

631.875
L2936

(19th)

최 종
연구보고서

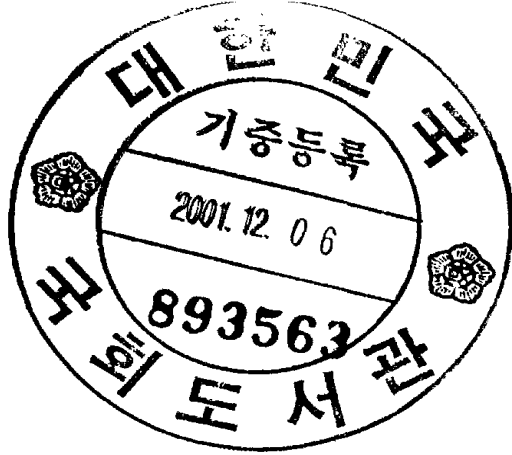
유기질 비료(퇴비)의 객관적 품질평가 기술 개발

Development of quality evaluation method
in organic fertilizer(Compost)

연구기관

경 북 대 학 교

농 립 부



제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “유기질비료(퇴비)의 객관적 품질평가 기술개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2001년 9월 28일

주관연구기관명 : 경북대학교
총괄연구책임자 : 박 우 철
세부연구책임자 : 조 래 광
선 임 연 구 원 : 김 진 호
선 임 연 구 원 : 강 상 재
연 구 원 : 서 상 현
연 구 원 : 손 미 령
연 구 원 : 이 창 희
연 구 원 : 박 성 훈

여 백

요 약 문

I. 제 목

유기질비료(퇴비)의 객관적 품질 평가 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 중요성

1. 연구개발의 목적

현행 유기질비료(퇴비)의 품질 판정 요인은 부식질 원료 및 성상별 차이 점과 부속 정도의 차이가 충분히 고려되지 않아 신뢰성이 결여된 것으로 지적되고 있어 본 연구에서는 유기질 비료의 품질 판정 기준을 재정립하고 현행 품질 판정 기준에서 결여되어 있는 객관적인 부속정도 판정 방법을 확립하며, 아울러 퇴비의 이화학 성분을 빠른 시간 내에 정확히 분석할 수 있는 기술을 개발하여 유기질비료 생산업체 뿐만 아니라 고품질 농산물 생산을 희망하는 재배농가들이 양질의 유기질비료 사용으로 인한 고부가가치를 얻고자 한다.

2. 연구개발의 중요성

국내 퇴비 제조 시설은 대부분이 영세한 편이며, 퇴비제조기술은 각 업체마다 상이하며 제조기술이 오랫동안 축적된 일부 업체를 제외하고는 대부분 설비 제작업체가 경험을 바탕으로 시공한 시설조건에 지배를 받아 퇴비를 제조하고 있는 형편이다.

퇴비 사용시 나타나는 문제점을 해결하기 위해서는 각기 다른 업체에서

제조한 퇴비라도 원료가 동일하면 최종제품의 이화학성이 비슷하도록 생산되어야 하나 현실적으로 사용원료 및 제조공법이 다양하며 일련의 공정에 따라 제조되는 공산품처럼 생산하기 어려운 점이 많으므로 표준화된 일정한 품질기준을 갖춘 퇴비를 생산관리하기에는 실제로 어려움이 적지 않다. 또한 퇴비생산업체가 품목을 등록할 때 한번만 검사하고 3개월에 1회씩 제품분석을 통한 품질관리를 하도록 되어 있어, 제품 생산 시마다 원료는 물론 그 생산조건이 매번 동일하지 않는 점을 고려한다면 현행 품질관리의 실효성이 의심스럽다 하겠다. 그러므로 이에 대한 대안으로 생산되는 제품마다 지속적인 품질 분석을 통해 제품을 관리하는 시스템이 필요할 것으로 생각되며 현행의 방법을 적용하기는 불가능하여 짧은 시간 내에 정확한 품질 검사를 할 수 있는 방법의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

그러므로 본 연구에서 유기질비료(퇴비)의 품질 판정 요인을 검토하여 품질 판정 기준을 재정립하고 제조현장과 유통검사기관에서 신속·정확하게 객관적으로 품질을 평가할 수 있는 새로운 방법을 개발하며, 부식질 내 부인자에 근거한 유기질비료(퇴비)의 품질 표준 기준을 만들어 품질 보증을 위한 품질 판정 기술을 체계화하고자 한다. 또한 부속도 판정방법으로서 현행의 간이판정법은 객관성이 부족하며, 이화학적 분석에 의한 판정법 및 생물판정방법은 전문인력이 필요하며 장시간 및 소요경비가 큰 등의 단점이 있어 이를 객관적이면서도 신속·정확한 새로운 방법으로 개선하고자 부속정도 측정방법으로 부식물질에 근거한 판정기준으로 확립하고 또한 다른 이화학적 특성들과 함께 근적외 분광분석법을 통해 신속 정확히 평가할 수 있는지의 여부를 조사하고자 한다. 본 연구를 통해 개발된 기술은 유기질비료 생산업체 뿐만 아니라 고품질 생산을 희망하는 재배농가들이 양질의 유기질비료 사용으로 고부가가치를 창출해 낼 수 있을 것으로 기대된다.

III. 연구개발 내용 및 범위

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
1차년도 (1998)	○ 시판 유기질 비료(퇴비)의 품질 평가 요인 조사	<ul style="list-style-type: none"> · 상이한 재료로 제조한 시판 유기질비료(퇴비)의 이·화학적 성분 조사를 통한 품질 측정 분석 · 기존분석법 개량을 통한 주성분 결정 정확도 향상 시험 · 유기질비료(퇴비)의 외적 품질 판정 인자 조사
	○ 유기질 비료(퇴비) 품질 항목별 비파괴 측정 가능성 조사	<ul style="list-style-type: none"> · 유기질비료(퇴비)의 품질항목 측정별 적합한 비파괴 측정법 선정 · 비파괴 품질 측정을 위한 측정시료의 전처리 및 측정 조건의 표준화 · 유기질비료(퇴비)의 비파괴 품질측정 가능성 조사
2차년도 (1999)	○ 유기질 비료(퇴비) 객관적품질 평가 기준 설정	<ul style="list-style-type: none"> · 상이한 재료로 제조한 시판 유기질비료(퇴비)의 부식질 분별정량 및 특성을 통한 함량비 및 HA/FA비로 부식정도 평가기준 설정 · 물리적 외관(입도, 색깔, 함수량 등) 기준 설정 · 비파괴 측정으로 조사할 수 있는 항목이 단편적인데 비하여 모든 것을 평가할 수 있는지에 대한 검토
	○ 비파괴 측정법을 통한 유기질 비료(퇴비)의 품질 측정법 개발	<ul style="list-style-type: none"> · 유기질비료(퇴비)의 품질 성분별 비파괴 측정식 작성 및 검정 · 유기질 비료(퇴비)의 부식정도 판별시험 · 유기질비료(퇴비) 내부 품질 인자의 비파괴 측정 정확도 향상시험

구분	연구개발목표	연구개발 내용 및 범위
3차년도 (2000)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 비파괴 측정 방법으로 규격화한 유기질 비료(퇴비)의 품질보증 포장재배 시험 	<ul style="list-style-type: none"> · 유기질비료(퇴비)의 품질 평가 기준 및 조건 확립 · 비파괴 품질 평가법으로 규격화한 유기질 비료(퇴비)의 비효검정을 위한 야외포장재배 실증시험 · 포장재배실험을 통한 작물의 생육 조사 비교
	<ul style="list-style-type: none"> ○ 비파괴 측정법을 도입한 시판 유기질 비료(퇴비)의 품질평가 기술활용 	<ul style="list-style-type: none"> · 유기질비료(퇴비)의 품질 측정 자동화 기술의 현장 응용을 위한 최적 구비조건 조사 · 품질 평가 기술 개발을 위한 비파괴 품질 측정법 응용 가능성 조사(환경호르몬) · 다변량 해석법을 통한 유기질 비료(퇴비) 비파괴 측정법의 정확도, 범용성 향상 및 적용시험

IV. 연구개발결과 및 활용에 관한 건의

1. 연구개발 결과

시판 퇴비의 품질현황을 조사하고 퇴비의 품질을 신속·정확히 평가할 수 있는 새로운 판정기술을 개발하고자 경북 및 경남 일원의 퇴비제조공장에서 제조단계별로 채취한 시료 및 시판 완제품을 시료로 하여 그 이화학성의 근적외 분광분석법을 통한 비파괴 측정 가능성을 조사하였다.

가. 본 연구에 사용되어진 퇴비 190점을 주원료 별로 분류한 결과 계분을 주원료로 하는 퇴비는 50점, 돈분 68점, 우분 9점, 계분+돈분 31점, 기타 32점이었으며, 축분은 주로 계분 및 돈분이 대부분이었다. 기타원료로는 도축폐기물 및 식품공장에서 생성되는 부산물 또는 어류가공 부산물, 해초박 등으로 퇴비 제조시 다양한 원료를 사용하고 있는 것으로 조사되었다. 특히 톱밥은 유기물의 급원 및 수분 함량을 조절할 목적으로 사용되고 있었다.

나. 시판퇴비 시료의 수분함량은 30-60%정도이며, 입도(분말도)는 약 48%~97%, 색도의 경우 L값은 7.20~56.21, a값은 0.97~6.41, b값은 1.68~17.61로서 다양한 경향이 관찰되었다. 전질소는 0.8~2.9%, 유기물은 29~89%, pH는 5.89~9.60, K₂O는 0.27~5.66%, P₂O₅는 0.07~2.62%, CaO는 0.03~4.80%, MgO는 0.09~1.56%, 염분은 0.01~1.13%, EC는 1.41~13.76dS/m, humic acid함량은 0.9~11.2%의 함량 분포를 보였다.

다. 퇴비화의 정도를 판단하기 위한 지표를 알아보기 위해 퇴비화 과정의 물질변화를 조사한 결과 퇴비화 초기에는 탄소함량이 높고 퇴비화 과정이 진행될수록 탄소함량이 점점 낮아지는 경향을 보여 주었으며 질소함량은 초기에 비해 퇴비화 과정이 진행될수록 높아지다가 퇴비화 숙성단계에 이르면 낮아지는 경향을 나타내어 탄소의 함량이 질소함량에 비해 급격히 낮아지므로 C/N율이 급격히 감소하게 된다. 따라서 퇴비 부숙판정 인자로 C/N율이 사용 가능할 것으로 판단되었다. 그러나 퇴비 제조 회사에서는 퇴비화 공정 중에 인위적으로 퇴비화 과정을 촉진하기 위해 C/N율을 조절하고 있으며 이러한 목적으로 부숙 공정에 다양한 형태로 질소첨가가 이루어지고 있는 현실을 감안한다면 실질적으로 C/N율을 퇴비의 부숙정도를 판정하는 기준으로 하기에는 다소 무리가 있을 것으로 생각된다.

라. 부숙판정기준은 퇴비화 과정 중에 CEC의 증가 양상을 나타내어 CEC 변화를 측정하는 것이 부숙정도를 가늠하는 지표로 사용되어 질 수 있을 것으로 판단되어 진다. 그러나 현재 제조되고 있는 퇴비원료의 입자크기, 다공성 원료 등의 다양성이 CEC에 큰 변화를 줄 수 있어 일률적으로 CEC의 크기만을 부숙정도의 판정 기준으로 사용하기에는 문제가 있을 것으로 생각된다.

마. 퇴비화 과정이 진행될수록 humic acid의 함량은 증가하여 퇴비의 부숙정도 판정에 humic acid 와 HA/FA가 사용 가능할 것으로 판단되었으며, fulvic acid 함량은 부숙정도에 따라 큰 변화를 나타내었기 때문에 humic acid 단독으로 그 함량을 측정하여 부숙정도를 판정이 가능할 것으로 판단되었다. 또한 이러한 부식질(humic acid)을 퇴비의

부속 판정 인자로 사용하는 것은 퇴비시용이 토양 중에 유기물 특히 부식질 공급이라는 시용 목적에도 부합하는 것이라 판단되었다.

바. 부속도 판정에 사용하고자 하는 인자들의 기여도 및 중요성을 재확인하기 위하여 시판되고 있는 퇴비 20점을 선정하여 부속 판정의 인자로 사용될 수 있을 것으로 생각되는 pH, C/N, CEC, humic acid함량과 발아율 검정시험의 결과와의 상관관계를 조사한 결과 humic acid함량과 발아율과의 상관계수 R^2 이 0.65로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 CEC에서는 0.45, C/N에서는 0.33, pH에서는 0.18 순으로 나타나서 퇴비의 부속정도 판정에는 humic acid함량을 제일 요인으로 결정하는 것이 타당성이 큰 것으로 판단되었다.

사. 퇴비의 부속화 과정 중 부식산의 분자량 변화는 고분자, 즉 분자량 100,000이상의 비율이 점점 높아지고 상대적으로 100,000이하 10,000이상의 물질은 점점 감소하는 추세를 나타내어 이 부분의 물질이 고분자 쪽으로 전환되어 지는 비율이 큰 것으로 추정하였다. 그러나 저분자에 속하는 물질 즉, 분자량 10,000이하의 물질은 퇴비화 과정 중간단계에서 약간 증가하는 경향을 나타내었으나 다시 감소하여 저분자량 물질은 퇴비화 과정 전과정에서 비슷한 수준이었다.

