Journal of Environmental Science International
34(6); 375~386; June 2025
pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2025.34.6.375

TECHNICAL NOTE

축분퇴비에 수산화철 침전물 첨가가 질소 및 인 용출에 미치는 영향

박소영[1,2] · 지원현[1)*]
[1)]호서대학교 일반대학원 에너지기후환경융합기술학과, [2)]환경기술정책연구원(NeLab)

Addition of Hydrated Ferric Oxide Precipitates to Livestock Manure Compost: Effect on Nitrogen and Phosphorus Leaching

So-Young Park[1,2)], Won-Hyun Ji[1)*]
[1)]Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University, Asan 31499, Korea
[2)]National Environment Lab. (NeLab), Seoul 02841, Korea

Abstract

This study evaluated the potential use of hydrated ferric oxide precipitate (HFO), primarily composed of ferric hydroxide, as a stabilizing agent to lower the amounts of nitrogen and phosphorus that leach from livestock manure used as compost. HFO was collected from a facility that recovers the precipitate from the leachate generated during underground excavation processes, and its mineralogical characteristics were analyzed using XRD, SEM-EDS, and BET. The results revealed an amorphous structure, high Fe_2O_3 content (71.7%), a specific surface area of 266 m2/g, and mesoporous features with a pore size of 3.93 nm. The total metal and leaching concentrations from both the Korean standard leaching test (KSLT) and synthetic precipitation leaching procedure (SPLP) indicated a low environmental risk. Batch tests were conducted by mixing HFO with compost in weight ratio of 0 (control sample), 3, 5, and 10 wt%. The results of KSLT and SPLP leaching tests to evaluate the stabilization effect showed that TN (total nitrogen) and TP (total phosphours) concentrations generally decreased with increasing HFO addition. The KSLT indicated that TN of pig manure compost was reduced by 2.56% to 24.5%, and TP was reduced by up to 73.7%. The SPLP test revealed that the TN reduction efficiency did not increase proportionally with the HFO concentration. However, the amount of leached phosphorus was lowered significantly, and, for pig manure compost, was reduced by more than 70% by adding 10 wt% HFO. These results suggest that HFO may reduce eutrophication by inhibiting the leaching of TP from compost made from livestock manure. Further studies are required to evaluate the long-term field application and stabilization performance of HFO.

Key words : Hydrated ferric oxide precipitate, Phosphorus, Nitrogen, Stabilization, Livestock manure compost

1. 서 론

우리나라의 축산업은 1970년대 이후 급속한 산업화에 따른 인구 증가와 소득증대로 육류 소비량 증가 및 정부의 장려 축산정책으로 발전하였다. 사육 형태도 소규모에서 집단화·대형화로 규모가 커지기 시작했다 (Jung et al., 2016). 축산농가의 축종별 사육 두수는 증가하고 있으며, 더불어 가축분뇨 발생량도 증가하는

Received 17 April, 2025; **Revised** 17 June, 2025;
Accepted 18 June, 2025
***Corresponding author** : Won-Hyun Ji, Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University, Asan 31499, Korea
Phone : +82-41-540-9664
E-mail : greenidea@hoseo.edu

추세이다(Choi et al., 2012). 환경부 조사에 따르면 가축 사육두수가 가장 많은 2019년에는 155,220 m^3/day가 발생하였고, 최근 2022년에는 139,353 m^3/day가 발생하였다. 이 중 71%는 자가처리 퇴비·액비 형태로 재활용되었고, 약 21%는 위탁처리 형태로 처리되었다(KMOE, 2022).

가축분뇨를 재활용하는 방식은 자원의 재활용 측면에서 장점이나 환경적인 측면에서는 단점으로 작용하기도 한다. 식물에게 필요한 필수 영양물질은 질소(N)와 인(P), 칼륨(K), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)등의 미량원소가 있으며, 가축분뇨에는 이 중 질소·인과 같은 비료 성분이 많이 함유되어 있다(Kim et al., 2001; Choi et al., 2012). 퇴비를 비롯한 부산물 비료는 질소 함량을 기준으로 시용되는 것이 일반적이고 가축분 퇴비를 과다하게 사용하면 질산염을 포함한 토양 내 염류 집적 문제를 초래할 수 있다(Kim and Jung, 2000). 또한 질소에 비해 상대적으로 인산의 과다 시용으로 인해 토양 내 인산이 축적되어 강우 시 비점오염물질로 인근 수계에 유입되거나 지하수로 침투해 지하수 오염을 초래하기도 한다(Lee et al., 2004; Won et al., 2011; Choi et al., 2012; Jang et al., 2012; Dupas et al., 2015). 그리고 가축분 퇴비를 농경지에 야적한 상태로 방치할 경우 강우 시 비점오염물질로 작용하여 수질오염 문제가 심각해 질 수 있다(Lee et al., 2009). 그 대표적인 오염이 수계에 영양염류의 유입으로 발생하는 부영양화이다.

부영양화는 물에 영양염류가 과잉 공급되어 조류의 급속한 성장 또는 소멸을 유발하여 물속의 산소를 빼앗아 생물이 죽는 현상이다. 이러한 현상을 예방하기 위해서는 수계에 영양염류의 배출을 최소화해야 한다(Kang, 2011). 특히 하수 중에 인의 농도가 1 mg/L 이상일 경우 조류의 급증식이 나타나는데, 질소와 인 중 수계에 공급되는 경로가 많은 질소보다 유입 절대량이 적고 배출처가 제한적인 인을 제거하는 것이 효과적이라는 연구가 있다(Lee and Jang, 2004; Kim et al., 2008).

이러한 인의 제어는 Ca, Al 및 Fe을 이용하여 제거가 가능하고(Bastin et al.,1999; Melia et al., 2017), 철수산화물(Ferric hydroxide)이 인산염, 불소, 비소, 카드뮴 제거에 효과적인 특성을 이용해 실제 환경에서 수처리제나 토양 안정화제 등으로 적용이 가능하다는 연구도 있다(Streat et al., 2008). 그리고 철 기반 물질은 다양한 원자가를 가지고 있어 산화제와 환원제로 모두 사용이 가능하며, 산화환원반응, Feammox, 물리적 흡착, 화학적 침전 등의 공정에 참여할 수 있다(Zhu et al., 2024). 이러한 특성을 통해 폐자원의 철산화물 또는 철수산화물을 이용하여 수용액에서 비소와 인을 흡착 제거하는 연구가 활발하게 이뤄지고 있다.

