

국내 축산폐수처리시설의 금속원소 잔류실태 조사

김진필^{1†} · 박준원² · 진달래³ · 이원석⁴

¹금강물환경연구소, ²영산강유역환경청 측정분석과, ³국립환경과학원 물환경공학연구과,
⁴국립환경과학원 폐자원에너지연구과

Contamination of Metal Elements in Livestock Wastewater Treatment Plants in Korea

Jin-Pil Kim^{1†}, Junwon Park², Dal Rae Jin³, and Won-Seok Lee⁴

¹Geum River Environment Research Center, 182-18 Jiyong-ro, Okcheon-eup, Okcheon-gun, Chungcheongbuk-do, 29027, Republic of Korea

²Monitoring and Analysis Division, Yeongsan River Basin Environmental Office, 31, Gyesuro, Seo-gu, Gwangju 61945, Republic of Korea

³Water Environmental Engineering Research Division, National Institute of Environmental Research, 42, Hwangyeong-ro, Seo-gu, Incheon 22689, Republic of Korea

⁴Waste-to-Energy Research Division, National Institute of Environmental Research, 42, Hwangyeong-ro, Seo-gu, Incheon 22689, Republic of Korea

Received October 1, 2019 / Accepted October 8, 2019

In this study, quality control was performed to analyze metal elements for sludge and water samples in livestock wastewater treatment plants. The detection and fate of 16 metal elements in influent, sludge and effluent were also evaluated. Method detection limit (MDL) and limit of quantification (LOQ) of target elements for sludge samples were 0.02-0.17 mg/kg and 0.07-0.56 mg/kg, respectively. For water samples, MDL and LOQ were 0.01-0.13 mg/L and 0.03-0.41 mg/L, respectively. Recoveries of metal elements were 67.6-113.6% for sludge samples and 87.7-120.6% for water samples, with a good precision. Metal elements for sludge samples were detected in a broad range. For example, some elements such as Ag, Cd, Co were below the LOQ. The concentrations of Pb, Cr, Cu, and Ni were 9.16-30.42 mg/kg, N.D-22.65 mg/kg, 364.26-1678.81 mg/kg, Ni N.D-32.37 mg/kg, respectively. For water samples, the concentrations of essential elements such as Ca, K, and Na were in the hundreds to thousands of mg/L range. Among some elements detected in the effluent, such as Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, and Zn, the concentrations of regulated elements (Cu and Zn) were below the effluent water quality standards.

Key words: Livestock wastewater treatment plants, Metal elements, Quality control, Analytical method, Fate

1. 서 론

산업발전 이후에 소득이 증가함에 따라 축산물의 소비가 급격하게 늘어났고, 이에 따라 국내에서 사육되는 가축두수가 크게 증가하였다. 가축두수가 증가함에 따라 발생하는 가축분뇨는 함께 증가하고 있다. 이렇게 발생하는 가축분뇨는 고농도의 유기물질 및 영양염류를 함유하고 있어 퇴비화와 액비화를 통한 재활용 혹

은 소각, 생·화학적 처리 등 정화 후 환경 중으로 방류하는 방안이 있으나,^{1,2)} 별도의 처리 없이 하천과 호소에 방류되면 용존산소가 고갈되고 조류가 과잉 번식하는 부영양화가 발생하는 문제점을 가진다.

국내에서 발생하는 가축분뇨는 전체 하·폐수 대비 0.6%에 불과하지만 특성상 질소, 인의 농도가 하·폐수보다 높기 때문에 하천에 미치는 오염부하량이 25.8%를 차지하며 가축분뇨 퇴비·액비의 사용기피로 인한 새

[†]To whom correspondence should be addressed.

로운 오염으로 작용되어 하천의 수질개선 방안에서 가축분뇨 관리가 중요하다.³⁾ 이에 환경부는 가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률을 통하여 처리 방류수에 대하여 총질소(T-N), 총인(T-P), 생물학적산소요구량(BOD), 화학적산소요구량(COD), 부유물질량(SS), 대장균군에 대하여 규제하고 있다.⁴⁾ 이러한 방류수의 기준을 충족하기 위하여 축산폐수 처리공정은 기본적으로 고농도 축산폐수를 수용할 수 있어야 하고, 유기물뿐만 아니라 영양물질 중 질소와 인을 효율적으로 제거할 수 있는 공정이 요구된다.

축산농가에서는 구리, 아연 등이 포함된 성장촉진제와 금속원소가 함유된 사료를 사용되고 있으며^{5,6)} 가축분뇨의 형태로 환경 중으로 방출되고 있다. 현재 금속원소에 대한 규제는 가축 사료와 식육, 식육 가공품 및 슬러지에 대한 퇴비화에 한정되어 있고 환경 중으로 돌아오게 되는 축산폐수에 대한 규제는 없다. Kang et al. (2010)이 축종별(소, 돼지 및 닭) 사료 내 금속원소 오염상태에 대해 분석한 바 있고⁷⁾, Hwang et al. (2011)은 식용을 목적으로 하는 소고기, 돼지고기, 닭고기, 오리고기와 식육 가공품 중 국내 소비량이 높은 소시지와 햄에 대하여 유해 금속원소를 오염상태를 파악하였다.⁸⁾ 사료에는 허용기준보다 낮은 농도가 포함되어 있어 안전하다고 할 수 있으나, 사료를 계속 섭취함에 따라 가축분뇨로 통한 배출량은 증가할 것으로 예상된다. 따라서 환경에 배출되는 가축분뇨 중 금속원소에 대한 처리는 축산폐수처리시설에서 효율적으로 처리되어야 한다. 하지만, 현재 국내의 축산폐수처리시설 공정은 주로 유기물질과 질소, 인 등의 제거를 위한 생물학적 처리 방법이기 때문에 금속원소 제거에 대하여 높은 제거효율을 기대할 수 없다.

