

## 국내유통 돈분액비의 화학성 및 중금속 함량

이지호 · 고우리 · Anitha Kunhikrishnan · 류지혁 · 김지영 · 김원일\*

국립농업과학원 유해화학과

### Chemical Composition and Heavy Metal Contents in Commercial Liquid Pig Manures

Ji-Ho Lee, Woo-Ri Go, Anitha Kunhikrishnan, Ji-Hyock Yoo, Ji-Young Kim, and Won-Il Kim\*

Chemical Safety Division, National Academy of Agricultural Science, RDA, Suwon 441-707, Korea

Heavy metal concentration as well as chemical composition were surveyed in commercial liquid pig manure to provide the basic information for mitigation research of hazardous material to agro-product. Seventy-five samples of liquid pig manure were collected and analyzed from 2009 to 2010 nationwide. Average contents of T-N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and K<sub>2</sub>O were 0.29%, 0.08%, and 0.11%, respectively. The contents of heavy metals ranged from 0.001~0.083 for As, 0.001~0.108 for Cd, 0.002~0.495 for Cr, 0.07~47.8 for Cu, ND~0.005 for Hg, 0.035~1.033 for Ni, ND~0.291 for Pb, and 0.75~342.4 mg L<sup>-1</sup> for Zn, respectively. It was noted that among 75 samples, only four samples exceeded the Zn guideline (130 mg L<sup>-1</sup>) of liquid fertilizer derived from livestock manure but others were not exceeded the regulation.

**Key words:** Guideline, Heavy metal, Liquid pig manure

## 서 언

최근 식량에 대한 패러다임이 수량 및 품질에서 안전성 및 기능성으로 전환되는 시점이다. 이에 따라 안전 농산물 생산에 대한 국민의 관심 증대와 함께 농산물 생산에 투여되는 농업 자재의 안전성 확인이 필요한 시점이다. 현재 우리나라 가축분뇨 발생량이 2010년 기준으로 연간 46,500천 톤이며, 이중 양돈분뇨가 전체 38%를 차지하고 있으며, 가축분뇨의 80% 정도가 퇴비로 재활용되어 유기물과 질소의 급원으로 이용되고 있고, 약 6.1%인 약 265만톤이 액비로 활용되고 있다 (Kwon et al., 2010). 그러나 돈분 퇴비화시 돈분내의 높은 수분 함량으로 다량의 수분조절제가 소요되고 이에 따른 경제적 부담이 크기 때문에 액비화에 대한 이용방안이 요구되고 있다 (Kwon et al., 2010). 최근까지의 연구에서는 액비 제조과정 중의 화학성 변화, 작물별 시용조건 및 방법, 액비를 이용한 벼, 배추 등 다양한 작물에 대한 시용효과 및 토양환경에 미치는 영향에 대한 연구는 상당히 수행되어 왔다 (Kwon et al., 2010; Lim et al., 2002a; Lim et al., 2002b; Lim et al., 2009; Lim et al., 2010). 그러나, 다양한 작물에 대한 시용효과 구명에 이용한 액비는 연구자

에 따라 공급원이 극히 1~2 농가로 제한적으로 전국적인 현황 파악이 어려운 실정이며, 가축분뇨 퇴액비 이용에 따른 영농 및 인체에 대한 안전성 조사 및 관리방안 설정이 미흡한 실정이다.

농산물 안전성과 관련하여 우리나라 뿐만 아니라, CODEX 및 EU 국가 등에서 농경지 토양 등 농업환경 및 농산물에 대한 중금속 등 유해물질의 규제기준이 확대되고 있고 나아가 영농에 사용되는 농자재에 대한 관리기준 설정이 시급하다. 현재 국내에서는 농산물 및 농업환경 (토양, 용수 등)의 중금속 모니터링은 농촌진흥청 등에서 실시하고 있으나, 액비에 대한 중금속에 대한 조사, 장기연용에 따른 농경지 축적정도 및 작물로의 흡수이행 연구는 미흡한 실정이다. 이에 따라 액비 품질향상을 위한 액비 내 중금속의 현황을 파악하고 액비 내 유해물질의 농산물로의 전이를 경감시키는 연구의 기초 자료를 확보하여 안전농산물 생산에 기여코자 본 연구를 수행하였다.