아. 퇴비의 부속과정 중 추출된 humic acid의 IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 스펙트럼을 관찰한 결과 각 작용기 함량에서 다소 간의 차이를 가지고 있으나 전체적으로 유사한 기본구조와 특징을 가진 것으로 생각되어졌으며 퇴비화가 진행될수록 humic acid는 축합되어 분자량이 더욱 커지는 경향을 나타내는 것으로 판단되었다.

자. 근적외 스펙트럼을 관찰한 결과는 건조 퇴비 시료로부터 얻어진 근적외 원스펙트럼에서는 각 스펙트럼에서 1450nm와 1940nm 영역의 흡수피크는 수분의 OH기에 유래된 것이며, 2000~2400nm 영역에서 나타나는 단백질 및 당질, 섬유소 등에 의한 것으로 각 제조원료에 따라 약간의 차이를 나타내었다.

차. Humic acid 함량이 다른 퇴비시료의 근적외 스펙트럼에서 humic acid 함량이 증가할수록 1489, 1580, 1725, 2057~2150, 2269 및 2350nm 영역의 흡수가 비례하여 증가하는 경향이 나타났으며 그중 2000nm 이상의 영역에서 가장 큰 흡수차이를 관찰할 수 있었으며 이 부근 영역이 대부분 단백질이나 아미노산, 지질, 섬유소에 근거한 흡수파장들로 humic acid와 관련이 큼을 알 수 있었다. 따라서 humic acid의 흡수파장은 중회귀 분석 결과, 검량식 작성에 사용된 주된 파장은 2304, 2314, 2050, 2268, 2350nm 등이었으며 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 1894, 1932, 2050, 2268, 2302, 2318, 2474nm의 7파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수는 0.86, 미지시료에 대한 측정오차는 1.27% 이었다. 따라서 본 비파괴 검량식을 사용하여 퇴비중의 humic acid 함량을 신속, 정확하게 측정할 수 있으며 예측치로부터 퇴비의 부숙정도를 판정하는 것이 가능하였다.

카. 퇴비의 이화학성의 품질판정인자들을 근적외 분광분석법에 도입한 결과 퇴비제조원료 및 부숙정도에 따라 흡수정도가 다르게 나타났으며, 각 성분들의 비파괴 측정이 가능하였다.

2. 활용에 관한 건의

가. 본 연구에서 조사된 바와 같이 시판퇴비의 각종 이화학 성분 함량은 상당한 수준의 차이가 있어서 유기질비료(퇴비)의 품질 판정 기준의 재정립이 요구될 필요가 있다.

나. 퇴비는 제품특성상 생산할 때마다 제조원료 및 제조조건이 동일하지 않는 점을 고려한다면 현행 품질관리 및 품질기준으로는 현장적용성이 낮다고 생각되어진다. 그러므로 이에 대한 대안으로 생산되는 제품마다 지속적인 분석을 통해 제품을 관리하는 시스템이 필요할 것으로 생각되며 이를 위해서는 현행의 방법을 적용하기는 어려울 것으로 판단되어 짧은 시간 내에 정확한 품질 검사를 할 수 있는 새로운 방법의 도입이 필요하다고 판단된다.

다. 본 연구에서 조사된 퇴비의 이화학성분은 다양한 함량을 나타내어 이를 일률적으로 토양에 시용하는 것은 토양 양분 불균형을 초래할 수 있을 것이며, 작물 재배를 위해 기비로 사용하는 퇴비의 양분 함량 수준을 충분히 고려하고 퇴비에서 모자라는 성분량을 시비하여야만 토양양분 집적해소 및 현대농업이 추구하는 정밀농업을 실현할 수 있을 것으로 생각된다. 그러므로 정밀농업을 실현하기 위해 퇴비제조업체에서 생산된 퇴비를 상품으로 출시할 때에는 한포대마다 성분분석표를 부착하여 양분수준을 표시하여야 할 것으로 생각된다.

라. 현행 시판퇴비의 품질 현황을 기초로 하여 퇴비의 품질 기준 안을 제시하면 아래와 같으며 이러한 성분표를 시판퇴비의 한포대 마다 표시하는 것을 제안하며, 이를 위해 1-2분내에 퇴비 이화학성의 분석이 가능한 비파괴 측정법의 도입이 필요할 것으로 판단된다.

	상품	하품	등급외품	비고
pH	6.5 - 8.5		6.5이하, 8.5이상	
수분	40%이하	40 - 50%	50%이상	
질소	1.5%	1.5-		
유기물	40%이상	25 - 40	25%이하	
P ₂ O ₅	양분 함량 표시			
K ₂ O	양분 함량 표시			
CaO	양분 함량 표시			
MgO	양분 함량 표시			
중금속	현행 기준 적용			
염분(NaCl)	1% 이하		1% 이상	
Humic acid	6%이상	6%-3%	3%이하	

SUMMARY

I. Theme

Development of quality evaluation method in organic fertilizer(Compost)

II. Purpose and its Importance

Composting process is a biological process used to transform the organic waste into stable, humified organic amendments. Humification is indicated as the key factor in improving the quality of compost, because of the importance of humic substances to soil ecology, fertility and structure, and their beneficial effects on plant growth.

The compost constituents vary widely, however, the degree of maturity is very important factor in compost quality. So this experiment carried out to determine the degree of maturity as humic acid contents in compost.

III. Contents and Results

The physico-chemical properties of commercial composts was following : moisture : 30-60% ; particle sizes : 48%~97% ; color values : L value 7.20~56.21, a value 0.97~6.41, b value 1.68~17.61 ; T-N : 0.8~2.9% ; O.M. : 29~89% ; pH : 5.89~9.60 ; K₂O : 0.27~5.66% ; P₂O₅ : 0.07~2.62% ; CaO : 0.03~4.80% ; MgO : 0.09~1.56% ; NaCl : 0.01~1.13% ; EC : 1.41~13.76dS/m ; humic acid contents : 0.9~11.2%.

The compost constituents vary widely, however, the degree of maturity is very important factor in compost quality. So this experiment carried out to determine the degree of maturity as humic acid contents in compost.

We carried out to determine the rapid estimation of the quality in cattle, pig, chicken and sludge composts using near infrared reflectance spectroscopy(NIRS). Near infrared reflectance spectra of composts was obtained by InfraAlyzer 500 scanning spectro- photometer at 2nm intervals from 1100 to 2500nm.

Multiple linear regression(MLR) or partial least square regression (PLSR) was used to evaluate a NIRS method for the rapid and nondestructive determination of physico-chemical properties and humic acid contents in composts.

The results summarized that NIR spectroscopy can be used as a routine testing method to determine quantitatively the moisture, T-N, color, pH, humic acid content in the compost samples nondestructively.

Epecially, absorbance around 2300nm was considered to humic acid as a factor of compost maturity. However the NIR absorption approach is empirical, it actually requires many combinations of samples and data manipulations to obtain optimal prediction.

여 백

CONTENTS

Chapter 1.	23
Section 1. Trends of the study	25
Section 2. Purpose and contest of the study	31
Chapter 2.	35
Section 1. Background of the study	37
Section 2. Materials and Methods	38
Section 3. Results and discussion	40
Chapter 3.	63
Section 1. Background of the study	65
Section 2. Materials and Methods	66
Section 3. Results and discussion	70
Chapter 4.	91
Section 1. Background of the study	93
Section 2. Materials and Methods	93
Section 3. Results and discussion	96
Chapter 5.	107
Section 1. Background of the study	109
Section 2. Materials and Methods	113

Section 3. Results and discussion	117
Chapter 6.	131
Section 1. Background of the study	133
Section 2. Materials and Methods	134
Section 3. Results and discussion	135
Chapter 7.	145
Section 1. Background of the study	147
Section 2. Materials and Methods	148
Section 3. Results and discussion	150
Chapter 8.	163
Section 1. Background of the study	165
Section 2. Materials and Methods	166
Section 3. Results and discussion	168
Chapter 9.	173
Section 1. Background of the study	175
Section 2. Materials and Methods	175
Section 3. Results and discussion	178
Reference	187

목 차

제 출 문	1
요 약 문	3
SUMMARY	13
CONTENTS	17
목 차	19
제 1장 서 론	23
제 1절 연구의 배경	25
제 2절 연구개발의 필요성 및 목표	31
제 2장 시판 유기질비료(퇴비)의 품질 현황	35
제 1절 서 설	37
제 2절 재료 및 방법	38
제 3절 결과 및 고찰	40
제 3장 유기질 비료(퇴비)의 새로운 부속 판정법 개발	63
제 1절 서 설	65
제 2절 재료 및 방법	66
제 3절 결과 및 고찰	70

제 4장 퇴비화 과정중 추출한 humic acid의 분광학적 특징 및 분자량	
분포	91
제 1절 서 설	93
제 2절 재료 및 방법	93
제 3절 결과 및 고찰	96
제 5장 퇴비의 근적외 스펙트럼 특징	107
제 1절 서 설	109
제 2절 재료 및 방법	113
제 3절 결과 및 고찰	117
제 6장 근적외 분광법을 응용한 퇴비 이화학 성분의 비파괴 측정	131
제 1절 서 설	133
제 2절 재료 및 방법	134
제 3절 결과 및 고찰	135
제 7장 근적외 분광분석법을 응용한 퇴비 부식물질의 비파괴 측정 ...	145
제 1절 서 설	147
제 2절 재료 및 방법	148
제 3절 결과 및 고찰	150
제 8장 환경호르몬 물질의 비파괴 측정 가능성	163
제 1절 서 설	165
제 2절 재료 및 방법	166
제 3절 결과 및 고찰	168

제 9장 재배 시험	173
제 1절 서 설	175
제 2절 재료 및 방법	175
제 3절 결과 및 고찰	178
참고문헌	187

여 백

제 1 장
서 론

여 백

제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

누구나 환경문제만큼은 예민한 반응을 보이고 있으며 소비자들은 농산물에서도 무농약·무화학비료로 재배된 것을 원하고 있어 환경 보존형 농업이 개발되고 있으며 유기농업 또는 자연농업이란 용어에도 역시 익숙해지고 있다.

토양 중 유기물 함량은 농경지 토양의 비옥도를 결정하는데 가장 중요한 요인이라 할 수 있는데, 우리 나라 논·밭 토양의 유기물 함량은 1920년대 까지 논이 4.4%, 밭은 3.4%에 달했으나 현재는 논이 2.7%, 밭은 2.4%에 불과한 실정이다. (정과 업, 1999)

60~70년대에는 화학비료 공업의 발달, 농촌 일손 부족 및 다비·밀식하는 증산 위주의 농업정책 때문에 화학비료 시비량이 증가하고 상대적으로 고가인 퇴비 시용이 감소하였으나 최근에는 시설재배나 유기 및 자연농법을 추구하는 농가들을 중심으로 퇴비 수요가 급증하고 있는 추세이다.

한편, 무공해 내지 저공해 농산물을 생산하기 위하여 일부 농민들이 시판되는 부산물 비료(퇴비)를 유기질 비료로 믿고 이것은 아무리 많이 주어도 토양에는 아무런 피해가 없고 오히려 토양을 비옥하게 만든다고 생각하여 부산물비료(퇴비)를 과다 시용하고 있는 실정이다. 이로 인하여 농토는 점점 토양양분의 축적 현상이 나타나 특수성분들의 과잉으로 인한 피해를 나타내는 등의 문제점이 발생하고 있다.

현재까지의 퇴비관련 연구 동향을 살펴보면 우리나라의 경우 1970년 이

전까지는 인축분뇨를 대상으로 수행되었으며 연구내용은 부족한 토양 유기물 자원 확보 측면에서 수행한 연구(오 등, 1971)와 작물의 영양원과 토양 개량제로서의 가치를 평가하고 적정 사용기준을 설정하는 연구(홍 등 1973a, 홍 등 1973b, 오 등 1975, 한 1978)가 중심을 이루었으며, 1980년대는 다양하게 생긴 유기성 폐기물의 비료로서의 그 가치에 대해 주로 연구(정 등 1981, 신 등 1983, 신 등 1984)하였으며 다양한 원료로 제조된 퇴비 시용이 여러 작물에 미치는 영향 및 이들의 시용량 결정에 관한 연구(오 등 1984, 육과 조 1985, 엄과 한 1983, 엄 등 1985)가 주류를 이루었다. 그러나 이러한 비료에 이들이 가지고 있을 수 있는 위해성에 대한 연구는 거의 없었다. 1990년 들어서면서부터 화학비료의 남용 등에 따른 토양비옥도의 저하로 인한 토양 유기물의 중요성이 부각되어 가축분뇨 및 유기성 폐기물의 비료화에 관한 연구(임과 신 1991, 임 등 1991a, 정 1995, 정 1996), 퇴비화 과정중 미생물 동향에 관한 연구(임 등 1991b, 황과 장 1996, 고 1997, 서 등 1998, 서 등 1999), 부숙도 판정과 각종 위해성을 조사한(임 등 1991c, 남 등 1997, 정 등 1996, 정 1998, 권 등 2000, 정과 김 2000) 등 다양한 분야로의 연구가 진행되었다.

현행 공정규격에 퇴비의 품질평가는 유해물질 규제에 초점이 맞추어져 있고 퇴비의 부숙정도 평가의 지표가 될 만한 규정은 유기물에 대한 질소의 비율만을 측정하는 실정이어서 객관적인 부숙도 판정은 거의 불가능하다.