본 연구에서는 축산폐수처리시설에서 금속원소를 분

석하기 위해 슬러지와 수질시료를 나누어서 분석방법을 검증하였으며, 검증한 분석방법을 토대로 전국 4개 축산폐수처리시설에서 금속원소의 농도 및 거동을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구지역

본 연구에서는 금속원소의 발생량을 알아보기 위하여 가축분뇨 발생량과 처리효율을 감안하여 전국적으로 4개의 축산폐수처리시설을 선정하여 시료를 채취하였다. A 및 B 처리시설은 하·폐수와 함께 처리하는 연계시설이며, C 및 D 처리시설은 축산폐수만 처리하는 단독시설이다. A 처리시설은 MBR (membrane bio-reactor) 공법, B 처리시설은 BIOSUF 공법, C 처리시설은 액상부식(liquid phase corrosion) 공법, D 처리시설은 BCS (bio ceramic SBR) 공법으로 유입수를 처리하였다. 각 처리시설의 단위공정은 Table 1에 제시하였다. 처리시설의 총량은 각각 350 m³, 80 m³, 200 m³ 및 150 m³이며, 유입 유량은 83 m³/d, 73 m³/d, 132 m³/d, 116 m³/d로 나타났다.

2.2. 시료 및 분석항목

본 연구에서 시료 채취는 A 처리시설에서 유입수, 처리수, 방류수에 대하여 채취하였으며, B처리시설은 유입수 및 방류수를 채취하였다. C 처리시설은 유입수, 처리수, 방류수를 채취하였으며, D 처리시설은 유입수, 3지점의 처리수, 방류수를 채취하였다 (Table 1). 모든 시료는 메탄올로 미리 세척된 1L 유리병을 이용하였으며, 각 처리시설마다 2014년 3월과 6월에 걸쳐 2회 조사하였다. 또한 분석 전 원심분리기를 이용하여 고액 분

Table 1. Treatment processes and sampling sites of each LWTP

	Process
A LWTP	Influent* → Pretreatment → Primary sedimentation → centrifugal process → Secondary sedimentation → Flotation → Flow control → Anaerobic process → Primary aerobic process → Aeration tank → Secondary aerobic process → Drum screen → Perforated panel → Buffer tank → Sieve screen → Ultrafiltration → Effluent*
B LWTP	Influent* → Pretreatment → Primary sedimentation → centrifugal process → Secondary sedimentation → Primary denitrification → Primary nitrification → precipitation → Secondary denitrification → Ultrafiltration → Effluent*
C LWTP	Influent* → Pretreatment → Sedimentation → centrifugal process → Flow control → liquid phase corrosion* → Sand filter → Activated carbon filter → Effluent*
D LWTP	Influent* → Pretreatment → Vibration screen → Sedimentation → centrifugal process → Flow control → Bio ceramic SBR* → Disolved ozone flotation* → Biological aerated fiter* → Effluent*

*sampling site

리를 실시하였으며, 슬러지 시료와 수질 시료로 분리하였다.

금속원소 분석은 표준물질에 함유된 은(argentum, Ag), 알루미늄(aluminium, Al), 칼슘(calcium, Ca), 카드뮴(cadmium, Cd), 코발트(cobalt, Co), 크롬(chromium, Cr), 구리(cuprum, Cu), 철(ferrum, Fe), 칼륨(kalium, K), 리튬(lithium, Li), 마그네슘(magnesium, Mg), 망가늄(manganum, Mn), 나트륨(natrium, Na), 니켈(niccolum, Ni), 납(plumbum, Pb), 아연(zincum, Zn)등 16종에 대하여 실시하였다.

2.3. 기구 및 시약

금속원소 분석을 위한 표준물질은 multi elements standard solution (Perkin elmer, USA)을 구입하여 사용하였다. 금속원소의 분석을 위한 시료의 전처리에 사용한 Heating Block과 Vessel은 Environmental Express (SC, USA)사에서 구입하였다. HNO₃, H₂SO₄등의 시약은 고순도 용으로 Sigma-Aldrich사(MO, USA)에서 구입하였으며, HCl은 Junsei사(Japan)에서 구입하여 사용하였다. 또한 금속원소 분석은 ICP/OES(PerkinElmer Optima 5300DV, CT, USA)를 사용하였으며 자세한 분석 과정은 Table 2에 제시하였다.