## 재료 및 방법

**액비 시료채취** 돈분 액비는 부숙비료 중 가축분뇨를 원료로 부숙과정을 통해 제조한 비료이다 (RDA, 2009). 수분함량이 많은 돈분을 1차 저장조에 충분한 발효시까지 저류시키고, 볏짚과 톱밥을 여과상으로 활용하면 고상의 유기

접수 : 2011. 11. 24 수리 : 2011. 12. 13

\*연락처 : Phone: +82312900527

E-mail: wikim721@korea.kr

물은 퇴비단에 걸려 발효되고 액상은 생물여과과정을 거쳐 악취가 제거된 후 최종 부산물인 액비가 생성 된다 (RDA, 2010).

액비시료는 전국의 가축분뇨공동자원화 시설, 액비유통센터 및 자영 축산농가 등에서 완숙액비로서 포장에 사용이 가능한 시료를 2009년 총 33점, 2010년 총 42점을 사용직전 채취하여 분석재료로 사용하였다.

**액비 화학성분 분석** 액비의 화학성은 수질오염공정시험법 (MOE, 2010)에 준하여 분석하였다. pH와 EC는 Orion사의 Thermo Scientific 4 star 모델을 사용하여 측정하였다. 유기물과 총질소 함량은 각각 증량법과 Kjeldahl증류법에 의해 정량되었고, 양이온은 산분해 후 ICP-OES (GBC Integra XMP, Australia)를 이용하여 측정하였다.

**액비의 중금속 분석** 액비 중 중금속 함량은 수질오염공정시험법 (MOE, 2009)에 의거하여 수집한 액비 20 mL를 250 mL Kjeldahl flask에 평량 후 conc. HNO<sub>3</sub> 20 mL를 가한 후 하루 밤 방치 후 전열판에 올려놓고 서서히 온도를 높여 250°C에서 2시간 가열 후 냉각하였고 여과 후 기기분석 시료로 사용하였다. 수은을 제외한 중금속의 분석은 ICP-MS (GBC Optimass-8000, Australia)를 이용하여 측정하였다. 수은의 경우 US EPA method 7476을 근거하여 자동수은분석기(Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone, Italy)에 직접 액비원액을 주입하여 분석하였다 (US EPA, 1998).

## 결과 및 고찰

우리나라 시판 액비의 품질을 향상시키고 나아가 액비의 유해물질을 작물로의 흡수이행을 경감시키는 연구의 기초 자료를 확보하기 위하여 2009년과 2010년 75점의 액비를 수거하여 화학성과 중금속 함량을 조사하였다. 본 연구에 사용된 돈분 액비의 일반 화학성과 중금속의 평균함량과 범위는 Table 1과 Table 2와 같다. 전체 조사액비의 산도는 5.6~9.4의 분포를 보였으며 평균 산도는 8.2로 조사되었고, 유기물 함량은 0.13 ~ 5.47%의 분포를 보였으며 평균 0.75로 조사되었다. 조사액비의 CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O의 평균 함량은 각각 0.08%, 0.03%, 0.06%를 보여 Kim et al. (2004)의 결과보다 높게 나왔으나 Kwon et al. (2010)의 결과보다 낮게 나타나 이는 사육두수 및 사료급여 수준 등 다양한 사육형태, 물청소에 의한 수분혼입 및 조사 주체에 따라 기인된 상당한 차이를 확인할 수 있었다. 조사액비의 질소, 인산, 칼리의 평균 함량은 각각 0.29%, 0.08%, 0.11%를 보였는데 이는 돼지 돈분의 비료성분 각각의 평균함량인 0.96%, 0.83%, 0.42%와 (RDA, 2009) 돈뇨의 평균함량인 0.80%, 0.09%, 0.53% (RDA, 2009)에 비해 크게 감소하는 경향을 보여 액비 조제 과정에서 상당량의 비료 성분 손실을 확인할 수 있다 (RDA, 2009). 또한, 조사 액비의 품질 평가에서 「비료 공정규격 설정 및 지정」 (RDA, 2010)에서 질소전량, 인산전량, 칼리전량 각각의 성분 함계량이 0.3%이상을 제시하는데 조사 액비의 평균 함계량은 0.477%이므로 규격을 만족시키나 일부 (9점) 액비에서는