부식질은 토양생태계, 토양비옥도, 토양구조 및 식물생육에서 유익한 성분이므로 그 함량은 퇴비의 품질을 평가함에 있어서 중요한 요인이라 하겠다.(Chen and Aviad 1990, Chen et al 1994) 또한 퇴비의 숙성도는 퇴비의 물리적, 화학적 및 생물학적 특성이 안정되는 정도를 평가하는 개념으로도 이해될 수 있으므로 이는 부산물 비료의 품질과도 직결된다. 따라서

퇴비의 숙성도는 농업 및 환경에 미치는 영향을 결정하는 매우 중요한 인자이다. 그러므로 부산물 비료의 화학적, 물리적, 생물학적 숙성도를 평가하는 기준의 설정은 비료의 품질 및 안전 사용을 평가하는데 필수적이므로 이에 관한 연구가 절실히 요구된다고 하겠다.(Bertoldi 등 1975, Chen 등 1997, Cheng 등 1990, Morel 등 1985)

퇴비 시용에 따른 이러한 부정적인 문제들은 적절한 퇴비화 방법 및 퇴비를 완속시키므로써 최소화될 수 있으며 부산물비료의 부숙정도를 평가하는 것은 비료의 품질 및 안전 사용기준을 확립함에있어 필수적이므로 이에 관한 객관적이면서도 편리한 기술을 개발키위한 연구가 절실히 요구되고 있다.(Chung 등 1988, Rhichard and Chadsay 1990)

Paul과 Clark(1989)는 C/N비가 높은 미숙 퇴비를 시비하면 토양 중 유효태 질소를 고정화시켜 일시적 질소기아 현상을 초래하며, C/N비가 매우 낮을 경우 암모니아의 생성 및 독성, pH 증가 등으로 작물생육에 피해를 줄 수 있다고 하였으며, Zucconi 등(1985)은 미생물 활성의 급증으로 인해 산소결핍이 초래되어 매우 심한 환원상태의 조성, 유해한 유기산함량 증가, 환원형 중금속의 용해도 증가 등으로 인해 식물뿌리의 성장에 장애를 주는것으로 보고하였다.

Hadar(1985) 및 Hoitinik 와 Fahy(1986)은 미숙퇴비의 냄새문제 뿐만 아니라 종자발아, 성장, 성숙지연, 병원균 등 세균감염 및 일시적인 질산태 질소의 축적에 관한 문제들에 대해 보고하고 있다.

Paul과 Clark(1989)의 연구에 의하면 농업 부산물비료(퇴비)는 식물체를 정식하기 이전에 주로 사용하여야 하고 시용된 비료는 정식된 어린 식물에 피해를 주어서는 안되며 생물검정을 통해 부산물 비료의 안정성을 평가할 수 있을 것으로 결론지었다. 또한 토양 중 미생물의 분포 및 효소활성의 변화를 통해 퇴비의 숙성도를 예측할 수 있다고 보고하였다.

河田 弘(1981)은 유기질 부산물이 퇴비화 되는 과정에서 숙성됨에 따라 색깔이 짙어지며 부숙화 과정의 온도와 냄새의 변화를 통해 숙성도를 판정할 수 있다고 보고하였다. 부산물 중의 유기물질은 분해된 후 부식질로 변화되어 영양분의 저장 및 공급, 완충작용, 금속이온 등과의 상호작용 등의 역할(Stevenson, 1982)을 함으로, 부식질의 유기태 탄소 분포변화와 분광학적 특성변화는 퇴비의 숙성도를 평가하는데 활용될 수 있다고 보고하고 있다(Inbar 등, 1990a, Inbar 등, 1990b, Saviozzi 등, 1988).

또한 퇴비의 유리아미노산 함량에 대한 연구도 있었는데 Hara (1991)는 퇴비화 과정 초기단계에 유리 아미노산의 함량이 증가하다가 그 후 급속히 감소하는 경향을 나타내기 때문에 이들의 변화가 숙성도를 판정하는 지수로서 사용될 수 있을 가능성에 대해 보고하였으며, 페이퍼 크로마토그래피에 의해 유리아미노산을 검출하는 방법을 모색하였다.

현행 우리나라의 퇴비 공정규격 상에서는 유기물 함량과 유기물대 질소비 및 몇 가지의 유해 물질로 정해져 있어서 부산물 비료 시제품의 숙성도를 평가할만한 항목은 거의 없는 실정이다. 현실적으로 부숙정도를 판정할 수 있는 방법은 공정규격에는 없으나 일반적으로 농촌진흥청에서 고시한 간이판정법(냄새, 맛, 색깔 등), 이화학분석법, 생물판정법 등이 있다. 그러나 이러한 방법들은 대부분이 객관적이지 못하며 이화학적 분석법 및 생물판정법은 현실적으로 전부를 검사하기는 거의 불가능하고 제품의 균질성이 떨어지는 퇴비에는 적용하기 힘들며 종합적인 숙성도 판정에는 적용하기 어려운 단점이 있는 것으로 알려져 있다.

현행 퇴비의 품질 평가를 위하여 복잡한 분석조작을 거쳐야 하는 현행판정법을 벗어나 분석 결과를 단시간에 동시에 알 수 있는 방법이 필요하다. 이러한 요구에 만족을 줄 수 있는 방법을 개발하기 위하여 근적외선을 이용하는 비파괴 측정기술을 도입하였다.

근적외 분석법이 사용된 것은 미국의 K. Norris(1963)가 곡류나 유량종의 수분 측정을 위해 특별히 설계한 근적외 분석계를 사용하여 700-2400nm 영역에서 투과 스펙트럼을 측정하는 것을 시초로 하여, 근적외선을 이용한 비파괴 측정은 식품이나 농산물을 구성하는 성분들의 관능기인 CH, OH, NH 등이 근적외 영역에서 나타내는 흡수를 이용한 것으로 각종 이화학 성분뿐만 아니라 경도 등의 물리적 특성의 계측에도 사용되고 있으며 곡류(Hwang 등 1994, Amari 등 1991, Kim 등 1996, Kays 등 1996), 육류(Oh 등 1992, Kim 등 1994, Hildrum 등 1995), 청과물(Cho 등 1995, Kawano 등 1991, Ootake 1992, Guthrie 1998, McGlone 등 1997), 등의 농산물뿐만 아니라 식품(Iwamoto 등 1984, Bae 등 1998, Ozaki 등 1992, Cho 등 1991), 토양(Ryu 등 1998, Ben-Dor 등 1995, Kano 등 1985, Morra 1991), 사료(Lee 등 1998, Wilkin 등 1986) 등에도 널리 적용되고 있다.

국내 퇴비 제조 시설은 대부분이 영세한 편이며, 퇴비제조기술은 각 업체마다 상이하며 제조기술이 오랫동안 축적된 일부 업체를 제외하고는 대부분 설비 제작업체의 경험을 바탕으로 퇴비를 제조하고 있는 형편이다.

퇴비 시용시 나타나는 문제점을 해결하기 위해서는 각기 다른 업체에서 제조한 퇴비라도 원료가 동일하면 최종제품의 이화학성이 비슷하도록 생산되어야 하나 현실적으로 사용원료 및 제조공법이 다양하며 일련의 공법에 따른 공산품처럼 생산하기 어려운 점이 많으므로 표준화된 일정한 품질의 퇴비를 생산관리하기에는 실제로 어려움이 적지 않다. 또한 퇴비생산업체가 품목을 등록할 때에 한번만 검사하고 3개월에 1회씩 제품분석을 통한 품질관리를 하도록 되어 있어, 제품 생산 시마다 원료는 물론 그 생산조건이 매번 동일하지 않는 점을 고려한다면 현행의 품질관리의 실효성이 의심스럽다 하겠다.

그러므로 이에 대한 대안으로 생산되는 제품마다 지속적인 분석을 통해 제품을 관리하는 품질 관리 시스템이 필요할 것으로 생각되며 이를 위해 현행의 품질분석방법이 가진 장시간 소요라는 단점을 개선하기 위해 수분 내에 정확한 품질 검사를 할 수 있는 방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 시판되고 있는 퇴비의 제품 현황 및 특징에 대해 조사하여 객관적 품질 판정 인자를 도출하고, 특히 부숙정도 판정에서 보다 객관적이며 새로운 방안을 모색해 보고자한다. 또한 이러한 품질판정인자들을 근적외 분광법의 응용한 비파괴 측정 가능성에 대해 연구하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 필요성 및 목표

1. 연구개발의 필요성

가. 기술적 측면

현대의 농업은 농산물의 양적 생산보다 질적인 생산을 중요시 여기고 있으며 생산된 농산물의 가격 또한 품질에 좌우되고 있어 이러한 것들을 위하여 소비된 노력만큼 그 가격이 반영되고 있다. 소위 말하는 저공해·저농약의 유기 농법을 통해 생산된 고품질 농산물이 고가로 팔리고 있는 실정이어서 재배농가에서는 고품질, 다수확을 얻기 위해 유기질비료(퇴비)의 사용량이 급증하고 있는 실정이다. 그러나 재배농가는 유기질비료(퇴비)가 토양을 비옥하게 한다는 단편적인 지식만을 과신하고 있어 유기질비료(퇴비)로서 가축배설물을 환경처리하기 위하여 간이 처리한 축산부산물 비료들을 과량으로 사용하고 있으며, 이로 인한 미부숙퇴비의 시용, 불량 퇴비의 시용에 따르는 여러 가지 문제점이 대두되고 있는 실정이다. 그러나 현행 비료관리법상으로는 유기질비료(퇴비)의 품질규제는 단지 유기물 함량, 유기물대 질소의 비(炭窒比) 및 유해성분 함량규제 등으로만 규정하고 있어 이러한 기준만으로는 농가에서 요구하는 양질의 유기질비료(퇴비)를 정확히 판정하기는 어려운 실정이다. 또한 실제 유기질비료(퇴비)가 가지고 있는 특성인 부식질의 중요성은 품질기준에 배제되어 있다. 현재 유기질비료(퇴비)의 부숙정도 판별에는 재래의 색깔판정법이나 수세잔사판정법 등이 사용되고 있으나 이러한 방법은 비과학적이고 주관적인 판단에 의존하는 방법이라서 이를 탈피하여 과학적이며 체계적인 판정방법을 시급히 확립해야할 실정이다.

나. 경제·산업적 측면

우리나라의 산업 환경 변화등으로 인하여 환경폐기물들이 점점 늘어나 2001년에는 4천만톤에 이르며 상품으로 생산되는 양은 천만톤에 이를 것으로 예측된다. 그러나 현재 우리나라에서 생산되고 있는 유기질비료(퇴비)의 규제는 앞에서 언급한 바와 같이 단순히 유기물대 질소비(탄질율), 유기물함량만으로 규제하고 있어 양질의 유기질비료(퇴비)를 식별해 내기 힘든 실정이며 미부속퇴비의 유통으로 인해 많은 문제점을 초래하고 있는 실정이다. 그러므로 이러한 유기질비료(퇴비)의 품질 평가 각각의 요인들을 분석하여 표준 평가 기준을 정립함으로써 불량 퇴비의 유통을 막을 수 있을 것이며 한편으로 이러한 품질측정요인들을 비파괴 측정법에 도입하여 유기질비료(퇴비)의 등급판정에 적용한다면 궁극적으로 신속·정확하게 양질의 유기질비료와 그렇지 못한 제품간의 차이를 명확히 구별할 수 있을 것이다.

다. 사회·문화적 측면

현행 농가에서는 단순히 유기질비료(퇴비)라고 하면 모두 작물에 유익한 것으로 생각하여 이들에 대한 명확한 사용기준 없이 과량 시용하고 있는 실정이다. 그러나 이러한 유기질비료(퇴비)는 그 퇴비화 정도 및 양분함량이 시판 제품마다 품질에 차이가 있다. 특히, 퇴비는 퇴비화 정도의 차이 및 중금속들과 더불어 질소, 인산, 가리 등의 요소가 다량으로 함유되어 있는 것은 시판되는 상품에 각기 품질 보증성분으로 나타나지 않으므로 인하여 과량 시용시 토양오염은 물론 수질오염 나아가서는 경제생산물(Economic Yield)의 품질에도 지대한 영향을 미쳐 사회적으로는 국민건강을 해치는 결과를 가져올 것이며 또한 토양 및 수질오염으로 인한 쾌적한 생활환경을 해치므로 건전한 문화생활에 지장을 초래할 것이다.

이러한 유기질비료(퇴비)에서 양질의 제품과 그렇지 못한 제품을 쉽게 구별할 수 없어 제조회사 및 농가에서 양질의 유기질비료(퇴비)에 대한 혼란을 일으키고 있는데 이러한 제품의 평가기준이 명확히 설정된다면 이러한 혼란은 해소될 수 있을 것이다. 또한 제품 평가 기준의 확립은 양질의 유기질비료(퇴비)를 생산, 출하할 수 있어 제조회사의 고부가가치 상품 개발에도 일조를 할 수 있을 것으로 생각된다.

이와 같은 유통기술의 확립은 양질의 비료 생산 및 사용을 촉진시켜 환경친화형 농업을 추구하게 될 것이며, 이로 인한 고 품질의 식량 생산은 국민들의 건전한 건강을 유지하게 되고 퇴비사용시에도 양분함량에 기준하는 사용을 통해 정밀농업에 기여하게 되어 이로 인한 환경부하의 경감을 통해 환경오염을 줄일 수 있을 것이며 결론적으로 쾌적한 생활환경을 창출케 하여 건전한 사회·문화생활 유지에 그 기여도가 클 것으로 사료된다.