2.4. 슬러지시료 전처리

슬러지시료 중 금속원소 분석을 위한 전처리는 미국 환경보호청의 시료 전처리 방법인 EPA 3050B를 차용하여 산을 처리 후 흑연블록가열장치에서 분해하였다.⁹⁾ 산분해 전처리 과정은 먼저 산으로 세척된 테프론 용기에 시료 5g과 1:1 질산 10 mL를 넣고 175°C에서 15분간 가열하였다. 다시 질산 5 mL를 넣고 30분간 반응시켰으며, 이 과정을 2회 반복한 후 5 mL 이하가 될 때까지 증발 농축하였다. 용기를 식힌 후 정제수 2 mL와

30% 과산화수소 3 mL를 서서히 넣어준 후 2 mL 이하가 될 때까지 반응시켰으며, 용기를 식힌 후 30% 과산화수소를 1 mL씩 반응이 없을 때까지 첨가하였다. 다시 증발 농축하여 산을 완전히 제거시키고 1% 질산 10 mL로 정용하고 ICP/OES로 분석하였다.

2.5. 수질시료 전처리

수질시료 중 금속원소의 분석을 위한 전처리는 미국 환경보호청의 시료 전처리 방법인 EPA Method 3010A 산분해법을 차용하여 산을 처리 후 흑연블록가열장치에서 분해하였다.¹⁰⁾ 산분해 전처리과정은 산으로 세척된 테프론 용기에 시료 10 mL를 취하여 질산 3 mL를 가한 후 점차적으로 가열하면서 5 mL 이하가 될 때까지 증발 농축한 후 냉각하여 질산 3 mL를 추가로 가하여 용기의 잘 밀폐시킨 후 1시간 반응시켰다. 이후 뚜껑을 열고 다시 가열하면서 5 mL 이하가 될 때까지 증발 농축하였으며 1:1 염산 1 mL를 첨가하여 밀폐한 후 15분 가열하였다. 마지막으로 증발농축을 실시하여 산을 완전히 제거시킨 후 1% 질산 10 mL로 정용하고 ICP/OES로 분석하였다.

2.6. 정도관리

본 연구에서 금속원소 분석에 대한 정도관리는 검정곡선 작성, 방법검출한계(method detection limit, MDL), 정량한계(limit of quantitation, LOQ), 회수율(recovery) 및 정밀도(relative standard deviation, RSD)에 대하여 실시하였다. 검정곡선 작성은 금속원소 22종의 농도를 각각 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L로 조제하여 각 원소의 검정곡선을 작성하였으며 결정계수(r²)가 0.995 이상의 높은 선형성을 확인하였다.

방법검출한계 및 정량한계는 검출이 가능한 수준의 농도를 가진 최대 7개 시료를 전처리 방법과 동일하게 실시하였으며 이를 7반복을 수행하였다. 방법검출한계의 계산은 환경부 공정시험기준 총칙에 제시된 방법에 따라 7반복된 표준편차(standard deviation, SD)에 3.14를 곱하여 산정하였으며, 정량한계는 표준편차에 10을 곱하여 산정하였다.¹¹⁾ 회수율 실험은 증류수 10 mL에 각각 2.0 mg/L가 되게 표준품을 처리하여 전처리법에 따라 산처리 및 기기분석을 실시하여 구하였다. 회수율의 계산은 3반복된 평균과 원농도의 비율에 100을 곱하여 산출하였으며 정밀도는 3반복된 값의 표준편차와 평균의 비율에 100을 곱하여 산정하였다.

Table 2. Elements and wavelengths for ICP-OES analysis

Compounds	Wavelength (nm)	Compounds	Wavelength (nm)
Ag	328.066	K	766.490
Al	308.215	Li	670.750
Ca	315.880	Mg	279.071
Cd	226.499	Mn	257.604
Co	228.612	Na	588.983
Cr	205.557	Ni	231.602
Cu	324.747	Pb	200.350
Fe	259.933	Zn	213.855

3. 결과 및 고찰

3.1. 정도관리

Table 3은 본 연구에서 실시한 분석법에 대한 방법검출한계 및 정량한계에 대한 결과를 제시한 것이다. 분석 결과 슬러지 시료에서의 방법검출한계는 0.02~0.17 mg/kg, 정량한계는 0.07~0.56 mg/kg로 나타났다. 이는 US EPA의 Method 200.7에 제시된 방법검출한계의 범위인 0.1~3.0 mg/kg보다 낮게 나타났다. Villar et al. (2009)은 하수슬러지를 대상으로 실시한 정도관리 결과에서 정량한계가 1.1~14.0 mg/kg의 범위를 제시하였으며¹³⁾, 이는 본 연구에서의 결과보다 높은 수준임을 확인하였다. 수질시료 분석 결과 방법검출한계는 0.01~0.13 mg/L로 나타났으며 정량한계는 0.03~0.41 mg/L로 나타났다. 이는 US EPA의 Method 200.7에 제시된 방법검출한계의 범위인 0.001~0.02 mg/L보다 10배 정도 높은 수준으로 나타났는데¹²⁾, 이는 본 연구에서 사용한 시료의 양이 US EPA에서 사용한 시료의 양보다 더 적기 때문이라고 판단된다. 한편 ICP/MS를 이용하여 고상시료의 정도관리를 실시한 US EPA의 Method 200.8에서는 방법검출한계가 수질 시료에서 0.04~0.2 µg/L로 나타났다.¹⁴⁾ 이는 ICP/MS가 상대적으로 높은 감도를 보이기 때문이며, 향후 저농도의 금속원소의 분석이 요구될 시 ICP/MS의 사용을 고려해야 할 것으로 사료된다.