**Table 1. Average and ranges of chemical concentrations analyzed from fermented commercial liquid manures collected in Korea.**

	pH	EC	OM	T-N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
		dS m <sup>-1</sup>	%						
Average	8.2	20.4	0.75	0.29	0.08	0.079	0.027	0.108	0.062
Minimum	5.6	3.7	0.13	0.02	0.01	0.002	0.001	0.019	0.017
Maximum	9.5	56.7	5.47	0.97	0.37	0.272	0.152	0.477	0.107

**Table 2. Average and ranges of heavy metal concentrations analyzed from fermented commercial liquid manures collected in Korea**

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg L <sup>-1</sup>							
Average	0.021	0.038	0.117	12.69	0.001	0.307	0.064	40.83
Medium	0.011	0.032	0.081	7.62	0.0004	0.256	0.055	22.26
95% percentile	0.062	0.105	0.367	39.03	0.002	0.592	0.176	124.99
Minimum	0.001	0.001	0.002	0.07	ND	0.035	ND	0.76
Maximum	0.083	0.108	0.495	47.8	0.005	1.033	0.291	342.4
Korean Criteria (RDA, 2010)	5	0.5	30	50	0.2	5	15	130

ND = not detected.

기준에 미치지 못하는 품질을 보였다.

우리나라 유통액비 75점을 대상으로 중금속의 평균함량과 범위를 Table 2에 제시하였다. 유통액비 75점의 중금속 함량 범위는 As (0.001~0.083), Cd (0.001~0.108), Cr (0.002~0.495), Cu (0.07~47.8), Hg (ND~0.005), Ni (0.035~1.033), Pb (ND~0.291), Zn (0.75~342.40) mg L<sup>-1</sup>의 범위로 조사되었고, 평균함량은 As (0.021), Cd (0.038), Cr (0.117), Cu (12.69), Hg (0.001), Ni (0.307), Pb (0.064), Zn (40.83) mg L<sup>-1</sup>의 범위로 조사되었다. 액비 내 중금속 기준에 대한 상대적인 분포도를 조사하였다 (Fig. 1). 이는 Cu에서 Song et al. (2006)과 Kim et al. (2004)이 보고한 액비 중 각각 평균함량과 범위인 13.97 (ND~105.48)과 6.50 (0.75~38.32) mg L<sup>-1</sup>와 유사한 범위 분포를 보였으나, Kang (2007)의 보고한 4.30 (2.10~8.00) mg L<sup>-1</sup>보다는 넓은 범위를 보였다. 아연의 경우에도 Song et al. (2006)과 Kang

(2007)이 보고한 액비 중 각각 평균함량과 범위인 20.90 (0.27~215.12)과 15.77 (4.22~53.07) mg L<sup>-1</sup>와 유사한 범위 분포를 보였으나, Kim et al. (2004)이 보고한 8.84 (0.78~45.87) mg L<sup>-1</sup>보다는 넓은 범위를 보였다. 조사액비 중 최고치를 보인 액비의 경우 우리나라 유통액비의 품질관리와 영농지도를 위해 설정된 ‘액비의 유해중금속 기준’ (RDA, 2009)에 비해 As, Cr, Hg, Pb의 경우 1/60~1/40 수준이고, Cd와 Ni의 경우 1/5 정도의 낮은 수준으로 안전한 액비로 확인할 수 있으나, Cu의 경우 일부 시료에서 기준치인 50 mg L<sup>-1</sup>에 근접한 시료가 조사되었고, Zn의 경우 75점의 시료 중 4점의 시료에서 기준치인 130 mg L<sup>-1</sup>를 초과하여 관리가 요구되는 것으로 확인되었다. 또한 액비 중금속의 평균함량이 중앙값보다 높게 나타나 일부 고농도의 액비시료에 의해 평균값이 높아졌음을 추정할 수 있다. 89개 전 지점에서의 기준대비 상대적인 분포도를 제시하였다 (Fig. 1). As, Cd, Ni, 및 Pb의 분포는 기준 대비 1/10 이하에서 80% 이상의 분포를 차지하였고, Cu와 Zn은 기준 대비 1/10 이하와 1/10~3/10에서 30~40%에 해당하는 분포를 보여주었고, 기준 대비 3/10~기준치의 범위에서는 최대 20% 분포를 보여주었다. 특히 아연은 기준치를 초과하는 함량이 약 5% 정도 조사되었다.