본 연구는 철수산화물이 인의 흡착 제거가 가능하다는 선행연구를 바탕으로 수산화철 형태의 침전물을 가축분 퇴비에 첨가하여 그 효과를 평가하고자 한다. 특히, 수산화철(Hydrated ferric oxide, HFO)침전물이 가축분 퇴비에서 용출되어 부영양화를 일으키는 질소 및 인의 용출 저감 능력을 확인하는 것을 목적으로 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 수산화철(Hydrated ferric oxide, HFO)침전물은 경북 경주의 지하 굴착과정에서 발생된 침출수의 정화시설에서 채취하였다. 재료로 사용된 가축분 퇴비는 우분과 돈분을 사용하였고, 전남 소재의 축사에서 채취하였다. 시험에 사용한 가축분 퇴비는 축사에서 깔짚을 교체하면서 배출된 가축분을 퇴비화하는 과정 중 부숙 단계가 어느 정도 진행된 퇴비를 선정하였다. HFO는 풍건 후 파쇄하여 10 mesh (2 mm) 표준체로 체거름한 시료를 금속류 함량 분석을 위해 100 mesh (0.15 mm)로 체거름하여 조제하였다. 또한 실험에 사용된 가축분 퇴비는 가축종별로 축사 바닥의 깔짚의 종류와 수분함량이 상이하여 풍건 후 시료의 균질화를 위해 고무망치를 이용해 파쇄한 뒤 4 mesh (4.75 mm)체를 사용하여 체거름하였다. Fig. 1은 협잡물을 제거하고 파쇄 후 체거름을 마친 가축분 퇴비이다.

2.2. 물리·화학적 특성 분석 방법

HFO의 광물학적 특성을 규명하기 위해 XRF (model Zetium, Malvern panalytical, Netherlands)와 XRD (model X'Pert PRO, Malvern panalytical, Netherlands)분석을 실시하였고, 비표면적 및 기공크기를 측정하기 위하여 BET분석과 표면 구조 및 형태를 알아보기 위한 SEM-EDS 분석을 수행하였다.

HFO와 가축분 퇴비의 전함량 특성 중 금속류를 정


Cow manure compost (CM)   Pig manure compost (PM)

Fig. 1. Dried and crushed livestock manure compost.

Table 1. Standard test method soil pollution

	Standard test method for soil pollution(NIER, 2023)
Sample preparation method	As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni : 100 mesh (0.15 mm) sieving → total content analysis
Pretreatment method	As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni : aqua regia digestion (HNO_3:HCl = 1:3)
Extraction time and temp.	As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni : 2hr, heating

Table 2. Comparison of leaching test

Method	KSLT	TCLP	SPLP
Maximum particle size(mm)	0.5	9.5	9.5
Agitation apparatus	reciprocal shaking (stoke:4 cm ~ 5 cm, speed:200 rpm)	end-over-end fashion (30±2 rpm)	end-over-end fashion (30±2 rpm)
Leaching time	6 hr	18±2 hr	18±2 hr
Leaching medium	HCl	Acetate buffered solution	H_2SO_4/HNO_3 (60/40 wt% mixture)
pH of leaching solution	5.8 ~ 6.3	Fluid#1:4.93±0.05[1)] Fluid#2:2.28±0.05[2)]	4.20±0.05
Solid:Liquid	1:10	1:20	1:20
Temp.	Room Temp.	23±2℃	23±2℃
Filter size	1 ㎛	0.6 ㎛ ~ 0.8 ㎛	0.6 ㎛ ~ 0.8 ㎛
Leaching vessel	2L, Erlenmeyer flask	2L, Teflon or PE	2L, Teflon or PE
Calibration by moisture content[3)]	Yes	No	No

1) This fluid was made by combining 64.3 mL of 1N NaOH and 5.7 mL glacial CH_3CH_2OOH to appropriate reagent water, and dilute to a volume of 1 liter
2) This fluid was made by dilution 5.7 mL glacial CH_3CH_2OOH with reagent water to a volume of 1 liter
3) For moisture content ≥85% ; Extraction Conc.×(15/(100-moisture content)) For moisture content 〈 85% ; not calibration

량하기 위해 적용한 방법은 국내 토양오염공정시험기준(NIER, 2023)에서 제시한 전함량법으로 금속류 분석방법(ES 07400.2c)으로 실험하여 ICP-OES (model 8300, Perkin elmer Inc., USA)로 분석하였다. HFO의 금속류 분석항목은 총 7종의 중금속(As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr)농도를 측정하였고, 흡착특성에 영향을

주는 금속 3종 Al, Fe, Ca을 포함하여 분석하였다.

가축분 퇴비의 금속류 분석항목은 비료관리법의 비료 공정규격 설정(RDA. 2023)의 가축분 퇴비가 함유할 수 있는 유해성분으로 제시된 As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr으로 하였고, ICP-OES로 그 농도를 정량하였다. 각 항목별 분석방법은 Table 1에 제시하였다. 그리고 TN 및 TP의 함량을 확인하기 위해 TN은 토양 및 식물체 분석법(RDA, 2000)의 TKN (Total kjeldahl nitrogen)시험법을 사용하였고, TP는 토양화학분석법(RDA, 2010)으로 실험하였다.

또한 HFO의 용출특성을 확인하기 위해 국내 폐기물 공정시험기준(NIER, 2024)의 용출시험(Korea standard leaching test, KSLT, ES 06150.e)과 미국 환경청의 인공강우용출시험(Synthetic precipitation leaching procedure, SPLP)를 수행하였다(USEPA, 1996). KSLT는 유해폐기물이 매립되었을 때 중금속 등 유해물질이 침출되는 정도를 예측하는 방법으로 오염물질의 잠재적 용출가능성을 평가하기 위함이고, SPLP는 토양 및 폐기물 중 유·무기물질의 이동성을 평가할 때 사용하는 방법으로 가축분 퇴비를 농경지에 살포하여 사용한다는 시료의 특성을 고려하여 선정하였다. 각 용출시험방법의 내용은 Table 2와 같다.

2.3. 회분식 실험 방법

HFO가 가축분 퇴비에 안정화제로 작용하여 질소 및 인 용출저감 능력이 있는지 평가하기 위해 회분식 실험을 진행하였다. 이때 침전물을 각각의 가축분 퇴비에 무게 대비 함량으로 첨가하였다. 대조군은 HFO가 혼합되지 않은 각각의 가축분 퇴비로, 0 wt%(대조군), 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%의 비율로 혼합 첨가하였다. HFO가 가축분 퇴비의 질소 및 인 용출 저감에 영향을 주는지 확인하기 위해 국내 KSLT와 미국 환경청의 SPLP를 실시하였다.