Table 4는 분석법의 회수율 실험을 실시하여 회수율

Table 3. Method detection limit (MDL) and limit of quantitation (LOQ) of metal elements for sludge and water samples

Compound s	Sludge (mg/kg)		Water (mg/L)	
	MDL	LOQ	MDL	LOQ
Ag	0.04	0.12	0.08	0.24
Al	0.07	0.22	0.05	0.17
Ca	0.06	0.20	0.06	0.18
Cd	0.04	0.13	0.02	0.06
Co	0.03	0.11	0.02	0.05
Cr	0.05	0.17	0.03	0.10
Cu	0.04	0.12	0.01	0.03
Fe	0.04	0.14	0.09	0.28
K	0.17	0.56	0.03	0.09
Li	0.04	0.13	0.01	0.05
Mg	0.03	0.11	0.03	0.09
Mn	0.04	0.13	0.01	0.05
Na	0.08	0.26	0.07	0.23
Ni	0.03	0.10	0.01	0.04
Pb	0.03	0.11	0.03	0.10
Zn	0.04	0.13	0.05	0.15

Table 4. Method detection limit (MDL) and limit of quantitation (LOQ) of metal element for sludge and water

Compounds	Sludge		Water	
	Recovery (%)	RSD (%)	Recovery (%)	RSD (%)
Ag	85.0	1.2	89.8	6.0
Al	113.6	1.7	87.7	0.5
Ca	67.6	3.5	117.0	3.2
Cd	69.5	1.7	100.6	0.4
Co	86.9	0.9	101.1	0.1
Cr	80.0	1.1	106.4	0.9
Cu	91.6	1.4	100.5	0.7
Fe	75.0	3.2	120.6	1.7
K	79.6	2.1	99.6	2.2
Li	83.1	1.6	97.9	1.7
Mg	74.0	2.2	98.7	1.0
Mn	75.2	1.3	100.6	0.3
Na	76.9	3.0	130.4	1.8
Ni	85.6	0.8	103.3	0.2
Pb	89.8	1.0	100.3	0.1
Zn	77.5	1.2	101.9	0.6

및 정밀도를 도출한 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과 슬러지시료에서 회수율은 67.6~113.6%, 정밀도는 0.8~3.5%로 나타났으며, 수질시료에서 회수율은 87.7~120.6%, 정밀도는 0.1~6.2%로 나타났다. 회수율 및 상대표준편차를 통해 정확성과 재현성을 확인하였으며, 축산분뇨처리시설에서 발생하는 슬러지, 유입수 및 방류수 등의 모니터링이 가능할 것으로 판단된다.

3.2. 슬러지 시료 중 금속원소 분포

4개 축산폐수처리시설에 대한 슬러지 시료 중 금속원소 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Table 5에 제시하였다. 또한 1차 시료와 2차 시료와의 분석항목에 대한 농도 경향성을 확인하기 위해 Table 5의 결과를 바탕으로 상관관계 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다. 분석 결과 1차 시료와 2차 시료 사이에서 상관계수는 0.9850~0.9964의 범위로 높은 상관성을 보였다. 그리고 직선식의 기울기는 A 처리시설에서 0.6027로 1차 시료가 2차 시료에 비하여 높은 값을 보였지만 나머지 처리시설에서는 0.9629~1.049의 범위로 유사한 값을 나타내었다. 본 연구 결과를 통해 봄과 여름사이에서는 처리시설의 금속원소 분포도 및 농도가 일정하게 유지하고 있는 것을 알 수 있었다. 슬러지 시료의 농도를 분석한 결과 Ag, Cd, Co 등의 항목에서 검출

Table 5. Concentrations (mg/kg) of metal element in sludge samples

	A LWTP		B LWTP		C LWTP		D LWTP	
	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
Ag	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Al	5395.01	2405.00	1525.61	1348.23	1543.62	1085.72	1701.34	1495.71
Ca	62521.62	37178.00	27578.89	17694.36	2026.53	18282.25	26214.45	22566.81
Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Co	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Cr	22.65	10.04	N.D	N.D	20.56	N.D	N.D	N.D
Cu	1439.68	898.24	436.65	473.50	1678.81	600.80	364.26	469.61
Fe	7047.00	2653.90	1788.56	1473.45	5692.94	1963.34	1777.45	1855.00
K	87343.02	53522.77	86495.54	96130.10	78062.73	84657.42	89464.34	88050.06
Li	11.56	N.D	13.11	6.02	N.D	5.22	N.D	N.D
Mg	18224.35	12302.41	8651.30	4666.38	10218.03	2663.00	13888.93	5081.76
Mn	1035.59	609.03	253.21	193.86	672.88	230.18	327.14	249.20
Na	31213.84	14268.21	32824.23	22927.76	31040.39	20955.12	35310.52	29480.00
Ni	32.37	16.27	26.62	20.65	N.D	15.99	25.96	16.21
Pb	30.42	9.69	26.62	9.15	29.49	10.10	25.63	9.16
Zn	2303.86	1382.22	1429.22	689.71	3025.76	N.D	413.46	618.02