Table 3은 우리나라 유통액비의 화학성분과 중금속 성분 간의 상관관계를 나타낸 것이다. 유통액비의 화학성분 중 K<sub>2</sub>O를 제외한 pH, T-N, OM, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO, MgO 간에는 통계적으로 유의한 높은 상관관계를 보였고 ( $p < 0.05$ ,  $p < 0.01$ ), 특히 pH에 대한 다른 화학성분과는 모두 음의 상관관계를 나타내었다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 대한 CaO 및 MgO는 0.90 이상의 높은 양의 상관관계를 보여주었고, CaO와 MgO간의 상관성 또한 0.83으로 높았다 ( $p < 0.01$ ). 인산 (P)과 Ca와 Mg 간의 상관

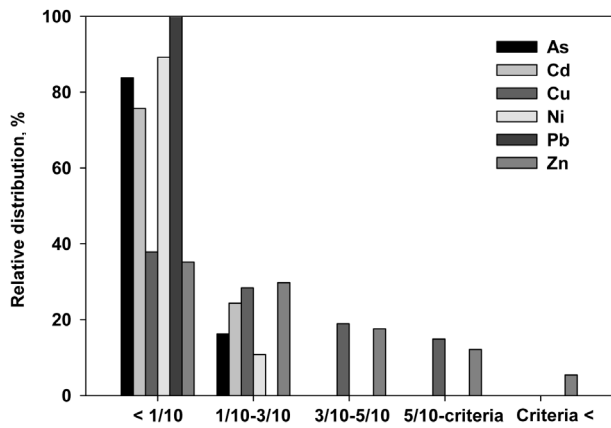


Fig. 1. Relative distribution (%) to criteria of heavy metal contents in fermented commercial liquid manures collected in Korea.

Table 3. Correlation coefficients between major chemical composition in fermented commercial liquid manures collected in Korea.

	pH	T-N	OM	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	As	Cd	Cu	Pb
pH	1.0										
T-N (%)	-0.346**	1.0									
OM (%)	-0.624**	0.821**	1.0								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-0.387**	0.485**	0.535**	1.0							
CaO (%)	-0.214 <sup>ns</sup>	0.447**	0.280*	0.909**	1.0						
K <sub>2</sub> O (%)	-0.266 <sup>ns</sup>	0.051 <sup>ns</sup>	-0.054 <sup>ns</sup>	0.419**	0.395**	1.0					
MgO (%)	-0.430**	0.445**	0.570**	0.976**	0.829**	0.437**	1.0				
As (mg/L)	0.029 <sup>ns</sup>	0.328**	-0.044 <sup>ns</sup>	0.114 <sup>ns</sup>	0.246 <sup>ns</sup>	-0.340**	0.016 <sup>ns</sup>	1.0			
Cd (mg/L)	0.017 <sup>ns</sup>	0.228 <sup>ns</sup>	0.241*	0.162 <sup>ns</sup>	0.279*	-0.011 <sup>ns</sup>	0.117 <sup>ns</sup>	-0.130 <sup>ns</sup>	1.0		
Cu (mg/L)	0.037 <sup>ns</sup>	0.316**	0.094 <sup>ns</sup>	0.237*	0.398**	0.169 <sup>ns</sup>	0.154 <sup>ns</sup>	0.371**	-0.150 <sup>ns</sup>	1.0	
Pb (mg/L)	0.021 <sup>ns</sup>	0.227 <sup>ns</sup>	0.260*	0.217 <sup>ns</sup>	0.206 <sup>ns</sup>	0.283*	0.231 <sup>ns</sup>	0.077 <sup>ns</sup>	0.124 <sup>ns</sup>	0.408**	1.0
Zn (mg/L)	0.075 <sup>ns</sup>	0.268 <sup>ns</sup>	0.152 <sup>ns</sup>	0.218 <sup>ns</sup>	0.298*	0.255 <sup>ns</sup>	0.159 <sup>ns</sup>	0.374**	-0.185 <sup>ns</sup>	0.814**	0.407**

\*, \*\* Significant at P = 0.05, 0.01 respectively, <sup>ns</sup> not significant.