2.4. 용출액의 분석 방법

용출액의 TN은 질소화합물을 알칼리성 과황산칼륨을 사용하여 120℃ 부근에서 유기물과 함께 분해하여 질산이온을 산화시킨 후 산성 상태로 하여 흡광도를 UV/Vis (model Lambda 365, Perkin elmer Inc., USA)로 220 nm에서 측정하여 TN의 양을 정량하였다. TP는 유기화합물 형태의 인을 산화 분해하여 모든 인 화합물을 인산염(PO_4^{3-})형태로 변화시킨 다음 몰리브덴산암모늄과 반응하여 생성된 몰리브덴산암모늄을 아스코빈산으로 환원하여 생성된 몰리브덴산의 흡광도를 UV/Vis로 880 nm에서 측정하여 TP의 양을 정량하였다. 이는 국내 수질오염공정시험기준(NIER, 2023)에 따라 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HFO의 물리적 특성 결과

HFO의 광물학적 결정성을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시한 결과, Fig. 2에서와 같이 뚜렷한 회절 피크 패턴이 관찰되지 않았다. 이는 비정질의 철수산화물 침전물이 광물 피크를 확인할 수 없다는 선행연구의 결과(Lee et al., 2011; Kim and Ji, 2023)와 유사하다. 따라서 본 연구의 HFO가 비결정·비정질 상태로 판단된다. 비정질로 보이는 시료의 표면상태 및 성분 확인을 위해 FE-SEM 및 EDS 분석을 수행하였고, Fig. 3에 분석결과를 나타내었다. 침전물의 입자크기는 불규칙적이고 표면이 거칠고 다공성 구조를 보이며, EDS를 통한 표면 구성원소는 철을 포함하는 철수산화물 구성되어 Fe가 높은 비율을 보였다. 침전물의 화학적 조성을 알아보기 위해 수행된 XRF 분석결과는 Table 3에 제시하였고, Fe_2O_3가 71.7%로 가장 높은 비율로 존재했다. 흡착에 영향을 미치는 비표면적은 266 m^2/g이고, 기공크기는 3.93 nm로 메조기공임을 확인할 수 있다. 선행연구에서 비표면적이 257 m^2/g이고 메조기공의 과립형 철수산화물 흡착제가 비표면적이 126 ~ 136 m^2/g인 메조기공 알럼 슬러지 흡착제보다 더 나은 흡착성능을 보인다는 결과와 다양한 흡착제 중 입상 수산화철이 높은 흡착용량으로 인산염 제거에 효과가 있다는 연구결과를 참고하여(Kang, 2011; Chol et al., 2021) 본 연구에 사용한 HFO를 평가한다면 철함유량과 비표면적을 고려했을때 흡착제로서 사용이 가능할 것으로 보인다.

3.2. HFO의 전함량 및 용출 특성 결과

HFO의 중금속 전함량 농도 분석 및 용출시험 결과는 Table 4와 같다. HFO의 금속류 8종의 전함량 결과 Pb 4.92 mg/kg, Zn 135 mg/kg을 제외하고 나머지 As, Cd, Cu, Ni, Cr은 모두 불검출로 나타났다. 흡착 특성에 영향을 주는 금속 3종의 함량은 Al 48.8

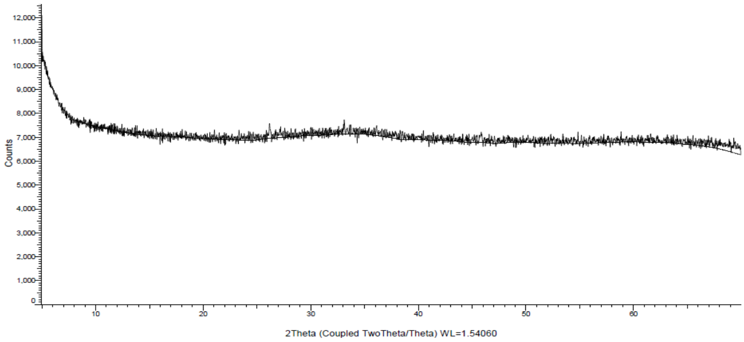

Fig. 2. XRD image of studied hydrated ferric oxide precipitate (HFO) sample.

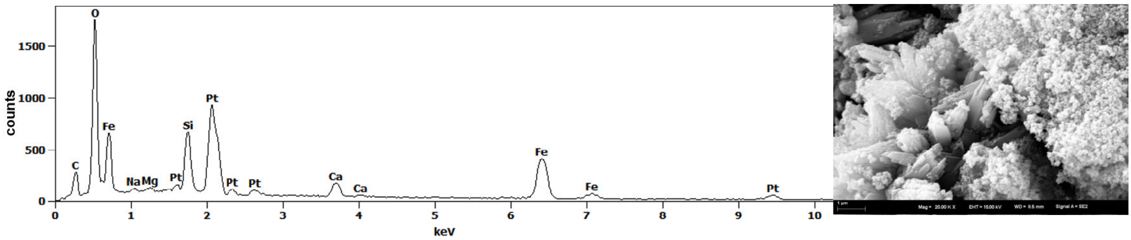

Fig. 3. SEM-EDS analysis of the studies HFO sample.

mg/kg, Fe 22.7%, Ca 6.72%로 나타났다. HFO의 중금속 전함량 중 토양오염물질 항목인 As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni 결과는 토양환경보전법(KMOE, 2024)에서 제시하는 토양우려기준 1지역 이내의 값임을 확인하였다.

HFO의 용출시험 결과에서 KSLT 용출액은 As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, TP에서 전부 불검출이었고, TN이 2.05 mg/L로 나타났다. SPLP 용출액 분석결과도 As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr, TP에서 모두 불검출로 나타났고, TN이 2.21 mg/L로 나타났다.

이러한 결과를 토대로 HFO를 평가하면 전함량 특성에서 Zn 값이 다소 높긴 하지만 토양환경보전법의 토양우려기준 1지역 기준값을 초과하지 않고 용출특성에서 금속류가 모두 불검출로 나타났기에 토양에 직접적인 오염원으로 작용하거나 잠재적인 용출 가능성은 없을 것으로 판단된다.