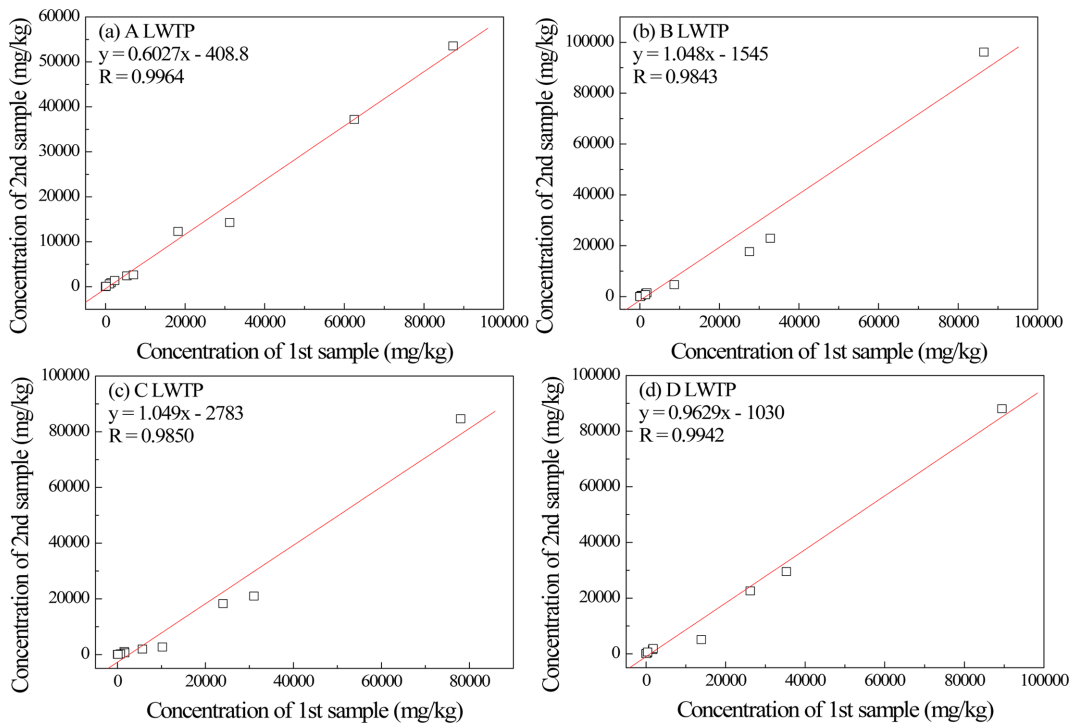


Fig. 1. Correlation of metal element for 1st and 2nd sludge samples.

한계 이하로 나타났으며, Al, Ca, Fe, K, Mg 및 Na 등 필수원소에서는 수천에서 수만 mg/kg로 나타났다. 유해성분 중 본 연구에서 분석된 Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Zn 을 살펴보면 Cd는 검출한계 미만, Pb는 9.16-30.42 mg/

kg, Cr은 N.D-22.65 mg/kg, Cu는 364.26-1678.81 mg/kg, Ni는 N.D-32.37 mg/kg, Zn은 N.D-2303.86 mg/kg 의 범위를 보였다. 이는 농림축산식품부의 비료관리법 에서 제시된 비료 원료에 대한 금속원소의 위해성 기

준의 값과 비교하였을 경우 Cu와 Zn은 기준값 (Cu: 300 mg/kg, Zn: 900 mg/kg) 보다 높게 나타났으나¹⁵⁾, 그 외 항목에서는 기준값 이하의 수준으로 나타났다. 본 결과는 가축분뇨공공처리시설 슬러지 내 금속원소 함량을 조사한 Jeong et al. (2011)의 연구와 유사한 결과를 보였으며¹⁶⁾, 생활하수처리시설에서 발생된 슬러지의 금속원소 함량을 분석한 Choi et al. (2012)의 연구결과(Cu: 24.40~199.05 mg/kg, 42.90~304.05 mg/kg)와는 차이를 보였다.¹⁷⁾ 본 결과를 통하여 축산폐수 슬러지는 일반 하수 슬러지와 달리 Cu와 Zn가 높음을 알 수 있으며, 그 이유는 사료에서 Cu 및 Zn 등이 성장촉진제로 사용되기 때문에 사료를 섭취한 가축의 분뇨를 통하여 환경 중으로 배출되기 때문이라고 판단된다.