성 또한 높게 조사되었다 ( $r=0.81\sim0.84$ ) (Kim et al., 2004). 그러나, 액비 화학성분과 중금속 간에는 대부분 뚜렷한 상관성을 확인할 수 없었다. 중금속 함량 간에는 As는 Cu와 Zn과 ( $r=0.37$ ), Cu는 Pb ( $r=0.41$ )과 Zn과 ( $r=0.81$ ), 및 Pb은 Zn과 ( $r=0.41$ ) 통계적으로 유의한 상관성을 보여주었고 ( $p < 0.01$ ), 액비 중에 함유된 Cu와 Zn간의 상관성은 0.81로 가장 높게 조사되었다.

## 결 론

액비 품질향상을 위한 액비 내 중금속의 현황을 파악하고 액비 내 유해물질의 농산물로의 전이를 경감시키는 연구의 기초 자료를 확보하기 위하여 전국적으로 2009~2010년에 75점을 채취하여 액비 화학성 및 중금속 함량 등을 조사하였다. 유통액비 75점중 4점이 가축분뇨발효비료의 아연 기준치인  $130 \text{ mg L}^{-1}$ 을 초과하여 관리가 요구되나 나머지 액비의 중금속 함량은 기준보다 낮아 안전한 수준이었다. 이는 액비 사용에 따른 농산물의 중금속 전이 및 축적에 대한 기초자료와 액비 중금속 허용기준설정의 근거자료로 활용할 수 있다. 따라서, 농산물 안전성 향상을 위해서 가축액비의 지속적인 조사와 관리가 필요함을 제안한다.

## 사 사

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업 (과제번호: PJ0072052011)의 지원에 의해 이루어진 것임.

## 인 용 문 헌

Kang J.M. 2007. Heavy metal contents in commercial feed and pig manure in Korea. Korean Agricultural Products Quality Management Service Annual Research Report.

- Kim, M.C., S.T. Song, and K.J. Hwang. 2004. Evaluation of slurry, urine and fermented liquid manure at pig farms in Jeju area regarding chemical composition and pollution level. *J. Anim. Sci. & Technol.* 46(3):469-478.
- Kwon, Y.R., J. Kim, B.K. Ahn, and S.B. Lee. 2010. Effect of liquid pig manure and synthetic fertilizer on rice growth, yield, and quality. *Korean J. Environ. Agri.* 29(1):54-60.
- Lim, D.K., W.K. Park, S.I. Kwon, J.J. Nam, and S.B. Lee. 2002a. Application amount of anaerobic digestion waste water from methane fermentation of pig manure on rice. *Korean J. Environ. Agri.* 21(4):248-254.
- Lim, D.K., W.K. Park, S.I. Kwon, J.J. Nam, B.K. Park, and S.H. Kim. 2002b. Application level of anaerobic digestion waste water from methane fermentation of pig manure on rice. *Korean J. Environ. Agri.* 21(4):255-260.
- Lim, T.J., I.B. Lee, S.B. Kang, J.M. Park, and S.D. Hong. 2009. Effects of continual pre-plant application of pig slurry on soil mineral nutrients and yield of Chinese cabbage. *Korean J. Environ. Agri.* 28(3):227-232.
- Lim, T.J., I.B. Lee, S.B. Kang, J.M. Park, and S.D. Hong. 2010. Effects of fertigation of pig slurry on growth and yield of Red pepper. *Korean J. Environ. Agri.* 29(3):227-231.
- MOE (Minister of Environment). 2009. Standard test method for water pollution. Public Announcement 2009-9.
- RDA (Rural Development Administration). 2009. The study to re-establish the amount and major compositions of manure from livestock. RDA Annual Research Report.
- RDA (Rural Development Administration). 2010. Establishment and designation of official standard of fertilizers, Notification No. 2010-8 of RDA.
- Song, S.T., M.C. Kim, and K.J. Hwang. 2006. Determination of nutrient contents of liquid pig manure and the correlation of components as fertilizer in western Jeju area. *J. Korean Grassl. Sci.* 26(1):15-24.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1998. EPA method 7473 : Mercury in solid and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry. U. S. Environmental Protection Agency.