3.3. 가축분 퇴비의 전함량 및 용출 특성 결과

실험에서 사용한 가축분 퇴비의 중금속 함량은 다음과 같다. 우분 퇴비는 Cu 91.3 mg/kg, Zn 399 mg/kg으로 나타났고, 돈분 퇴비는 Cu 105 mg/kg, Zn 842 mg/kg으로 나타났다. Cd은 두 종류의 가축분 퇴비 모두 검출되지 않았고, As는 우분 퇴비 1.37 mg/kg, 돈분 퇴비 1.80 mg/kg으로 낮은 농도였다. 부산물비료의 공정규격에서 가축분 퇴비가 함유할 수 있는 유해성

Table 3. Composition of HFO analyzed by XRF

Components	Composition, (wt.%)
	HFO[1)]
Na_2O	0.11
MgO	0.32
Al_2O_3	0.04
SiO_2	7.71
P_2O_5	0.03
SO_3	0.13
Cl	0.07
K_2O	0.03
CaO	3.69
MnO	1.29
Fe_2O_3	71.7
ZnO	0.04
SrO	0.13

1) Hydrated ferric oxide precipitate, HFO

Table 4. Total concentration and leaching test result of the studied HFO

Type	pH	EC (dS/m)	Type of extraction	Concentration of extracted solution (unit : mg/L or mg/kg)					
				As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
HFO[1]	8.1	7.5	Aqua regia extraction[2]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	4.92	135	N.D.[4]
			KSLT	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]
			SPLP	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]	N.D.[4]
			Type of extracion	Concentration of extracted solution (unit : mg/L or mg/kg)					
				Cr	Al	Fe[3]	Ca[3]	TN	TP
			Aqua regia extraction[2]	1.93	48.8	22.7	6.72	-	-
			KSLT	N.D.[4]	-	-	-	2.05	N.D.[4]
			SPLP	N.D.[4]	-	-	-	2.21	N.D.[4]

1) Hydrated ferric oxide precipitate, HFO
2) Unit : mg/kg
3) Unit : %
4) N.D. : Not Detected or less than LOQ

분의 최대량 중 Zn의 기준은 900 mg/kg으로 설정되어 있는데, 돈분 퇴비의 Zn이 842 mg/kg으로 규격설정 이내이기는 하지만 그 농도가 높다는 것을 알 수 있다. 그리고 가축분 퇴비를 토양에 시비하는 특성을 고려했을 때 농경지는 토양환경보전법에서 구분하는 토양오염우려기준 1지역에 해당하며, 이때 각 항목별 기준은 Cd 4 mg/kg, Cu 150 mg/kg, As 25 mg/kg, Pb 200 mg/kg, Zn 300 mg/kg이다. 이를 보면 두 가지 가축분 퇴비의 Zn 값은 돈분 퇴비 842 mg/kg, 우분 퇴비 399 mg/kg으로 토양환경보전법 1지역 기준을 초과하는 결과를 보였다. 가축분 퇴비가 토양은 아니지만 토양에 시비를 한다는 특성을 고려한다면 가축분 퇴비가 토양에 오염원으로 작용할 가능성이 있으며, 강우로 인해 중금속이 용출되어 지하수로 유입되거나 토양유실로 수계에 유입되어 비점오염원으로 작용할 가능성이 있다. 가축분 퇴비의 TN 농도는 우분 퇴비 2.09%, 돈분 퇴비 2.38%이고, TP의 농도는 우분 퇴비 1.34%, 돈분 퇴비 1.70%로 나타났다. 이는 선행연구(Kang et al., 2011)의 질소 0.6% ~ 3.3%, 인산 0.2% ~ 4.9%와 비슷한 수준의 결과를 보였다.

가축분 퇴비의 용출시험 결과를 보면 KSLT에서 우분 퇴비의 Zn 농도가 2.291 mg/L, TN 농도는 594 mg/L, TP는 125 mg/L였고, 돈분 퇴비의 Zn 농도가 6.595 mg/L, TN 농도는 860 mg/L, TP는 189 mg/L의 결과를 보였다. SPLP에서 우분 퇴비의 TN 농도는 417 mg/L, TP는 100 mg/L였고, 돈분 퇴비의 Zn 농도는 3.89 mg/L, TN은 428 mg/L, TP는 123 mg/L로 나타났다. 우리나라 물환경보전법(KMOE, 2025)의 수질오염물질배출허용기준에 청정지역 기준 Zn은 1 mg/L가 기준 농도인데 용출액의 결과가 높다는 것을 알 수 있었다. 그리고 우분 퇴비에 비해 돈분 퇴비의 Zn 값이 높은 값을 보이는데 이러한 결과는 돈분 퇴비의 Zn의 전함량 농도가 영향을 주는 것으로 보인다. 이는 시료에 가축의 생장을 위해 As, Cd, Cu. Pb, Zn, Ni, Cr 같은 미량원소를 성장촉진, 사료효율 개선 등을 목적으로 첨가하는데, 이런 미량원소가 전량 동물체 내에서 이용되지 않고 일부 분뇨로 배출되기 때문이다(King et al., 1990; Sims and Wolf, 1994; Moore Jr et al., 1998; Go et al., 2004).

수질오염물질배출허용기준 청정지역 기준 TN은 30 mg/L, TP는 4 mg/L로 제시되어있는데 본 연구가 제한적인 조건에서 실험한다는 점을 고려하더라도 가축분 퇴비 자체에서 용출되는 TN과 TP의 농도가 매우 높다는 것을 알 수 있다. Table 5는 시험에 사용한 가축분 퇴비의 중금속 함량, TN과 TP의 전함량과 용출시험 결과를 나타낸 표이다.

3.4. 질소, 인 용출 저감 실험 결과

3.4.1. KSLT 용출시험을 통한 TN의 용출 저감 평가

HFO의 안정화 성능을 평가하기 위해 가축분 퇴비에 HFO를 무게 대비 0 wt%(대조군), 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% 첨가하여 KSLT를 수행하였고, 이때 대조군은 HFO를 첨가하지 않은 가축분 퇴비(0 wt%)이다. Table 6에 3회 반복한 용출시험의 TN 및 TP 평균값

Table 5. Total concentration and leaching test result of livestock manure compost

Livestock manure	Type of extraction	Concentration of extracted solution (unit : mg/L or mg/kg)								
		As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni	Cr	T-N	T-P
Cow manure compost	Aqua regia extraction[1)]	1.30	N.D.[2)]	91.3	1.43	399	4.27	4.14	2.09[3)]	1.34[3)]
	KSLT[4)]	0.026	N.D.[2)]	1.529	0.004	2.291	0.113	N.D.[2)]	594	125
	SPLP[4)]	N.D.[2)]	N.D.[2)]	0.861	0.007	1.686	0.068	N.D.[2)]	417	100
Pig manure compost	Aqua regia extraction[1)]	1.80	N.D.[2)]	105	N.D.[2)]	842	3.68	2.12	2.38[3)]	1.70[3)]
	KSLT[4)]	0.006	N.D.[2)]	1.255	N.D.[2)]	6.595	0.064	N.D.[2)]	860	189
	SPLP[4)]	N.D.[2)]	N.D.[2)]	0.827	N.D.[2)]	3.889	0.031	N.D.[2)]	428	123

1) Unit : mg/kg
2) N.D. : Not Detected or less than LOQ
3) Unit : %
4) Unit : mg/L

과 함께, 상대표준편차(Relative standard deviation, RSD%; (표준편차/평균)×100)를 함께 표시하였다.