3.3. 수질 시료 중 금속원소 분포

4개 축산폐수처리시설에 대한 유입수, 처리수 및 방류수에 대한 금속원소 분석을 실시하였으며 그 결과를 Table 6과 7에 제시하였다. 모든 지역에서 Ag, Cd, Co 등의 항목은 검출한계 이하로 나타났으며, Ca, K, Na 등 필수 원소에서는 수백에서 수천 mg/L의 범위를 보였다. 방류수에서는 Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn 이 검출되었으며, 일부 항목에서는 유입수보다 높은 값을 보였다. 이는 처리과정에서의 제거효율이 낮을 뿐만 아니라, 처리과정에서 사용되는 응집제나 소독제로 인하여 금속원소가 증가되기 때문이다. 일반적으로 Al,

Ca, Fe, Mg 등은 고도처리시 인 제거를 위해 사용되는 $Al(OH)_3$, CaOH 및 FeOH 등을 통하여 발생될 수 있으며¹⁸⁾, K은 유기오염물질의 산화제거시 $KMnO_4$ 를 사용하기 때문에 발생된다.¹⁹⁾ 또한, Na은 방류전 대장균 살균을 위해 NaOCl을 사용하기 때문에 발생하기도 한다.²⁰⁾ 이러한 이유로 인하여 보다 정확하게 평가할 수 있는 항목은 Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn등으로 한정되며, 그 결과를 Fig. 2에 제시하였다. 분석 결과 Cr, Mn, Ni, Pb에서는 방류수의 농도가 검출한계 미만으로 나타났기 때문에 99.9%이상의 높은 제거효율을 보였다. Cu는 4개 처리시설에서 전반적으로 높은 제거효율을 보였으나, 2차시료 A와 B처리시설에서 60% 미만의 낮은 값을 보였다.

Zn은 C 처리시설에서 80%의 제거효율을 보였으나, 다른 처리시설에서는 모두 높은 제거효율을 나타냈다. Oliveira et al. (2007)은 브라질에 위치한 폐수처리시설에서의 금속원소 제거효율을 평가한 결과 Cu와 Zn에서의 제거효율이 각각 44.2%와 44.9%로 본 연구 결과 보다 낮게 나타났다.²¹⁾ Kim et al. (2007)의 연구에 따르면 국내 강원도 지역 하수처리시설에서의 처리효율은 Cu와 Zn이 각각 평균 43.7%와 81.5%로 나타났다.²²⁾ 이를 비교해보면 본 연구에서 조사한 지역의 처리 공정은 금속원소를 제거하는데 효과적이라고 판단된다. 또한, 방류수에 함유된 Cu 및 Zn의 농도는 환경부 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률에 제시된 3 mg/L 및

Table 6. Concentrations of metal element in 1st water samples

	A LWTP			B LWTP			C LWTP			D LWTP				
	Influent	Primary effluent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Secondary effluent	Effluent	Influent	Secondary effluent	Secondary effluent 1	Secondary effluent 2	Secondary effluent 3	Effluent
Ag	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Al	3.08	2.11	0.37	5.37	2.79	5.60	0.49	0.25	4.47	1.28	1.25	0.46	0.49	
Ca	265.35	207.02	101.35	221.67	72.06	287.44	130.92	358.58	1130.38	104.25	107.59	108.04	94.00	
Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Co	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Cr	0.28	N.D	N.D	0.28	N.D	0.33	N.D	N.D	0.30	N.D	N.D	N.D	N.D	
Cu	1.06	0.23	N.D	3.56	0.36	11.60	0.80	N.D	2.74	N.D	N.D	N.D	N.D	
Fe	4.69	1.82	0.45	8.11	0.93	29.53	2.84	0.21	7.56	0.85	0.31	N.D	N.D	
K	1989.85	2512.52	1506.96	2349.72	1537.29	3078.31	3619.58	1948.39	3064.59	2083.06	1829.28	1813.31	1385.22	
Li	0.22	N.D	N.D	0.22	N.D	0.22	N.D	N.D	0.23	N.D	N.D	N.D	N.D	
Mg	47.34	69.99	45.49	24.19	19.45	16.34	64.70	56.79	28.82	60.07	55.94	53.90	44.27	
Mn	0.71	0.49	N.D	N.D	N.D	1.53	N.D	N.D	0.78	N.D	N.D	N.D	N.D	
Na	380.02	654.26	387.18	393.49	919.32	578.03	996.76	549.35	685.30	716.75	905.26	929.69	715.52	
Ni	0.35	N.D	N.D	0.37	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	
Pb	0.26	N.D	N.D	0.26	N.D	0.29	N.D	N.D	0.26	N.D	N.D	N.D	N.D	
Zn	2.07	0.48	0.10	4.78	0.22	25.53	3.00	4.51	3.12	N.D	N.D	N.D	N.D	