2. 연구개발 목표

유기질비료(퇴비)의 품질판정의 여러 가지 요인을 분석하여 품질판정기준을 정립하고 제조회장과 유통검사기관에서 이를 비파괴 측정법에 도입하여 신속하고 정확하게 품질을 객관적으로 평가할 수 있는 방법을 개발하며 부식질 내부인자에 근거한 유기질비료(퇴비)의 품질 표준 기준을 만들어 품질보증을 위한 품질 판정 기술을 체계화하고자 한다.

그리고 이러한 기준의 확립을 위한 비파괴 품질측정 기술을 개발하여 보다 신속 정확하며 기존의 화학분석법에 비해 저렴하고 간편하게 품질을 측정할 수 있게 하여 빠른 시일 내에 우리나라에서 생산되는 모든 부산물비료의 품질보증표를 부착함으로써 농민들의 올바른 시비량을 사용하도록 하는 영농기술에 파급효과를 최대한으로 확보하고자 한다.

또한 유기질 비료 제조회사에서 생산된 고품질 비료는 고가로 판매할 수 있어 고부가가치를 올릴 수 있을 것이며, 농가에서는 양질의 퇴비제품을 식별하여 구입할 수 있게 함으로서 고품질 농산물의 생산을 통한 소득증대에 기여할 수 있을 것이다.

제 2 장

시판 유기질비료(퇴비)의 품질 현황

여 백

제 2 장 시판 유기질비료(퇴비)의 품질 현황

제 1 절 서 설

우리나라의 유기성 폐기물은 2001년에는 3억 톤 이상 발생될 것이며, 그 중 농업 부산물의 양은 약 900만 톤 이상에 이를 것으로 추산되어 이러한 폐기물들이 농업환경 중에 대규모로 축적되어 문제시 될 것으로 보인다. 또한 음식물 쓰레기 발생량은 인구증가와 생활 수준의 향상으로 매년 증가 추세를 보였으나, 92년 이후 점차 감소 추세(남 등, 1997)를 보이고 있다고 하나 환경부 통계에 의하면 전체 생활폐기물 중 31.5%에 달하며 1일 발생량은 15,049톤에 이르고 있는 실정이다.(환경부, 1996) 이러한 폐기물들은 매립하거나 소각하여 폐기하는 것보다 재활용 가능한 원료들은 선별하여 퇴비화(Composting)하는 것이 비용 면에서 더 저렴하고, 생산물을 재활용할 수 있고, 아울러 환경오염문제를 줄일 수 있는 장점 때문에 자원화하려는 노력을 하고 있다.

현행 우리나라의 농업 여건상 퇴비를 농가에서 직접 생산해서 사용하고 있는 농가는 거의 없는 실정이며 일부 유기농산물을 생산하는 지역에서 국한되어 생산 사용되고 있는 실정이며 대부분의 농가는 퇴비 제조 업체에서 생산 판매되는 것을 구입하여 사용하고 있는 실정이어서 퇴비 생산업체는 더 늘어날 것으로 생각되어 각 업체에서 생산된 퇴비가 앞으로 우리나라의 토양환경 개선 및 비옥도 결정에 중요한 역할을 할 것이므로 이에 대한 명확한 품질관리가 필수적이라 하겠다. 이에 본 연구에서는 현재 시판되고 있는 퇴비를 중심으로 이화학적 특성을 살펴봄으로서 시판 퇴비의 품질 현황을 살펴보고 퇴비의 품질 평가 요인들을 새롭게 도출해 보고자 한다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 공시재료

공시재료는 전국적으로 퇴비 제조 공장 및 판매처에서 시판되고 있는 제품 및 퇴비제조 공정단계별로 채취한 시료를 본 연구의 실험재료(190점)로 사용하였다. 각 시료는 채취 당시 그대로의 수분함량을 생시료 수분으로 하고 이것을 다시 열풍건조기로 60℃에서 24시간 건조한 것을 건조시료로 하였으며, 각 시료는 저온(0℃)에서 보관하여 시료의 변화를 최소화하면서 시험에 사용하였다.

2. 이화학성 분석

퇴비의 외적 품질판정 인자 및 이·화학성분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 고시한 비료의 품질검사 방법 및 시료채취 기준에 준하여 실험을 수행하였다.

수분함량은 가열 감량법 및 적외선수분측정기(Denver instrument, IR-200)를 이용해 측정하였으며, 입도는 건조시료가 2mm 표준체를 통과한 백분율로 환산하여 측정하였다. 부숙된 퇴비의 착색도는 색차계(Minolta, CR-310)로 L(명암), a(붉은색), b(노란색) 값을 측정하여 나타내었다.

전질소함량은 auto-Kjeldahl 장치(Büchi, 323)에 의해 Kjeldahl법으로 수행하였다. 유기물 함량은 회화법에 의해 600℃에서 3시간 회화시켜서 측정하였다. pH는 시료에 증류수를 5배 첨가하여 30분간 진탕한 후 여과하여 pH-meter (Orion, 410A)로 측정하였다.

양이온(K_2O , CaO , MgO) 및 염분($NaCl$) 함량은 $H_2SO_4-H_2O_2$ 로 시료를 분해한 후 그 액을 원자흡광광도법(Shimadzu, AA6601F)에 준하여 실험하였다. 총인 산함량은 바나드몰리브덴산암모늄법에 준하여 황색 발색시킨 후 비색계(Hitachi, U2001)로 측정하였다.

염류농도(EC)는 퇴비시료에 증류수를 5배 첨가하여 30분간 진탕한 후 여과하여 그 여액을 EC-meter(Mettler, MC-226)로 측정하였다.

중금속 함량(As, Pb, Cu, Hg, Cr, 및 Cd)은 ICP법으로 정량 하였다.

3. 퇴비의 생물 검정

퇴비에 증류수를 10배 첨가하여 25℃에서 4시간 진탕(130rpm)한 후 여과한 그 여액을 종자발아 시험에 사용하였다. 한편 페트리 디쉬 위에 여과지를 깔고 상추(*Lactuca Sativa*)종자를 뿌린 후 미리 조제한 퇴비의 물 추출액을 10ml 분주하고 25℃의 항온기에서 72시간동안 발아시험을 시행하였다. 증류수로 처리한 대조구의 발아율에 대한 처리구의 종자발아율로 나타내었다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 시판 퇴비의 제조원료 조사

퇴비의 품질평가를 위하여 현재 각 퇴비 판매 대리점 및 퇴비제조공장에서 190점을 구입하여 이들의 성상 및 제조원료를 조사한 결과 주원료를 기준으로 할 때 우분, 돈분, 계분, 기타비료로 Table 1과 같이 분류할 수 있었다.

Table 1. The classification of compost by their sources

Excrement	Main material
Cow	Cow manure, Saw dust, Rice bark, Peat
	Cow manure, Saw dust, Zeolite
	Cow manure, Saw dust, Zeolite,
Pig	Pig manure, Saw dust, Soybean bark, microbes
	Pig manure, Saw dust, Zeolite
	Pig manure, Saw dust, Wood bark
	Pig manure, Saw dust, Bean bark, Microbial
	Pig manure, Saw dust, Animal waste
	Pig manure, Saw dust, soybean bark
Chicken	Chicken manure, Saw dust
	Chicken manure, Saw dust, Oilseed bark, Zeolite
	Chicken manure, Saw dust, Peat moss, Animal waste
	Chicken manure, Saw dust, Microbial
	Chicken manure, Saw dust, Zeolite
Others	Animal waste, Blood, Saw dust
	Animal waste Saw dust, Peat
	Plant compost, Sea food waste, Saw dust, microbes
	Food waste, Food sludge, Saw dust, Plant compost
	Food waste, Saw dust, Peat

퇴비 제조원료는 가축분, 도축폐기물을 주원료로 하여 톱밥, 켓묵, 대두박 원두박, 과당박, 제오라이트 등이 다양한 비율로 첨가되어 있었으며 톱밥은 조사한 모든 제품에 함유되어 있었다.

Table 2. The classification of compost by main source

	Main source of excrement					Total
	Chicken	Pig	Cow	Chicken+pig	Others	
No. of Compost	50	68	9	31	32	190

본 연구에 사용되어진 퇴비 190점을 주원료 별로 분류한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 계분을 주원료로 하는 퇴비는 50점, 돈분 68점, 우분 9점, 계분+돈분 31점, 기타 32점으로 나타났으며, 축분은 주로 계분 및 돈분이 대부분이었다. 기타원료로는 도축폐기물 및 식품공장에서 생성되는 부산물 또는 어류가공 부산물, 해초박 등으로 퇴비 제조시 다양한 원료를 사용하고 있는 것으로 조사되었다. 특히 톱밥은 유기물의 공급 및 수분 함량을 조절할 목적으로 사용되고 있으며 모든 시판 퇴비에서 톱밥이 사용되고 있는 것으로 조사되었다.

2. 퇴비의 외관 품질현황

가. 수분함량

퇴비시료의 수분함량은 Fig 4에 나타내었다. 현재 시판되고 있는 퇴비의 수분함량은 평균 51%를 나타내었으며 Fig 1에서 보듯이 제품에 따라 상당히 다양한 변이 폭을 가지는 것으로 조사되었다.

Poincelot(1975)는 퇴비의 수분함량은 부숙화 속도를 좌우하는 요인으로 부숙화 초기에 적합한 수분함량은 50-60%이며 수분함량이 40%미만일 경우 호기적인 분해가 이루어지나 70%이상이 되면 부숙속도가 지연되며 혐기성 미생물의 활성이 증가하여 미숙퇴비 생산 및 악취 발생의 원인이 된다고 하였다.

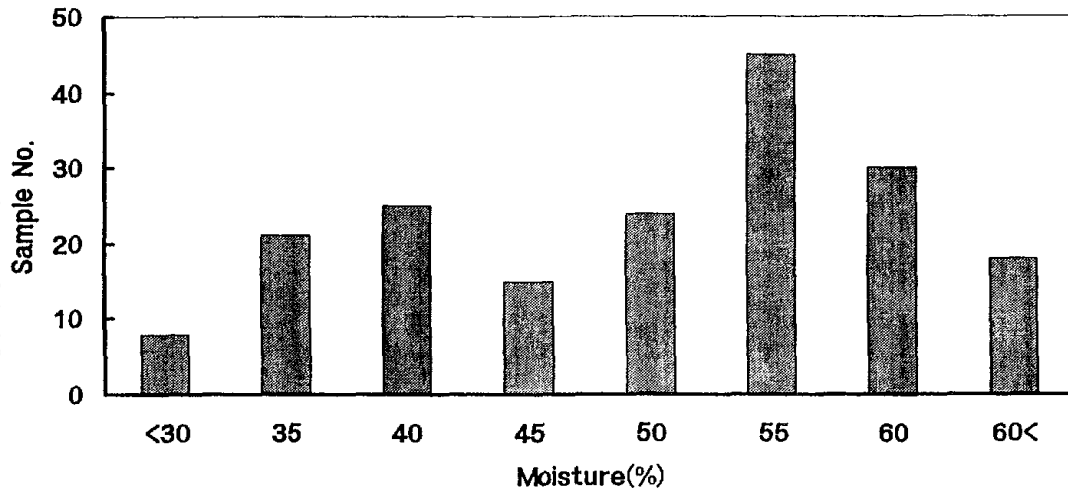


Fig. 1. The moisture content in commercial compost

장(1995)의 연구에 의하면 퇴비화가 어느 정도 진행된 후 부숙 마지막 단계의 수분함량은 50% 정도의 수분함량이 유지되어야 한다고 보고하고 있다.

따라서 부숙이 어느 정도 진행되어 완숙된 퇴비는 약 50% 이하의 수분함량을 가지며 현재의 품질기준도 이 기준을 따르고 있으나 현행 퇴비 생산 단체에서는 이러한 기준에 부합하지 않는 퇴비를 많이 생산하고 있음이 본 연구에서 조사되어 졌다.

수분함량에 대한 기준이 엄격한 독일의 경우 생퇴비와 완숙퇴비의 품질기준에 수분함량을 활용하고 있는데 생퇴비는 포장되지 않은 상태에서 45%이하 완숙퇴비는 포장되지 않은 상태에서 45%, 포장된 상태에서는 35%이하로 규정하고 있다. (정 1998)

본 연구에서 조사된 시판퇴비의 수분함량은 그 편차가 매우 크고 이러한 수분함량의 차이는 퇴비의 건물중량에 차이를 가져옴으로서 실제 퇴비 사용량의 기준 인자로 작용할 수 있을 것이므로 시판퇴비에는 반드시 수분함량을 표시해 주어야 할 것으로 생각된다.

나. 입도(분말도)

퇴비의 입도 크기는 이것을 토양 중에 시용 할 때 토양의 물리성과 투수성에 영향을 미칠 수 있는 인자로서 2mm체 통과율을 조사한 결과 평균 85%의 입도분포를 나타내었으며, Fig 2에 나타난 바와 같이 다양한 분포를 가지는 것으로 조사되었다.