용출액의 TN분석 결과에서 돈분 퇴비의 TN 용출농도는 860 mg/L로 HFO의 첨가량이 증가할수록 787 mg/L(3 wt%), 723 mg/L(5 wt%), 650 mg/L(10 wt%)로 점차 감소하였다. 이때의 저감효율은 8.48%, 15.9%, 24.5%였다. 우분 퇴비 자체의 TN 용출농도는 594 mg/L였으며, HFO 첨가량 증가에 따라 578 mg/L(3 wt%), 466 mg/L(5 wt%), 458 mg/L(10 wt%)로 농도가 감소하였다. 이에 따른 저감효율은 2.56%, 21.6%, 22.9%로 나타났다.

돈분 퇴비의 경우, HFO가 첨가량에 비례하여 TN 저감효율이 증가하는 경향을 보인 반면, 우분 퇴비에서는 5 wt% 및 10 wt%에서 각각 20% 이상의 저감효율을 보였으나, 3 wt%에서는 2.56%로 낮은 효율을 나타냈다. 이는 HFO가 우분 퇴비의 질소 용출을 저감시키는 효과는 있으나, 돈분 퇴비와 달리 첨가량에 따라 비례하여 저감된다고 보기는 어렵다.

소와 같은 반추동물은 생리적 기능 유지를 위해 소금을 섭취하며, 이에 따라 소의 분뇨에는 염분이 다량 포함된다. 실제로 우분 퇴비의 염분 함량은 0.61%로 돈분 퇴비 (0.45%) 보다 높은 수준을 보인다(Nam et al., 2010; Lee et al., 2025).

염분 농도는 질소 제어 과정에 영향을 미칠 수 있으며, 염분농도가 고농도인 침출수나 공장폐수 등은 처리공정에서 염분에 의한 처리율 저하를 고려해야 한다는 보고가 있다(Kim et al., 2001). Lee et al.(2023)의 연구에 따르면 염분이 암모니아성 질소의 질산화 활동을 저해하고 흡착을 감소시키며, 용출을 촉진한다. 또한 질산염의 질산화 미생물 활동을 억제하여 용출량에 영향을 미치는 것으로 보고되었다.

본 실험에서 우분 퇴비의 TN 용출농도 및 저감효율이 HFO 첨가량에 따라 비례적으로 나타나지 않는 것은, 이러한 선행연구와 유사하게 우분 내 염분함량의 영향을 받는 것으로 유추된다.

3.4.2. SPLP 용출시험을 통한 TN의 용출 저감 평가

가축분 퇴비를 농경지에 시비하고 강우 시 토양 및 수계 오염 가능성을 고려하여 SPLP를 수행하였다.

돈분 퇴비의 TN 용출농도는 428 mg/L였고, HFO 3 wt% 첨가 시 7.60%, 5 wt% 첨가 시 6.66%, 10 wt% 첨가 시 333 mg/L로 감소하여 22.2%의 저감효율을 보였다. 또한 우분 퇴비의 TN 용출농도는 417 mg/L였고, HFO를 3 wt% 첨가 시 385 mg/L로 7.60%, 5 wt% 첨가 시 383 mg/L로 15.7%의 제거효율을 보였다. 반면, 10 wt% 첨가 시 412 mg/L로 1.04%의 낮은 저감효율을 보였다.

이처럼 우분 퇴비와 돈분 퇴비 모두에서 HFO 첨가했을 때 TN 용출농도는 저감되었으나, 첨가량이 증가할수록 저감효율이 비례적으로 높아지지는 않았다. SPLP 용출시험의 TN 결과는 Table 6에, 저감효율은 Fig. 4에 정리하였다.

한편, SPLP 실험의 저감효율이 KSLP 실험에 비해 일정한 패턴을 보이지 않은 것은 각 용출실험의 용출액의 차이에 기인한 것으로 유추된다. SPLP 용출액은 H_2SO_4/HNO_3 (60/40wt%)이 사용되며, 이 중 HNO_3가

Table 6. Effect of HFO addition on TN and TP leaching

Method	Livestock manure compost	Mixing ratio	Concentration of extracted solution(unit : mg/L)			
			TN		TP	
			Avg.	RSD(%)[1)]	Avg.	RSD(%)[1)]
KSLT	Cow manure compost	0 wt%	594	13.4	125	1.89
		3 wt%	578	15.1	104	4.28
		5 wt%	466	15.5	100	5.48
		10 wt%	458	5.31	71	11.0
	Pig manure compost	0 wt%	860	5.59	189	2.80
		3 wt%	787	14.3	130	16.1
		5 wt%	723	5.67	86	13.8
		10 wt%	650	4.65	50	11.2
SPLP	Cow manure compost	0 wt%	417	7.15	100	1.52
		3 wt%	385	1.16	75	3.60
		5 wt%	351	8.49	63	5.96
		10 wt%	412	7.02	45	11.5
	Pig manure compost	0 wt%	428	3.10	123	2.99
		3 wt%	395	5.24	58	16.5
		5 wt%	399	9.59	43	11.1
		10 wt%	333	7.11	18	14.3

1) RSD(%) : Relative standard deviation

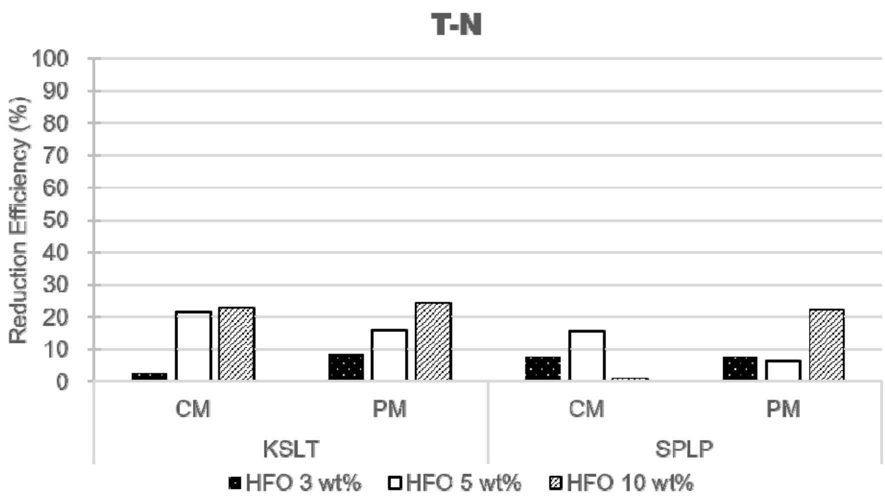

Fig. 4. Effect of HFO addition on the reduction efficiency of TN leaching (CM : Cow manure compost, PM : Pig manure compost).