Table 7. Concentrations of metal element in 2nd water samples

	A LWTP			B LWTP		C LWTP			D LWTP					
	Influent	Primary effluent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Secondary effluent	Effluent	Influent	Secondary effluent	Secondary 1 effluent	Secondary 2 effluent	Secondary 3 effluent	Effluent
Ag	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Al	2.47	3.50	0.33	1.38	0.39	7.71	6.63	0.25	5.65	0.67	1.00	0.40	0.37	
Ca	275.81	166.12	93.32	170.85	55.65	390.08	330.34	543.87	144.60	133.54	124.88	122.49	122.19	
Cd	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Co	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Cr	0.30	N.D	N.D	0.27	N.D	0.35	N.D	N.D	0.27	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Cu	0.60	0.37	0.28	0.39	0.18	13.97	5.70	N.D	0.32	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Fe	2.56	2.75	0.25	1.44	N.D	33.19	20.53	N.D	0.78	0.62	N.D	N.D	N.D	N.D
K	2428.35	2648.51	1792.02	2027.97	563.55	2903.33	4250.95	2741.97	1815.60	2084.93	1807.47	1829.37	1802.08	
Li	0.22	N.D	N.D	0.22	N.D	0.23	N.D	N.D	0.23	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Mg	44.40	69.70	51.18	21.60	19.42	30.68	74.07	71.33	75.67	53.42	48.86	49.24	49.21	
Mn	1.01	0.50	N.D	0.31	N.D	2.79	3.02	8.96	0.58	0.15	N.D	N.D	N.D	N.D
Na	420.65	693.06	483.12	415.73	457.90	557.66	1164.87	769.37	385.64	649.96	857.22	927.95	908.56	
Ni	0.42	0.15	N.D	0.33	N.D	0.55	N.D	N.D	0.33	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Pb	0.25	N.D	N.D	0.25	N.D	0.30	N.D	N.D	0.25	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Zn	0.82	1.45	N.D	0.34	N.D	31.07	16.14	4.69	0.29	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

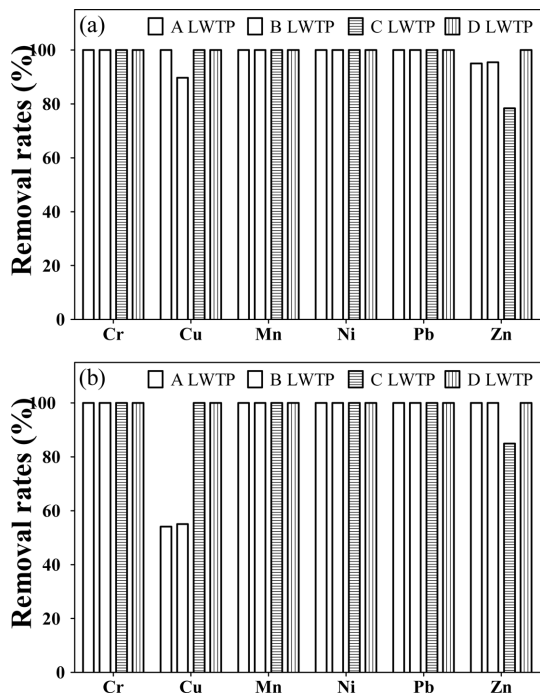


Fig. 2. Removal rates (%) of metal element for (a) 1st and (b) 2nd water samples.

5 mg/L보다 낮은 값을 보여 배출허용기준에 충족함을 확인하였으며²³⁾, 미국 EPA에서 제시된 독성값과 비교하면 배출시 주변 환경에 대하여 안정적이라 판단할 수

있다.²⁴⁾ 하지만 처리공정에서 문제가 발생하면 주변 환경에 위해를 줄 수 있기 때문에 지속적인 모니터링 및 관리가 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 축산폐수처리시설에서 금속원소를 분석하기 위해 슬러지와 수질시료에 대한 정도관리를 수행하였으며, 검증한 분석법을 바탕으로 4개 축산폐수처리시설의 유입수, 슬러지, 처리수, 방류수 등 전반적인 검출농도와 거동을 평가하였다.

방법검출한계 및 정량한계는 슬러지 시료에서 0.02~0.17 mg/kg와 0.07~0.56 mg/kg로 나타났으며, 수질시료에서는 0.01~0.13 mg/L와 0.03~0.41 mg/L로 나타났다. 회수율 및 정밀도는 슬러지시료에서 67.6~113.6%와 0.8~3.5%로 나타났으며, 수질시료에서 87.7~120.6%와 0.1~6.2%로 나타났다.

슬러지 시료 중 금속원소 분포는 Ag, Cd, Co 등의 항목에서 검출한계 이하로 나타났으며, Al, Ca, Fe, K, Mg 및 Na 등 필수원소에서는 수천에서 수만 mg/kg로 나타났다. 유해성분 중 본 연구에서 분석된 Cd, Pb, Cr, Cu, Ni 및 Zn 등에서는 Cd는 검출한계 미만, Pb는 9.16~30.42 mg/kg, Cr은 N.D-22.65 mg/kg, Cu는 364.26~1678.81 mg/kg, Ni는 N.D-32.37 mg/kg, Zn은 N.D-

2303.86 mg/kg의 범위를 보였다.