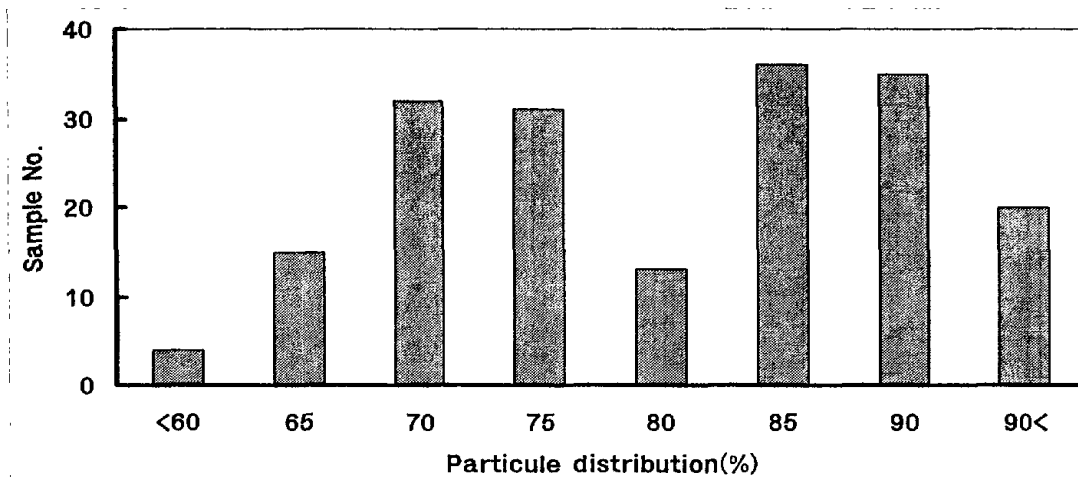


Fig. 2. The particle distribution of commercial composts passed through 2mm sieve

퇴비의 입도분포는 부숙이 진행될수록 그 입자가 작아지며, 퇴비화 초기에 사용하는 원료의 입도분포에 따라 달라질 수 있는 변이는 클 것이며, 퇴비가 토양 중에 시용되었을 때에 그 입도분포가 토양물리성에 미치는 영향이 클 것으로 사료되어 본 연구에서 조사된 결과에 의해 시판퇴비의 품질을 평가하면 2mm체 통과율이 70% 이하인 것은 하품으로, 70~85%인 것은 중품으로, 85%이상이면 상품으로 그 품질을 평가할 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 퇴비의 제조시 사용되는 재료의 입자 크기와 각 퇴비 제조 업체마다 사용하는 원료가 다르며 또한 제품 생산

공정이 제품마다 동일하지 않으므로 일정한 기준을 도출해 내기는 어려운 점이 있으며, 토양에 퇴비를 시용할 때 입도의 차이에 따라 토양의 물리성 및 투수성 등에 각기 다른 영향을 미칠 것으로 생각되며 반드시 입도가 작다고 해서 상품이라고 일률적으로 단정짓기는 어려울 것으로 생각되며 퇴비 입도만으로 품질을 평가하기는 어려울 것으로 판단된다.

다. 색도

퇴비의 색도 측정 결과 L값(명암)은 7.20~56.21, a(적색)값은 0.97~6.41, b(황색)값은 1.68~18.29로서 다양한 경향을 나타내었고 전체적으로 일정한 경향은 없었으며 각 시료마다 고유의 다양한 색을 띄고 있는 것으로 관찰되었다.

퇴비의 부숙정도를 색깔의 변화로서 판정하고자 하는 연구는 여러 연구자들에 의해 보고된 바 있다. (Sugahara 등 1979, Sugahara 등 1984) 그러나 이는 각 퇴비마다 제조원료 및 배합 조성이 다른 경우 퇴비가 가지는 색깔이 달라질 수 있으므로 일률적으로 적용하기는 힘들 것으로 판단된다. 이는 현행 퇴비화 공정에서 퇴비화 원료가 상이하며 그 배합비율도 달라 최종적으로 부숙이 되었을 경우도 퇴비가 가지는 색깔에 차이가 있기 때문일 것이다. 이와 같이 다양한 요인에 의해 제품의 색도는 달라질 수 있을 것이므로 색도를 이용해 퇴비의 품질을 평가하기에는 적지 않은 어려움이 있을 것이며 품질 평가 항목으로 사용하기는 적절하지 않을 것으로 판단된다.

3. 퇴비의 이화학적 품질 현황

가. 전질소함량

전질소 함량을 Auto-Kjeldahl법으로 측정한 결과를 Fig 3에 나타내었다.

퇴비는 0.41~3.01%의 변이폭을 가지고, 평균 1.74%의 함량을 가지고 있었으며 Fig 9에 나타난 바와 같이 퇴비내에는 질소함량이 다양하며 비교적 높은 함량을 가지고 있는 것으로 조사되었다.

작물 재배를 위해 시비시 기비로 사용하는 퇴비의 질소수준을 충분히 고려하고 퇴비에서 모자라는 성분량을 시비하여야만 토양양분 집적해소 및 현대농업이 추구하는 정밀농업을 실현할 수 있을 것으로 생각되며 이를 위해 퇴비제조업체에서 생산된 퇴비를 상품으로 출시할 때에는 그 성분분석표에 반드시 전질소 함량을 표시하여야 할 것으로 생각된다.

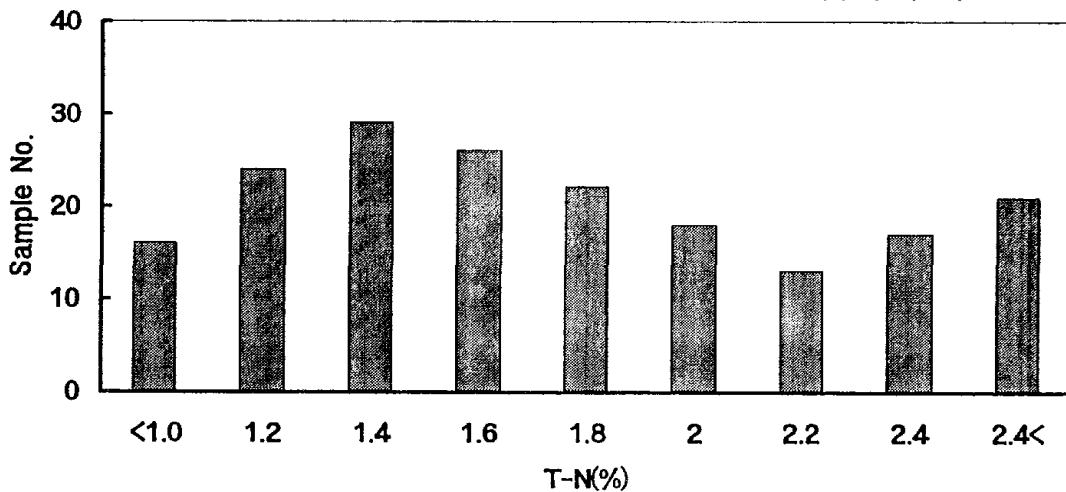


Fig. 3. The nitrogen content in commercial composts

또한 퇴비를 사용하는 것은 질소 등과 같은 작물의 양분을 공급하는 것만이 그 목적이 아니라 토양 중에 유기물(부식물질)을 공급하는 것이 더 중요하므로 비료의 양적인 가치보다는 질적인 가치에 중심을 두어 퇴비 사용 목적에 맞게 사용되어야 할 것으로 판단된다.

나. 유기물함량

시판퇴비의 유기물 함량은 평균 56.3%를 나타내었으며 Fig 4에 나타낸 바와 같이 최소치와 최대치의 함량은 상당한 차이를 보여 주었다. 퇴비의 품질을 평가할 수 있는 중요 인자로 사용될 수 있는 유기물 함량이 이와 같이 다양하게 나타나는 것은 시판되고 있는 퇴비의 품질이 제품에 따라 상당한 차이가 있음을 뜻하므로 시판퇴비를 등급화(고품질, 저품질 등)하여 상품화하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

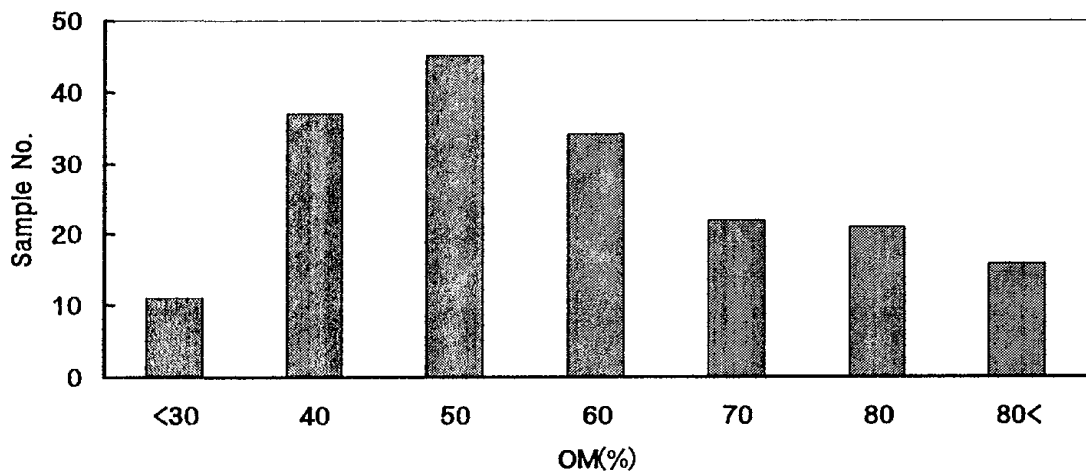


Fig. 4. The organic matter content in commercial composts

그러나 단순히 유기물함량만을 기준으로 삼는다면 부숙이 진행될수록 유기물함량이 전반적으로 낮아지므로 단순히 유기물 함량만을 기준으로 삼는 것은 문제점이 있을 것으로 생각된다.

또한 시판퇴비 중 일부는 유기물 함량이 높고 탄질비(C/N율)가 상당히 큰 것으로 보아 미숙퇴비일 가능성이 큰 것으로 생각되었으며, 퇴비 제조 과정에서 탄질비의 조절이 미흡했던 것으로 추정되어 제조공정에서 과학적인 관리가 결여되었던 것으로 생각되었다. 또한 이러한 곳에서 제조된 퇴비는 탄질비가 커서 토양에 시용되었을 경우 악영향을 초래할 수도 있을 것으로 사료되어 상품으로 출고시 성분분석을 하여 그 함량을 나타내어야 할 것으로 생각된다.

토양환경에서는 탄질비가 30이상일 경우 질소의 고정화가 유기물의 무기화보다 커지며 15이하의 경우 무기화가 고정화보다 커진다고 알려져 있으므로 30이하의 퇴비를 선별적으로 사용한다면 퇴비시용에 따른 문제를 발생시키지 않을 것이라 생각된다.

다. pH

시판퇴비의 pH는 평균 7.6을 나타내었으며 시료의 대부분의 퇴비가 pH 7.0이상을 나타내었으나, pH 6이하 및 pH 9이상의 시료도 적지 않음을 본 연구에서 조사되었다. (Fig 5)

일반적으로 퇴비의 원료는 부숙 초기 단계에서는 유기산의 방출에 의해 pH가 감소하는 경향을 나타내지만, 호기성 조건이 안정화되면 미생물의 생육이 왕성해 저서 유기태질소의 암모니아화가 촉진되어 pH가 상승한다. 그러나 부숙 후기에는 NO_3^- -N의 증가와 더불어 pH가 중성 부근으로 안정화된다. (장 1995, 손 등 1996)

또한 일반적으로 부숙화에 적합한 pH는 6.5 ~ 8.0 범위인 것으로

보고되어 있다. (정 1995)

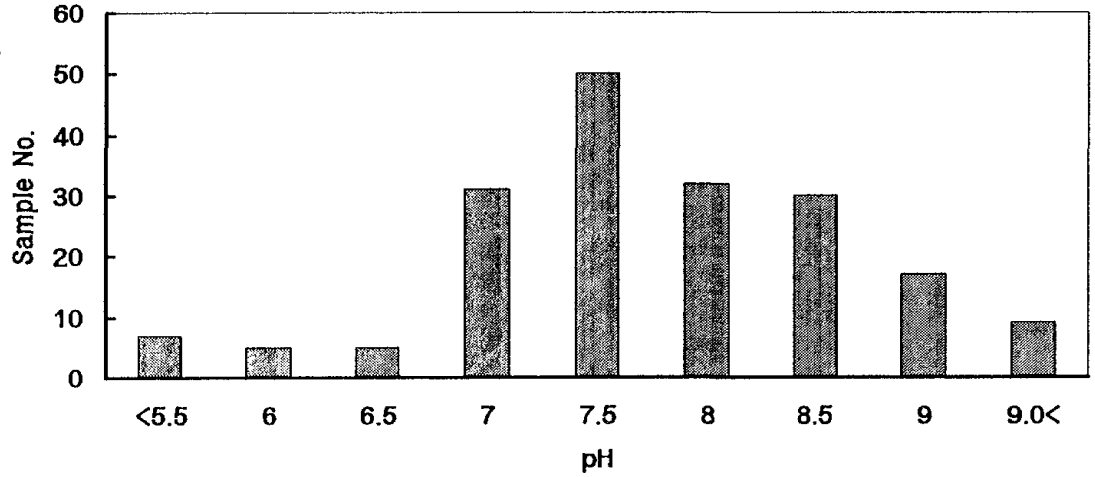


Fig. 5. The pH range of commercial composts

본 연구에서 조사된 시판퇴비 중 일부는 pH 9 이상인 것도 있어 이러한 퇴비에서는 질소의 휘산이 클 뿐만 아니라 퇴비의 품질도 불량할 것이므로 이러한 제품을 시설재배지 등에 사용하면 가스장해 등으로 작물생육에 악영향을 미치게 될 것이다. 따라서 pH 범위를 6.5 - 8.5로 설정하여 품질 규격에 도입하여야 할 것으로 생각된다.