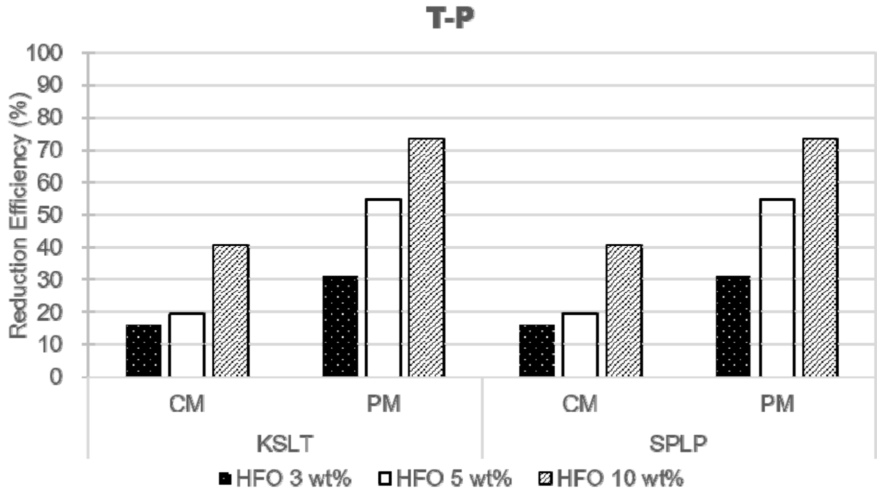

Fig. 5. Effect of HFO addition on the reduction efficiency of TP leaching (CM : Cow manure compost, PM : Pig manure compost).

용출액의 질소 농도에 영향을 미쳤을 가능성이 있다.

3.4.3. KSLT 용출시험을 통한 TP의 용출 저감 평가 결과

인은 농경지에서 작물 생장의 중요 요소이지만, 토양과 수계에 유출되어 하천과 호소의 부영양화의 오염원으로 작용한다. 본 연구에서는 KSLT 용출시험을 통해 HFO의 인 용출 저감 능력 평가를 위해 TN 실험과 동일하게 가축분 퇴비에 HFO를 무게비로 0 wt%(대조군), 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% 첨가하여 실험하였다.

우분 퇴비의 경우, TP 용출농도는 125 mg/L였고, HFO의 첨가량이 증가함에 따라 농도는 감소하고 저감효율은 증가하였다. 첨가량이 3 wt%에서 16.6%, 5 wt%에서 19.6%, 10 wt%에서 40.4%의 저감효율을 보였다. 돈분 퇴비 용출액의 TP 농도는 189 mg/L였고, HFO 첨가량이 3 wt%일 때 31.1%, 5 wt%일 때 54.8%, 10 wt%일 때 73.7%의 저감효율을 보였다.

이러한 결과는 두 종류의 가축분 퇴비 모두에서 HFO의 첨가량이 증가할수록 TP의 농도는 낮아졌다. 저감효율을 보면 3 wt%의 비교적 낮은 첨가량에서도 10%이상의 저감효과를 확인하였다.

본 실험에서 HFO의 인 저감효율은 16.2% ~ 73.6% 범위로 나타났다. 이는 철을 함유한 산성광산배수슬러지(Acid mine drainage sludge, AMDS)의 인 제거 효율이 70% ~ 90%로 보고된 연구(Sibrell et al., 2009) 및 폐산화철을 이용한 인 제거효율이 최대 80%에 달했다는(Kim et al., 2008) 선행연구들과 비교할 때, 본 연구에 사용한 HFO가 높은 인 저감효율을 보였다고 평가할 수 있다. 따라서 본 연구의 HFO는 가축분 퇴비로부터의 TP 용출 저감뿐만 아니라, 수처리제로써 인 제거에 활용 가능성이 있다.

3.4.4. SPLP 용출시험을 통한 TP의 용출 저감 평가 결과

가축분 퇴비에 HFO를 무게 대비 0 wt%(대조군), 3 wt%, 5 wt%, 10 wt% 첨가하여 SPLP 실험을 수행하였다. SPLP 용출액의 TP 농도는 HFO를 3 wt% 첨가 시 우분 퇴비가 100 mg/L(0 wt%)에서 75 mg/L로 감소되었고, 돈분 퇴비가 123 mg/L(0 wt%)에서 58 mg/L로 감소하였다. 이때의 저감효율은 24.9%, 52.7%로 나타났으며, 이는 동일 조건의 TN 저감효율보다 높은 결과였다.

또한 돈분 퇴비는 HFO를 5 wt% 첨가 시 54.8%, 10 wt% 첨가 시 73.6%로 절반 이상의 저감효율을 보였다. 이러한 결과는 가축분 퇴비에서 HFO 첨가량이 증가할수록 TP의 용출 저감효율도 증가하였다(Fig. 5). Table 6에 TP의 용출시험 결과를 제시하였다.

Lee and Jang(2004)의 연구에 따르면, 하수 중의 인 농도가 1 mg/L 이상일 때 조류의 급증식이 유발될 수 있으며, 이를 고려했을 때 HFO의 TP 저감능력은