수질 시료 중 금속원소 분포는 모든 지역에서 Ag, Cd, Co 등의 항목에서 검출한계 이하로 나타났으며, Ca, K, Na의 필수 원소에서 수백에서 수천 mg/L의 범위를 보였다. 방류수에서는 Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na 및 Zn이 검출되었으며, 이중 수질오염물질 배출허용기준에 포함된 Cu 및 Zn는 기준값 이하의 값을 보였다. 본 연구 결과를 통하여 처리수의 농도가 기준값 이하이기 때문에 배출시 주변 환경에 대하여 안정적이라 판단할 수 있다. 하지만 처리공정에서 문제가 발생하면 주변 환경에 위해를 줄 수 있기 때문에 지속적인 모니터링 및 관리가 필요하다.

참고문헌

1. D. K. Yoo, "Regulation problem and technical improvement for livestock manure utilization", *Korea Journal of Organic Agriculture*, **2003**, 11, 2-20.
2. S. H. Choi, "Treatment and management of the livestock manure", *The Korean National Committee on Irrigation and Drainage Journal*, **2007**, 14, 110-120.
3. S. W. Oa, "Runoff characteristics of the livestock manure as fertilizer at farmland", *Journal of Korean Society on Water Quality*, **2010**, 26, 775-780.
4. 환경부, "가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률 시행령", **2015** 일부개정.
5. O. D. Kwon, "A survey on the lead contents of feedstuffs produced in Chonbuk area", *Korean Journal of Veterinary Clinical Medicine*, **1992**, 9, 267-271.
6. T. H. Cho, G. S. Chung, S. W. Son, J. M. Park, and K. S. Park, "Residue of harmful heavy metals in swine tissue and feedstuff", *Journal of food hygiene and safety*, **1987**, 2, 103-108.
7. J. M. Kang, S. B. Cho, S. K. Kim, S. S. Lee, and S. K. Lee, "Contamination Analysis of Heavy Metals in Commercial Feed for the Production of Safe-Animal Products", *Journal of Life Science*, **2010**, 20, 717-722.
8. T. I. Hwang, T. H. Ahn, E. J. Kim, J. A. Lee, M. H. Kang, Y. M. Jang, and M.H. Kim, "Monitoring Heavy Metals in Meat and Meat Products", *Korean J. Food Sci. Technol.*, **2011**, 43, 525-531.
9. US EPA, "Method 3050B Acid digestion of sediments, sludges and soils", Revision 2, Environmental Protection Agency, **1996**, Washington, USA 3-5.
10. US EPA, "Method 3010A Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy", Revision 1, Environmental Protection Agency, **1992**, Washington, USA 2-5.
11. 환경부, "유해화학물질공정시험기준", **2012**, 개정판, 7-12.
12. US EPA, "Method 200.7 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", Revision 4.4, Environmental Protection Agency, **1994**, Washington, USA 45.
13. P. Villar, M. Villar, M. Callejón, J. L. Pérez, J. C. Jiménez, E. Alonso, and A. Guiraúm, "Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in sludge samples from conventional activated sludge wastewater treatment plants", *Environmetrics*, **2009**, 20, 516-574.
14. US EPA, "Method 200.8 Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-Mass spectrometry", Revision 5.4, Environmental Protection Agency, **1994**, Washington, USA 41.
15. 농림축산식품부, "비료관리법 시행령 별표 1 보통비료 중 유기질비료 및 부산물비료와 그 원료에 대한 중금속의 위해성기준", **2015**, 개정
16. 정철웅, 정재범, 권재욱, 최정화, 김선에, 윤재성, 강기화, 이재용, "가축분뇨공공처리시설 슬러지 특성 조사연구", *전라북도보건환경연구원보*, **2011**, 20, 147-169.
17. 최현경, 정상섭, 윤인주, 김영란, 강귀화, 제강봉창, "도내 하수 처리장의 슬러지 처리 현황 및 특성", *경상북도보건환경연구원보*, **2012**, 25, 19-39.
18. Y. M. Jo, B. H. Jeon, and C. J. Park, "Recovery and recycle technologies of phosphorous from river and water treatment plants", *Korean industrial Chemistry News*, **2011**, 14, 1-11.
19. K. B. Wiberg and R. Stewart, "The mechanisms of permanganate oxidation?. The oxidation of some aromatic aldehydes", *Journal of the American Chemical Society*, **1955**, 77, 1786-1795.
20. S. H. Kim, "Effects of disinfectant concentration, pH, temperature, ammonia, and suspended solids on the chlorine disinfection of combined sewer overflow", *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, **2014**, 36, 685-690.
21. A. S. Oliveira, A. Bocio, T. M. B. Trevilato, A. M. M. Takayanagui, J. L. Domingo, and S. I. Sequra-Muñoz, "Heavy metals in untreated/treated urban effluent and sludge from a biological wastewater treatment plant", *Environmental Science and Pollution Research*, **2007**, 17, 483-489.
22. 김병욱, 이광춘, 오근찬, 박영한, 박충기, 신혜숙, 신용진, 김계원, 최지용, 김영진, 김성석, "강원도내 하수종말처리장의 수질현황 및 특성", *강원도보건환경연구원보*, **2007**, 18, 124-129.
23. 환경부, "수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행규칙 별표 13", **2015**, 일부개정.
24. US EPA, "National recommended water quality criteria", Environmental Protection Agency, **2009**, Washington, USA.