이는 퇴비의 pH가 퇴비의 부숙 정도를 알 수 있는 인자의 하나로도 활용이 가능할 것으로 판단이 되기 때문이다. 그러나 현재 시판퇴비의 제조 공정에서 pH 조절 목적으로 다량의 석회가 퇴비 부숙 과정 중에 첨가되고 있어 pH 하나만으로 부숙정도를 판단하는 지표로 활용하기는 어려울 것으로 생각되므로 여러 항목과 종합적으로 고찰하는데 필요한 요인으로 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

라. P₂O₅ 함량

시판퇴비의 인산함량을 분석할 결과는 Fig 6에 나타내었다. Fig 9에서 보듯이 대부분의 시판퇴비에서 인산함량이 1%이상을 함유하고 있는 것으로 조사되었다.

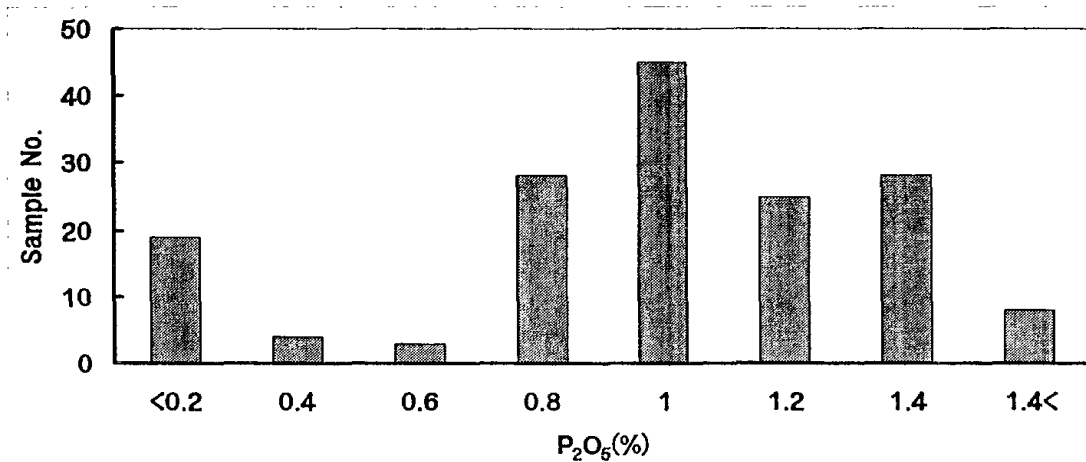


Fig. 6. The P₂O₅ content of commercial composts

현행 시판되고 있는 퇴비에는 다량의 인산을 함유하고 있으므로 인산함량을 고려치 않고 퇴비를 시용할 경우에는 다량의 인산이 토양 중에 축적되어 작물 생육에 악영향을 나타낼 가능성이 있을 것으로 사료된다.

최근 가축분 퇴비의 경우 질소함량 보다 인산함량이 상당수준 높으므로 축분 퇴비의 과다 사용은 토양 중 인산 집적을 유발할 수 있어 시비 기준을 질소함량에서 인산함량을 기준으로 바꾸어야 한다는 보고(윤 등 1997, 권 등 1998, 이 등 1999)도 적지 않다. 따라서 현대 농업이 추구하고자 하는 정밀농업의 구현을 위해서는 인산 함량을 시판퇴비에 표시해 주어야 할 것으로 판단된다.

마. EC

시판퇴비의 EC를 측정한 결과는 Fig 7과 같이 1.41~13.76dS/m로 상당히 폭넓게 나타났다.

일반적으로 퇴비화 과정 중에 유기태의 물질들이 무기화 되어 유기물로 부터 유리하여 점점 증가하는 것으로 알려져 있다. EC는 수용액중 전해질 이온의 농도를 측정하는 전기화학적인 척도로서 일반 경작지의 EC가 평균 적으로 약 1.0dS/m의 값을 가지는데 본 연구에서 조사된 시판퇴비들은 전 반적으로 상당히 높은 EC 값을 나타내었다.

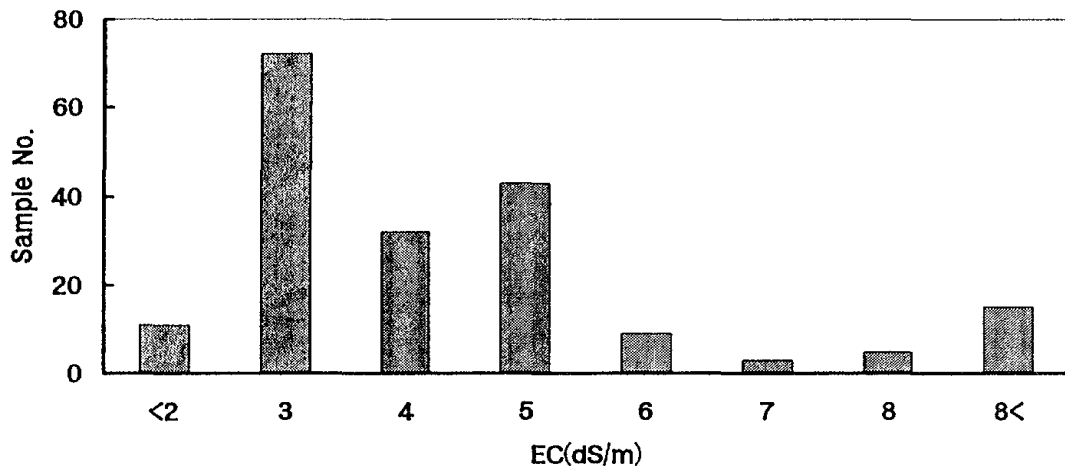


Fig. 7. The EC of commercial composts

김 등(1991)은 가축분뇨를 이용한 옥수수 재배시험에서 가축분(돈분) 또는 가축분퇴비 2,500kg/10a 수준까지 처리했을 경우 작물수량은 증가되었으나 토양중의 염류함량이 현저히 증가되어 문제가 있음을 보고한 바가 있다.

또한 이 등(1996)은 배추에서, 민 등(1995)은 가축분 퇴비 1.2ton/10a
사용시 무처리에 비해 인산은 1.9배 가리는 4배가 증가되는 것으로 평가하
고 적정량이라도 퇴비를 장기 사용할 때는 토양 염류의 집적에 유의할 필
요가 있음을 지적하였다. 또한 퇴비의 전기전도도(EC)는 사용량 결정에
있어서 주요한 요인이 되기 때문에 품질관리의 주요항목으로 운영되어야
할 것으로 판단된다.(Guidi *et al.*, 1982; Chanyasak *et al.*, 1982)

본 연구에서 조사한 퇴비 중에 EC가 10dS/m이상의 제품들도 있어 이러한
퇴비를 토양에 다량 사용하면 염류집적은 물론 이에 따른 발아 및 생육장
애를 초래할 가능성이 있을 것으로 판단되었다. 그러므로 EC는 퇴비의 시
용량 결정에 중요한 요인이 되므로 품질 표시 기준에 명시하도록 규정되어
야 할 것으로 생각된다.

바. 양이온(K, Ca, Mg, NaCl) 함량

시판퇴비에 함유된 각 양이온의 함량을 측정한 결과는 Fig 8에 나타내었으며 양이온 함량의 평균은 K₂O는 평균 0.75%, CaO는 0.35%, MgO는 0.59%, NaCl은 0.83%를 나타냈다.

퇴비에 따라서는 수십 배의 양이온 함량차이를 나타내어 퇴비를 토양에 사용할 경우 이러한 차이를 고려하여 화학비료 사용량을 결정하여야 적정시비를 구현할 수 있을 것으로 생각되었으며 이를 위해 퇴비내의 양이온들의 함량을 나타내 줄 필요성이 있을 것으로 생각된다. 특히 칼슘함량에서는 10%이상 함유한 퇴비가 50여점 정도 관찰되었는데 이는 퇴비 제조시 상당량의 석회를 첨가되었으며, 사용된 석회가 제품 중에 골고루 섞여지지 않고 뭉쳐져서 나타나는 것으로 생각된다.

이와 같이 시판퇴비에는 양이온 함량이 상당량 함유되어 있으며 적정시비를 위해서는 이러한 양분함량의 평가가 중요할 뿐만 아니라 특히 퇴비제조시 사용되는 다량의 석회는 암모니아 질소의 휘산을 촉진시키는 결과도 가져올 수 있으므로 퇴비 상품에는 그 성분표가 명시되어야 할 것으로 생각된다. 또한 이를 위해서는 기존의 이화학 분석법으로는 다양한 퇴비를 신속 정확하게 분석하기가 거의 불가능하므로 실제로 새로운 신속 정확한 정량방법을 연구 개발할 필요가 있을 것으로 판단된다.

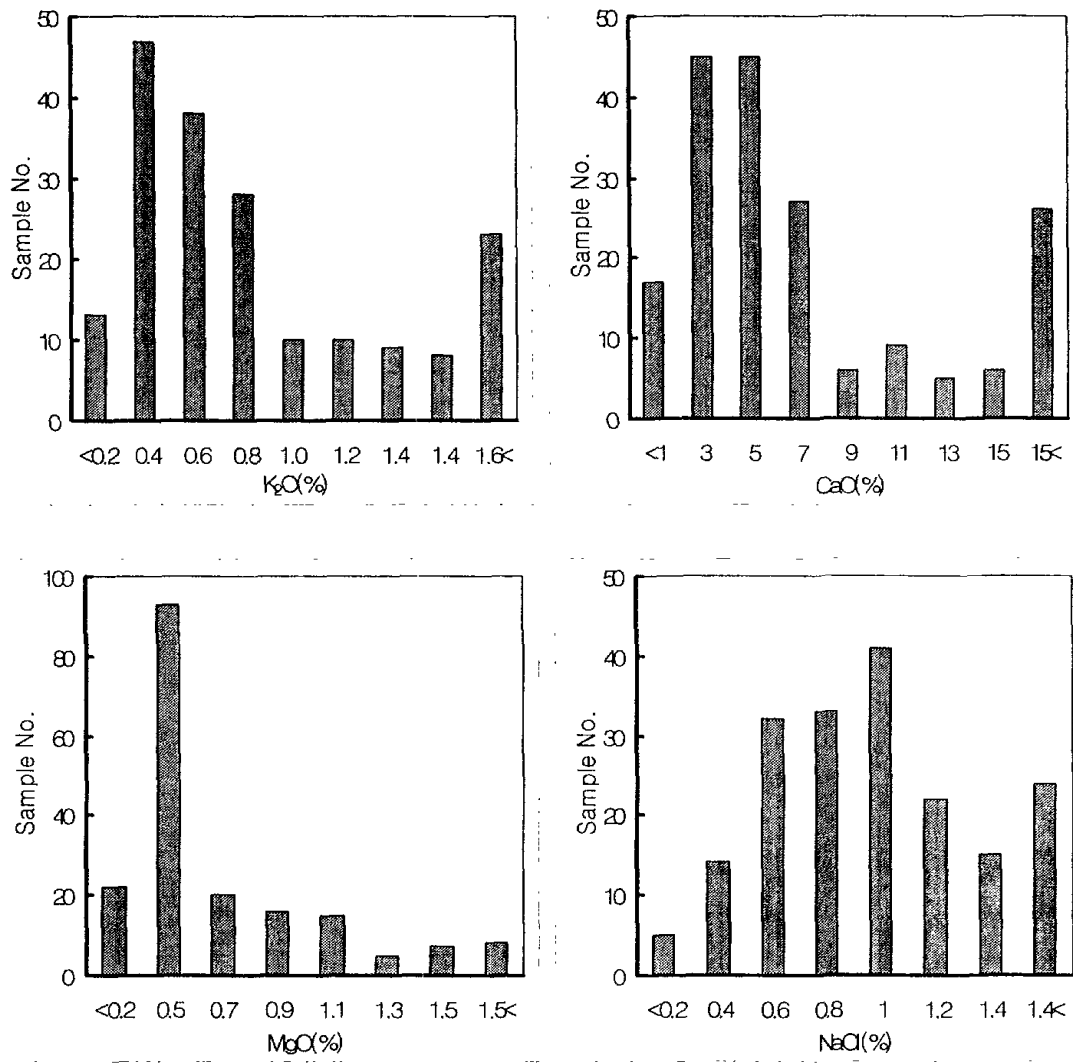


Fig. 8. The cations and NaCl content of commercial composts

염분(NaCl)의 농촌진흥청 농업과학기술원을 중심으로 시행한 농업분야의 음식물 쓰레기 퇴비화 연구에서 염분에 따른 문제점을 최소화하기 위해 산연공동연구를 수행한 결과를 바탕으로 그 함량을 현행 퇴비 품질 기준에서 1%이하로 규정하고 있다.(정, 1998)

그러나 본 연구에서 조사된 시판퇴비에는 기준치인 1%이상의 불량퇴비도 61점이 조사되었다. 이는 퇴비 제조시 염분함량이 높은 음식 잔재물이 과도하게 사용되었기 때문인 것으로 생각된다. 우리나라의 음식물 쓰레기의 발생량은 인구증가와 생활수준의 향상으로 매년 증가추세를 보이고 있으며 환경부 통계에 의하면 1일 발생량은 15,049톤에 이르고 있다.(환경부 1996)

음식물 쓰레기를 퇴비 제조에 이용할 경우 가장 우선적으로 검토되어야 할 사항이 염분함량이라고 할 수 있는데 우리 나라는 전통적으로 장류와 절임 음식을 선호하는 식습관으로 인해 음식물쓰레기에 현저히 높은 염분 함량을 나타내고 있다.