가축분 퇴비로부터의 인 유출을 감소시키고, 부영양화 발생 억제에 효과적으로 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 실험이 강우 반응을 모사한 실험임을 고려할 때, 가축분 퇴비의 부숙 과정에서 HFO를 혼합하여 시비한다면 강우에 의한 TP 유출을 저감하는 데 효과적일 것으로 기대된다. 또한, HFO가 혼합된 가축분 퇴비를 경작지 등에 적치하는 경우에도 HFO가 안정화제로 작용하여 TP의 유출을 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 철수산화물이 인을 흡착 제거할 수 있는 능력을 활용하여 철수화물 형태의 침전물을 두 종류의 가축분 퇴비에 안정화제로 적용하고, 부영양화의 원인물질인 질소와 인의 용출 저감 가능성을 평가하였다. 이를 위해 HFO의 물리적 특성을 확인하였고, 전함량과 용출특성 분석을 통해 질소와 인 외의 다른 오염인자의 유무를 확인하였다. 이를 바탕으로 가축분 퇴비와 HFO의 혼합비를 달리한 조건에서 KSLT 및 SPLP 시험을 수행하였으며, 그 결과를 통해 가축분 퇴비에서 유발하는 부영양화의 원인물질인 질소와 인의 용출 저감 능력을 평가하였다. 본 연구의 결과와 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. HFO의 물리적 특성 분석결과, XRD 분석에서 뚜렷한 회절 패턴이 나타나지 않는 비정질 상태로 확인되었다. XRF 분석으로 Fe_2O_3가 71.7%로 가장 높은 비율로 존재하였다. EDS를 통한 표면 구성원소는 Fe와 O가 주성분으로 확인되었고, 다공성 나노입자 형태로 관찰되었다. 비표면적은 266 m^2/g, 기공크기는 3.93 nm로 메조기공이다. HFO의 철 함유량과 비표면적을 고려할 때, 흡착제로 활용이 가능할 것으로 판단된다.
2. HFO의 함량 특성은 Fe 2.27%, Ca 6.72%, Al 46.6 mg/kg, Zn 135 mg/kg이고, As, Cd, Cu, Ni은 불검출로 나타났다. 토양보전법상 토양오염물질로 분류되는 6가지 금속류에서 토양오염보전법상 토양우려기준 1지역 이내의 결과를 확인했다. Zn 결과값이 다소 높긴 하지만 HFO가 토양에 직접적인 오염원으로 작용하지 않을 것으로 판단된다.
3. HFO의 잠재적 용출가능성을 평가하기 위해 KSLT를 수행한 결과, 금속류와 T-P는 검출되지 않았고, TN은 2.05 mg/L로 확인되었다. SPLP 결과 또한 금속류와 T-P는 검출되지 않았고, TN은 2.21 mg/L로 나타났다. 두 시험 결과를 종합하면, HFO로부터 발생되는 잠재적 용출 가능성은 매우 낮을 것으로 판단된다.
4. 가축분 퇴비의 함량 특성은 Zn 농도는 우분 퇴비에서 399 mg/kg, 돈분 퇴비에서 842 mg/kg으로, 다른 금속류들에 비해 상대적으로 높았다. 그러나 부산물비료 공정규격의 Zn 기준값인 900 mg/kg보다는 낮은 수치이다. 다만, 농경지에 시비한다는 퇴비의 특성을 고려할 때, 농경지는 토양우려기준 1지역에 해당되며 이때 Zn 기준값이 300 mg/kg로 1지역 기준농도를 초과하는 결과이다.
5. KSLT를 이용한 HFO의 TN 저감 성능 평가 결과, HFO 3 wt% 첨가 시 우분 퇴비는 2.56%, 돈분 퇴비는 8.48%의 저감효율을 보여 10% 이하의 저감효율을 나타냈다. 또 SPLP를 이용한 HFO의 저감효율 성능평가는 두 종류의 가축분 퇴비 모두에서 HFO를 첨가하였을 때 첨가하지 않았을 때 보다 용출농도는 감소하는 경향을 보였지만, HFO 첨가량에 비례하여 저감효율이 증가하지는 않았다.
6. KSLP를 통한 HFO의 TP 저감 성능 평가 결과, HFO 3 wt% 첨가 시에 우분 퇴비는 16.6%, 돈분 퇴비는 31.1%의 저감효율을 보였다. 또한 용출액의 TP 농도는 두 종류의 가축분 퇴비 모두에서 HFO 첨가량이 증가할수록 농도가 낮아졌다. SPLP를 이용한 HFO의 TP 저감효율 성능평가는 HFO 3 wt% 첨가 시 우분 퇴비는 24.9%의 저감효율을 보였고, 특히 돈분 퇴비는 HFO를 3 wt% 첨가 시 57.7%, 5 wt% 첨가시 54.8%, 10 wt%일 때 73.6%로 모든 조건에서 절반 이상의 저감효율을 보였다.

본 연구를 통해 HFO가 질소 및 인의 용출을 저감하는 능력이 있음을 확인하였으며, 특히 인에 대한 저감효율이 높게 나타났다. 이 결과는 비점오염원으로 작용하는 가축분 퇴비로부터 발생되는 질소와 인의 유출을 저감할 수 있는 가능성을 제시한다. 아울러, HFO의 함량 및 용출 특성을 통해 HFO에 의한 잠재적 오염발생 가능성이 적을 것으로 예상된다. 다만, 본 연구가 제한

적인 조건에서 강우 반응을 모사한 용출시험이라는 점에서 향후 HFO가 가축분 퇴비의 장기적인 용출특성에는 어떠한 영향을 주는지에 대한 후속 연구가 필요해 보인다.

REFERENCES

Bastin, O., Janssens, F., Dufey, J., Peeters, A., 1999, Phosphorus removal by a synthetic iron oxide-gypsum compound, Ecol. Eng., 12, 339-351.

Choi, J. K., Son, J. G., Lee, H. J., Kim, Y. J., 2012, Runoff characteristics of total-N and total-P in upland surface runoff treated with livestock manure compost, J. Korean Soc. Agric. Eng., 54, 29-37.

Choi, K. W., Park, S. S., Kang, C. U., Lee, J. H., Kim, S. J., 2021, A Comparison study of alum sludge and ferric hydroxide based adsorbents for arsenic adsorption from mine water, Econ. Environ. Geol., 54, 689-698.

Dupas, R., Delmas, M., Dorioz, J. M., Garnier, J., Moatar, F., Gascuel-Odoux, C., 2015, Assessing the impact of agricultural pressures on N and P loads and eutrophication risk, Ecol. Indic., 48, 396-407.

Ge, Z., Wei, D., Zhang, J., Hu, J., Liu, Z., Li, R., 2019, Natural pyrite to enhance simultaneous long-term nitrogen and phosphorus removal in constructed wetland: Three years of pilot study, Water Res., 148, 153-161.

Go, H. J., Choe, H. L., Kim, G. Y., 2004, Animal residue and environment : Heavy metal speciation in compost derived from the different animal manures, J. Anim. Sci. Technol., 46, 273-282.

Jang, N. J., Kim, B. G., Im, S. H., Kim, T. K., 2012, A Study on evaluation of target region for the agricultural non-point sources management, J. Korean Soc. Environ. Eng., 34, 23-31.

