌

- 1) 이필용, 1997, 내만 양식장 퇴적물중의 유기물 농도분포특성과 양식어장의 환경개선, 해양수산자원 배양에 관한 연구자 협의회 논문집Ⅱ, 해외어업협력재단, 450-454.
- 2) Murakami, K., Y. Hosokawa, and S. Talano, 1998, Monitoring on bottom sediment quality improvement by sand capping in Mikawa bay, *Bull. Coastal Oceanogr.*, 36(1), 83-89.
- 3) Takeuchi, T., 1999, Possibility of water quality improvement works for environmental conservation in water areas, *Bull. Coastal Oceanogr.*, 36(2), 131-135.
- 4) Kim, J. B., W. J. Choi, P. Y. Lee, C. S. Kim, H. J. Lee, and H. C. Kim, 2000, Application of alkaline stabilization processes for organic fertilizer of coastal sediments, *J. Korean Fish. Soc.*, 33(6), 508-513.
- 5) Kim, J. B., P. Y. Lee, C. S. Kim, K. T. Son, and H. C. Kim, 2001, Feasibility study of producing an organic fertilizer using sediments from coastal farming areas, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, 10(4), 275-280.
- 6) USEPA, 1979, Process design manual sludge treatment and disposal, Technology transfer. EPA 625/1-79-011.
- 7) USEPA, 1998, Technical Background Document: Compliance cost estimates for the proposed land management regulation of cement kiln dust. Office of solid waste, Washington, D.C., April, 1998.
- 8) Yoo, K.T., 1994, Lime stabilization of sewage biosolids. ME Thesis, Korea Univ., Seoul.(in Korean).
- 9) 임선욱, 1982, 식물영양·비료학, 일신사, 446pp.
- 10) WEF, 1992, Design of municipal wastewater treatment plants, MOP, 8, 1361-1378.
- 11) Kim, H.C. and Y. S. Choi, 1995, A study on the lime stabilization of livestock waste, *J. Kor. Soc. Ana. Sci.*, 8(1), 91-99.
- 12) Kim, J. B. and J. R. Park, 2001, Optimum dosage of quicklime to livestock wastes in organic fertilizer process, *J. Kor. Environ. Sci. Soc.*, 10(5), 365-371.
- 13) 농업과학기술원, 1996, 비료의 품질검사방법 및 시료 채취기준, 193pp.
- 14) Park, J.W. and J. Y. Seo, 2001, Mass reduction and physicochemical properties of the produced compost during composting domestic food wastes in a small composter, *Kor. J. Environ. Agric.*, 20(4), 238-243.
- 15) 이명규, 1996, 양돈분뇨의 자원화 처리모델, 41pp.
- 16) 한국과학기술처, 1991, 축산폐기물 및 분뇨의 안정화 처리와 재 이용기술 적용에 관한 연구, 212pp.
- 17) Sung, N. C., E. H. Kim, J. K. Kim and H. S. Kim, 1996, Neutralization and removal of heavy metal ions in plating wastewater utilizing oyster shells, *Kor. J. Environ. Hlth. Soc.*, 22(3), 81-87.
- 18) 한중대, 1995, 굴껍질의 중금속 제거에 관한 연구, Theories and Applications of Chem. Eng., 1(2), 697-700.
- 19) Back, U. H. and N. W. Lim, 1997, Effect of the pozzolanic diatomite on stabilization of heavy metals contained in leather sludge, *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 14(2), 159-165.
- 20) Christina, E.C., M. Z. John, and T. R. Charles, 1991, Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements, *Environ. Sci. & Technol.*, 25, 437-446.
- 21) Vesilind, P. A., 1979, Ultimate disposal on land; Treatment of wastewater sludge, Ann arbor science publishers, Inc., Ann arbor, Michigan, 265-290.