김(1997)의 조사에 의하면 100여 곳의 수원지역 요식 업소에서 배출되는 음식물 쓰레기를 대상으로 염분(NaCl) 함량을 분석한 결과에 따르면 평균 약 6%였으며, 장 등(1996)은 음식물 퇴비중 80% 이상의 Na가 수용성으로서 퇴비의 토양시용시 즉시 토양과 식물에 악영향을 초래할 수 있는 것으로 보고한바 있다.

토양내의 과량의 염분이 축적될 경우 작물은 삼투현상에 의해 수분의 흡수가 방해되고 Na^+ 및 Cl^- 이온의 직접적인 독성뿐만 아니라 길항작용에 의한 식물양분의 불균형을 초래하여 생장이 지연되거나 고사되며 토양내 Na^+ 이온에 의한 토양입자의 분산효과로 토양물리성의 악화되어 토양내 수분의 이동과 통기성을 저해함으로써 작물의 뿌리신장과 유식물 생장에 지장을 초래한다.(Bernstein 1975, Greenway와 Munns 1980, Shannon 1997)

이와 같이 고농도의 염분을 포함하고 있는 원료를 이용한 퇴비제조 및 염분함량이 높은 퇴비의 시판은 토양과 작물에 대한 해작용이 우려되므로 염분함량도 퇴비품질을 평가하는 기준으로 사용되어야 할 것으로 판단된다.

사. 발아율 검정

시판퇴비의 물 추출물을 이용하여 상추종자의 발아율을 조사한 결과는 Fig 9에 나타내었다.

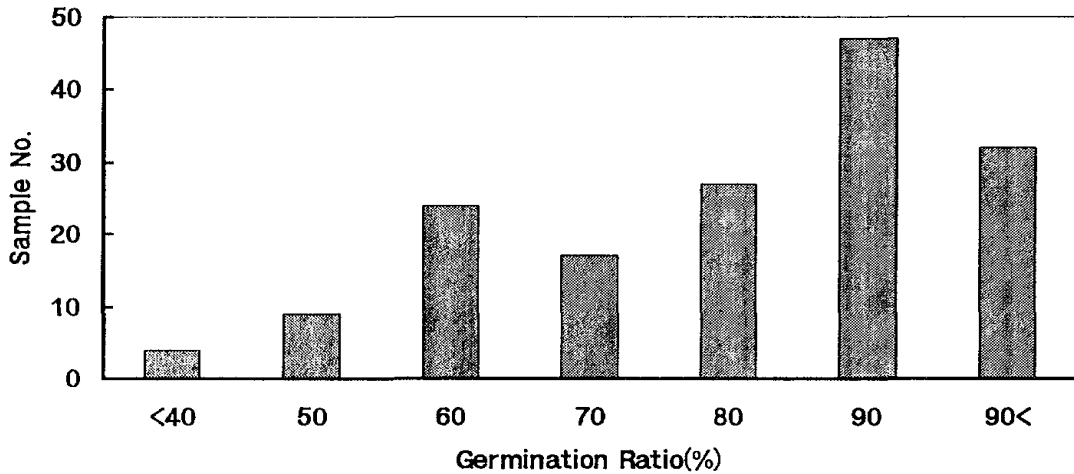


Fig. 9. The germination ratio in the water extracting solution of commercial composts

종자발아율 검정법은 퇴비의 부숙정도 및 안전성을 판단하는 지표로서 많이 사용되고 있다. 본 연구에서 사용한 시판퇴비는 대부분이 80%이상의 발아율을 나타내었으나 발아율이 50%이하의 낮은 시판퇴비도 13점이나 있었다.

많은 퇴비가 종자발아용 상토나 시설하우스에 사용되기 때문에 종자 발아율이 퇴비의 부숙정도를 가늠하는 간접적인 지표가 될 수 있는 데 조사된 시판퇴비 중 일부는 발아율이 낮게 조사되어 이러한 퇴비를 농가에서 사용시 작물에 많은 해를 끼칠 것으로 판단되었다.

아. 중금속 함량

시판퇴비의 중금속 함량을 측정한 결과는 Fig 13과 같다.

Cu 함량은 7 ~ 242mg/kg 분포를 나타내었으며 평균 70.7mg/kg로 조사되었다. Cu의 경우 공정규격 상에 500mg/kg이하로 규정되어 있어 이를 초과되는 시료는 관찰되지 않았으나 일부 퇴비시료에서 200mg/kg이상의 높은 Cu 함량이 나타났다. 이는 돼지사료에 사용되고 있는 생육촉진제에 포함된 Cu가 반영된 결과로 추측되어 진다.

Cr 함량은 1 ~ 701mg/kg 분포를 나타내었으며 평균 35.32mg/kg의 값을 나타내었다. Cr은 공정 규격상에 300mg/kg이하로 규정되어 있는데 일부 시료는 그 기준치를 초과하였으며 700mg/kg이나되는 고 농도의 중금속 함량을 보이는 시료도 조사되었다. 공정규격상의 기준을 초과하는 퇴비가 3점 조사되었는데 이러한 퇴비는 슬러지를 사용한 퇴비일 것으로 추측되었으며, 이러한 퇴비를 사용하면 작물의 생육에 막대한 지장을 초래함은 물론 토양도 오염될 수 있을 것으로 생각된다.

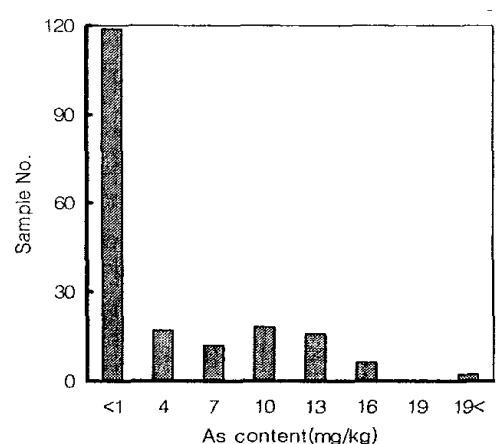
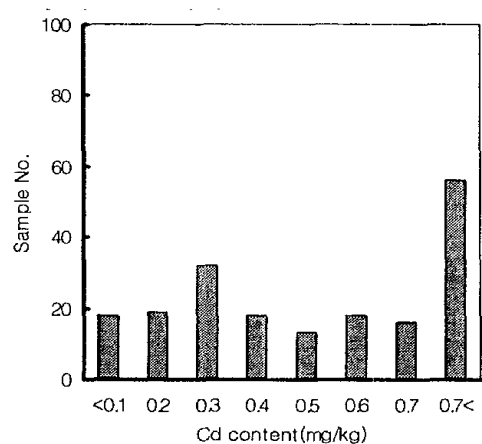
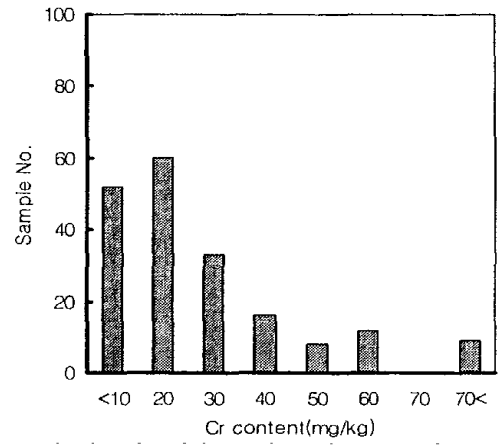
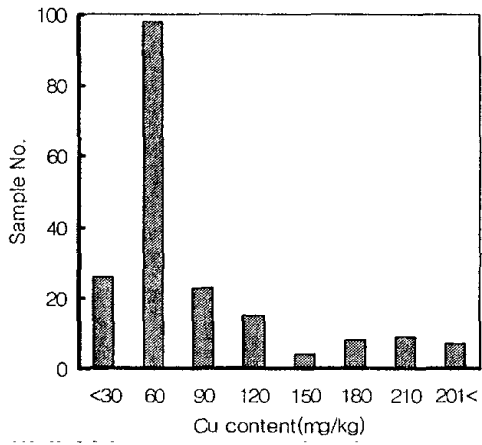
Cd 함량은 0.0 ~ 1.9mg/kg의 분포를 나타내었으며 평균 0.51mg/kg의 농도를 나타내었다. Cd의 경우 공정규격은 5mg/kg이하이며 규정치에 초과하는 퇴비는 관찰되지 않았으나 2mg/kg 정도로 약간 높은 농도를 나타내는 것도 관찰되어 품질관리에 더욱 노력해야 할 것으로 생각된다.

As함량은 0.0 ~ 28.2mg/kg 범위를 나타내었으며 평균 3.1mg/kg의 농도를 나타내었다. 시판 퇴비에서 비소의 함량은 그리 높지 않았으나 일부 시판퇴비에서 공정규격상의 규정치인 50mg/kg의 절반 이상을 초과하는 제품도 관찰되어 품질 관리에 주의하여야 할 것으로 판단된다

Pb 함량은 0 ~ 139mg/kg 분포를 나타내었으며 평균 23.8mg/kg으로 조사되었으며 일부 퇴비는 140mg/kg 이었다. 이는 공정규격 상의 규정농도인 150mg/kg에 거의 육박하는 수치를 나타내어 Pb에 대한 제품 관리가 필요 할 것으로 판단되었다.

한편 본 연구 재료로 사용된 시판 퇴비에서 Hg은 검출되지 않아 Hg에 의한 퇴비시료의 오염은 없는 것으로 판단되었다.

종합적으로 본 연구에서 사용한 시판퇴비에서는 퇴비 공정 규격상의 중금속 농도를 초과하는 시료는 Cr의 함량이 초과하는 3점만이 관찰되어 이러한 제품은 토양 중 시용시 문제를 일으킬 수 있을 것으로 사료된다.



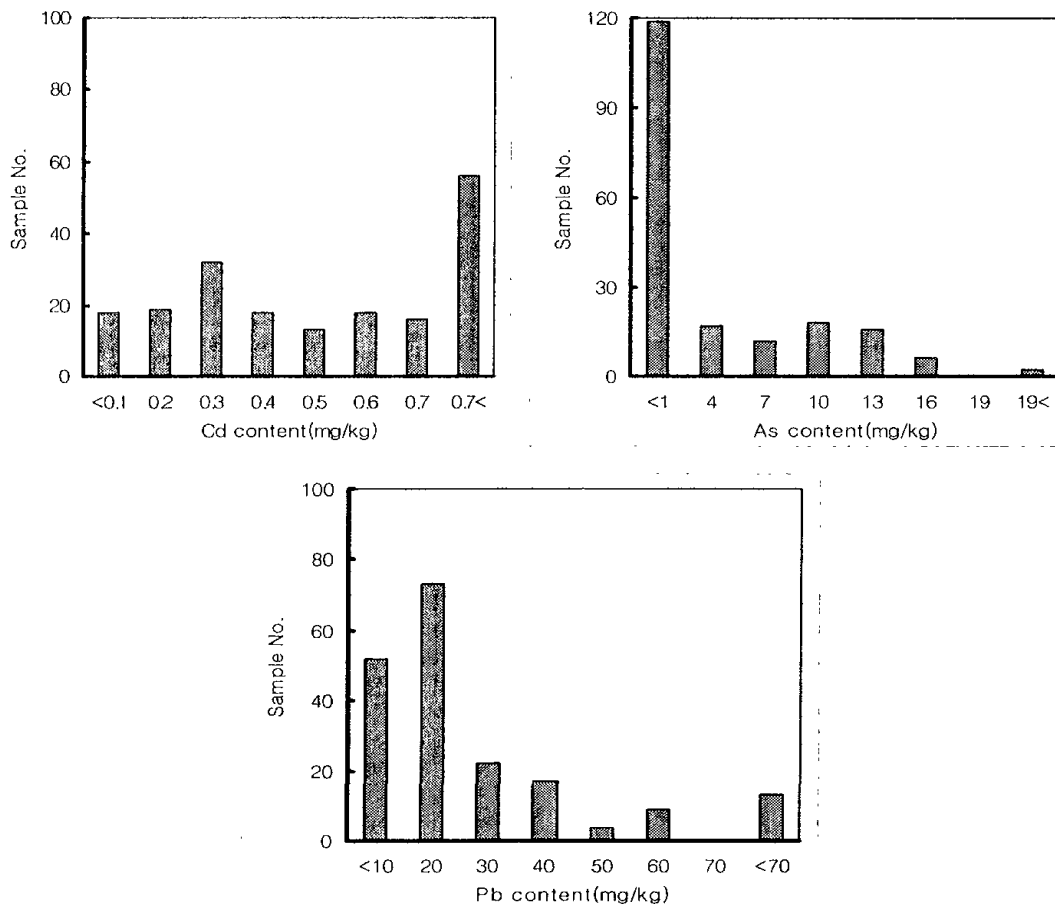


Fig. 10. The heavy metal content of commercial composts

여 백

제 3 장
유기질비료(퇴비)의
새로운 부속 판정법 개발

여 백

제 3 장 유기질비료(퇴비)의 새로운 부속 판 정법 개발

제 1 절 서 설

우리나라의 현행 공정규격상에서 퇴비의 품질평가는 몇가지 이화학성 분석 특히 유해물질 규제에 초점이 맞추어져 있을뿐 퇴비의 부속정도 평가의 지표가 될 만한 규정은 단순히 유기물대 질소비로서만 평가되고 있는 실정이어서 객관적인 부속도 판정을 위해서는 아직 충분치 못한편이다.