Jung, J. S., Cho, J. S., Yeon, S. W., Kim, J. P., Yeon, I. J., Hwang, E. J., 2016, Present status and analysis of livestock husbandry using GIS (Geographic Information System) and forecasting methods, Proceedings of the autumn conference of the Korea Society of Waste Management, 2016, 133.

Kang, B. J., 2011, Adsorption removal of phosphate from aqueous solutions using granular ferric hydroxide, J. Adv. Eng. and Tech., 4, 475-486, https://kiss.kstudy.com/Detail/Ar?key=3330809.

Kang, C. S., Roh, A. S., Kim, S. K., Park, K. Y., 2011, Effects of the application of livestock manure compost on reducing the chemical fertilizer use for the lettuce cultivation in green house, Korean J. Soil Sci. Fert., 44, 457-464.

Kim, J. E., Ji, W. H., 2023, Evaluation of characteristics of sludge generated from active treatment system of mine drainage, Econ. Environ. Geol., 56, 409-419.

Kim, J. G., Jung, K. Y., 2000, Amount of maximum compost application on the long-term application with different organic material sources in upland soil, Korean J. Soil Sci. Fert., 33, 182-192.

Kim, J. H., Lim, C. S., Kim, K. Y., Kim, D. K., Lee, S. I., Kim, J. S., 2008, Application of adsorption characteristic of ferrous iron waste to phosphate removal from municipal wastewater, J. Korean Soc. Agric. Eng., 27, 231-238.

King, L. D., Burns, J. C., Westerman, P. W., 1990, Long-term swine lagoon effluent applications on 'Coastal' bermudagrass: II. effect on nutrient accumulation in soil, J. Environ. Qual., 19, 756-760.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2020, The Republic of Korea's 3rd national comprehensive nonpoint source pollution management plan 2021-2025, Incheon, Korea.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2021, Enforcement rules of the framework act on environmental policy, Incheon, Korea.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2022, Livestock manure treatment statistics, Incheon, Korea.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2024, Enforcement rules of the soil environment conservation act, Incheon, Korea.

Korea Ministry of Environment (KMOE), 2025, Enforcement rules of the water environment conservation act, Incheon, Korea.

Lee, D. H., Kim, H., Kim, J. K., Kim, H. B., Park, J., Choi, Y. B., Lee, D. J., 2025, Investigation of feedlot operations for hanwoo cattle and analysis of the relationship with salinity levels, J. Korea Acad.-Ind. Coop. Soc., 26, 428-435, https://doi.org/10.5762/KAIS.2025.26.3.428.

Lee, J. Y., Bae, S. Y., Woo, S. H., 2011, Evaluation of field applicability with coal mine drainage sludge (CMDS) as a liner: Part I: Physico-chemical characteristics of CMDS and a mixed liner, J. Korean Geosynth. Soc., 10, 67-72.

Lee, S. H., Jang, J. H., 2004, Preliminary study on the development of phosphorous removal process by converter and furnace slags, J. Korean Soc. Water Wastewater., 18, 137-144, https://scienceon. kisti.re.kr/commons/util/originalView.do?cn=JAKO200430335056700&dbt=JAKO&koi=KISTI1.1003%2FJNL.JAKO200430335056700.

Lee, S., Joo, J. C., Moon, H. S., Lee, D. H., Kim, D. J., Choi, J., 2023, Analysis of nitrogen and phosphorus benthic diffusive fluxes from sediments with different levels of salinity, Ecol. Resil. Infrastruct, 10, 85-96.

Lee, Y. J., Choe, D. H., Kim, S. H., Lee, S. M., Lee, Y. H., Lee, B. M., Kim, T. W., 2004, Long-term changes in soil chemical properties in organic arable farming systems in Korea, Korean J. Soil Sci. Fert., 37, 228-234, https://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE02050001.

Lee, Y. S., Lee, H. J., Hong, S. C., Oh, D. M., 2009, Effect of non-point sources from livestock composted land -A Case of cows manure-, J. Wetlands Res., 11, 81-88.

Melia, P. M., Cundy, A. B., Sohi, S. P., Hooda, P. S., Busquets, R., 2017, Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater, Chemosphere, 186, 381-395.

Moore Jr, P. A., Daniel, T. C., Gilmour, J. T., Shreve, B. R., Edwards, D. R., Wood, B. H., 1998, Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate, J. Environ. Qual., 27, 92-99.

Nam, Y., Yong, S. H., Song, K. K., 2010, Evaluating quality of fertilizer manufactured (livestock manure compost) with different sources in Korea, Korean J. Soil Sci. Fert., 43, 522-527.

National Institute of Environment Research (NIER), 2023, Korea stadard test method of water, Incheon, Korea.

National Institute of Environment Research (NIER), 2023, Korea standard test method of soil, Incheon, Korea.

National Institute of Environment Research(NIER), 2024, Korea standard test method of waste, Incheon, Korea.

Rural Development Administration (RDA), 2000, Methods of soil and plant analysis method, Jeonju, Korea.

Rural Development Administration (RDA), 2010, Methods of soil chemical analysis, Jeonju, Korea.

Rural Development Administration (RDA), 2024, Fertilizer regulations, Jeonju, Korea.

Sibrell, P. L., Montgomery, G. A., Ritenour, K. L., Tucker, T. W., 2009, Removal of phosphorus from agricultural wastewaters using adsorption media prepared from acid mine drainage sludge, Water Res., 43, 2240-2250.

Sims, J. T., Wolf, D. C., 1994, Poultry waste management: Agricultural and environmental issues, Adv. Agron., 52, 1-83.

Streat, M., Hellgardt, K., Newton, N. L. R., 2008, Hydrous ferric oxide as an adsorbent in water treatment: Part 3: Batch and mini-column adsorption of arsenic, phosphorus, fluorine and cadmium ions, Process Saf. Environ. Prot., 86, 21-30.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 1996, Synthetic precipitation leaching procedure, Washington, D.C., USA.

Won, C. H., Choi, Y. H., Shin, M. H., Seo, J. Y., Choi, J. D., 2011, Analysis of livestock resources on NPS pollution characteristics by rainfall simulation, J. Korean Soc. Agric. Eng., 53, 67-74.

Zhu, B., Yuan, R., Wang, S., Chen, H., Zhou, B., Cui, Z., Zhang, C., 2024, Iron-based materials for nitrogen and phosphorus removal from wastewater: A Review, J. Water Process Eng., 59, 104952.

• Doctoral student. So-Young Park
Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University, National Environment Lab. (NeLab)
soyng0235@gmail.com

• Professor. Won-Hyun Ji
Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University
greenidea@hoseo.edu