미국과 유럽은 크게 다르지 않은 기준을 채택하고 있으며 퇴비에 대해 명확한 품질기준은 없으면서도 현재 유기성 폐기물을 자원화하는 일환으로 퇴비화를 확대 보급하면서 각 주별로 퇴비의 이용에 따른 표준화를 시도하고 있으나 각 주마다 기준이 다르지만 보통 슬러지의 규제치를 그 기준으로 하고 있다. Maine 주에서는 CaCO_3 , 염기치환용량, texture, N, P, K값, 냄새, 병원균에 대한 검사항목 등을 포함하고 있다.

일본은 우리나라에는 없는 항목을 포함하여 다양한 기준을 적용하고 있는데 수피비료의 품질을 예로 들면 수분함량, 유기물 함량, 전질소, C/N ratio, 인산, 가리, pH, CEC, 유식물 생물 검정결과 등의 기준을 설정하여 품질등급을 3등급(특급, 1급, 2급)으로 분류하여 평가하고 있으며, 특히 유식물에 대한 생육을 평가하여 그 생육에 지장을 초래하지 않은 품질을 공정규격에 채택하여 미부속 퇴비가 유통되는 것을 막고 있다.

부산물비료의 숙성도는 부산물의 물리적, 화학적 및 생물학적 성질이 안정된 정도를 평가하는 개념으로 이해될 수 있으므로 이는 부산물 비료의

품질과도 직결되며 이들의 농업 및 환경에 미치는 영향을 결정할 수 있는 매우 중요한 인자라고 할 수 있다.

현행 퇴비의 부속도 판정에 사용되는 방법은 여러 가지 방법들이 있다. 간이판정법은 주관적인 판단 및 경험에 의존하는 방법으로 객관성이 부족하며, 이화학성 분석법도 그 객관성이 떨어진다고 할 수 있으며 또한 장시간, 고경비, 전문인력이 소요되는 단점이 있으며, 생물판정법에서 유식물 검정법과 같은 방법은 미숙퇴비를 평가하기에 좋은 방법이라고 할 수 있으나 직접 작물을 재배해야 된다는 번거로움이 있어 실제 현장에서 적용하는 데에는 어려움이 있다 하겠다. 결론적으로 현행 부속도 판정 방법은 객관적이지 못하고 여러 가지 단점이 있어 이를 개선할 방법을 모색할 필요성이 있는 것이다.

본 연구에서는 퇴비의 부속정도를 판정하기 위한 부속판정의 각 요인을 조사하여 객관적 부속 판정 방법을 모색하고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 부식질 분별정량

부속도 판정의 지표로 사용될 humic acid 및 fulvic acid의 정량은 농촌진흥청 농업기술연구소에서 고시한 토양화학분석법의 부식의 분별 정량 방법 및 IHSS(International Humic Substance Society)에서 고시한 부식질의 분별정량 방법을 약간 변형하여 실험하였으며 간략한 모식도는 Fig 11에 나타내었다.

건조한 퇴비시료 40g을 0.1N HCl을 사용하여 1회 세척한 후 1000ml 폴리 에틸렌병에 담고 0.5N NaOH를 400mL를 넣은 후 질소개스를 충전하고 밀봉

한 후 25℃에서 130rpm으로 20시간 동안 진탕 추출하였다. 추출한 후 glass wool 및 여과지로 감압여과하고 6,000rpm에서 원심분리하여 상징액(humic matter)과 침전물(Humin)로 분리하였다. 한편 여과 및 원심분리 후 남은 잔사에 다시 0.5N NaOH를 넣고 1시간 동안 진탕한 후 재차 여과 및 원심분리하여 NaOH용액 불용부(Humin)와 가용부(Humic matter)로 나누어 가용부는 상징액에 첨가하였다. 가용부(Humic matter)는 다시 conc. HCl을 처리하여 pH가 1이 되도록 조절한 후 1시간 동안 방치한 후 원심분리하여 humic acid(불용부)와 fulvic acid(가용부)로 분리하였다. 분리된 humic acid는 정제하기 위해 상기의 추출조작을 반복한 후 증류수로 3회 세척하였다.

이와 같은 방법으로 얻어진 humic acid와 fulvic acid는 동결건조한후 powder를 얻었으며 이를 칭량하여 중량법에 의해 아래와 같이 수율을 산출하였다.

$$\text{Humic acid(\%)} = \frac{\text{동결건조에 의해 얻어진 Humic acid(g)}}{\text{Compost(40g)}} \times 100(\%)$$

$$\text{Fulvic acid(\%)} = \frac{\text{동결건조에 의해 얻어진 Fulvic acid(g)}}{\text{Compost(40g)}} \times 100(\%)$$

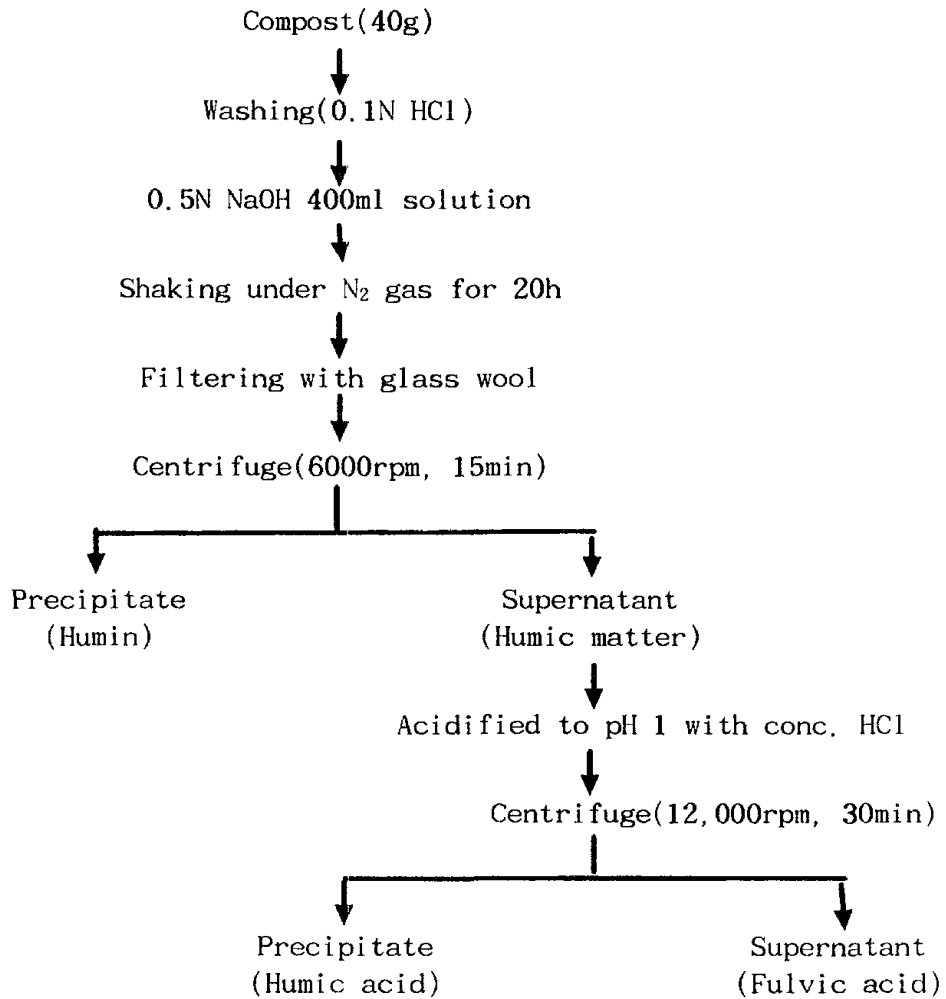


Fig 11. Flow chart for extraction of humic acid, fulvic acid and humin from compost

3. 퇴비화 과정중 각 단계별 humic acid 추출

퇴비화 과정 중 부식질 함량 및 분광학적 특성을 알아보기 위해 sludge compost의 퇴비화 공정 중 각각 4, 5, 6, 7, 12, 24주 간격으로 퇴비 시료를 채취하고 돈분 및 계분 compost의 퇴비화 공정에서 각각 2, 4, 6, 8, 12주 간격으로 시료를 채취하여 Fig 11과 같이 부식질을 분리 정제한 후 동결건조하여 테시케이터에 넣고 저온(4℃)에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

4. 퇴비화 과정중 각 단계별 시료의 물 추출물 분석

가. 이화학성 분석

이화학성 분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 고시한 비료의 품질검사 방법 및 시료채취 기준에 준하여 실험을 수행하였다.

나. 유리 아미노산 함량 분석

퇴비시료 10g을 250mL의 삼각플라스크에 넣고 증류수 150ml를 넣어 25℃에서 130rpm으로 4시간 진탕한 후 여과하고 그 여액을 0.45 μm membrane filter로 재여과한 다음 rotary evaporator에서 감압 농축하였다. 여기에 5ml의 6N-HCl를 넣고 N₂ gas를 충전 후 가수분해관에서 105℃에서 24시간동안 가수분해를 하였다.

가수분해 액은 자동아미노산분석기(Phamacia Biotech Co., Model Biochrom 20)를 사용하여 16종의 아미노산을 분석 정량 하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 부식물질 용출 조건 조사

퇴비로부터 부식물질의 알칼리로 용출방법에는 많은 연구가 진행되어 있다. (Hayes 1985, Parson 1988, Stevenson 1965)

퇴비의 부식질을 추출해 내기 위해 먼저 제거가 어려운 무기 불순물이 혼입되지 않도록 묽은 산(HCl)으로 처리한 다음 유기용제(염화아세틸)로 resin과 wax분을 용출 제거하는 등의 전처리 공정이 있으며 적당한 용매로 부식물질을 시료로부터 용출 하는 것이 효과 적인 방법으로 되어 있으며, 부식물질의 수율은 알칼리 농도나 용출 시간에 비해 용매의 온도에 영향을 크게 받으며 온도가 높아질수록 그 수율이 낮아진다고 하였다.

Table 3. The amount of humic matter with the extraction time and NaOH concentration from commercial composts

Concentration	Time (hr)	Yield of humic matter (%)
0.1N NaOH	10	6.84±0.47
	20	7.36±0.84
	30	7.71±0.56
0.5N NaOH	10	7.70±0.74
	20	8.26±0.52
	30	8.41±0.74
1.0N NaOH	10	8.15±0.62
	20	8.73±0.76
	30	8.86±0.81

이에 본 연구에서는 농촌진흥청에서 고시한 부식물질의 분별 정량법에 근거하여 온도를 실온(25℃)로 고정하고 용매의 농도와 용출 시간을 달리하여 용출조건을 조사한 결과는 Table 3과 같았다.

추출용매로 NaOH를 사용하였을 때 그 농도가 진해 질수록 부식물질의 양은 증가하는 결과를 나타내었으며 각각 추출시간이 길어질수록 많은 양의 부식물질을 얻을 수 있는 결과를 나타내었다.

Table 7에서 보면 0.5N-NaOH를 사용하여 20시간 추출하였을 경우가 부식질의 수율이 최고치에 가까우며 반복실험시에 그 편차가 가장 적었으므로 이후부터는 이와 같은 조건을 사용하여 부식질의 알칼리 추출을 하였다.

2. 퇴비화 과정중 부숙 판정을 위한 요인 조사

가. 시 료

퇴비화 과정에 따른 물질 변화를 조사함으로써 부숙정도의 판정 요인을 규명하고자 하였다.

본 조사에 사용된 퇴비는 3종으로 슬러지퇴비, 돈분퇴비, 계분퇴비로서 각 퇴비의 제조 주원료 및 그 혼합비율은 Table 4에 나타낸 바와 같으며 특히 퇴비제조 원료로 모두 톱밥이 사용되었다. 퇴비의 제조 공법은 공히 mechanical turning type(에스카레이터형)으로 대규모의 퇴비화 공장에서 많이 사용하고 있는 공법을 사용하고 있었으며 각 퇴비는 공히 톱밥이 사용되고 있었다.

Table. 4 . The component of composts

	Main materials	Composition rate (%)
Sludge compost	Beer sludge	35
	Fish sludge	35
	Saw dust	30
Pig excrement compost	Pig excrement	50
	Saw dust	40
	Others(agricultural byproduct	10
Chicken excrement compost	Chicken excrement	55
	Saw dust	40
	Others(zeolite and lime)	5

나. C/N ratio 변화

탄소와 질소는 식물체와 미생물의 생육 및 활성을 위해 필수적인 영양소로 에너지원일 뿐만 아니라 번식을 포함한 생명의 유지에 필요한 유기물질 합성에 매우 중요한 기능을 나타낸다. 따라서 퇴비의 유기 탄소 함량과 질소 함량은 퇴비의 성상을 판단할 수 있는 중요한 요인이 된다고 하겠다.

Inbar(1990a)에 의하면 C/N ratio은 퇴비 자체의 분해 특성을 나타낼 뿐만 아니라 시용된 퇴비의 농업적 이용효율을 판단할 수 있는 척도가 되므로 부숙도 판정의 지표로서 사용할 수 있다고 보고하고 그 이유로 부숙이 진행될수록 C/N ratio은 감소하므로 감소정도를 기분으로 부숙정도를 평가하는 기준이 될 수 있다고 하였다.

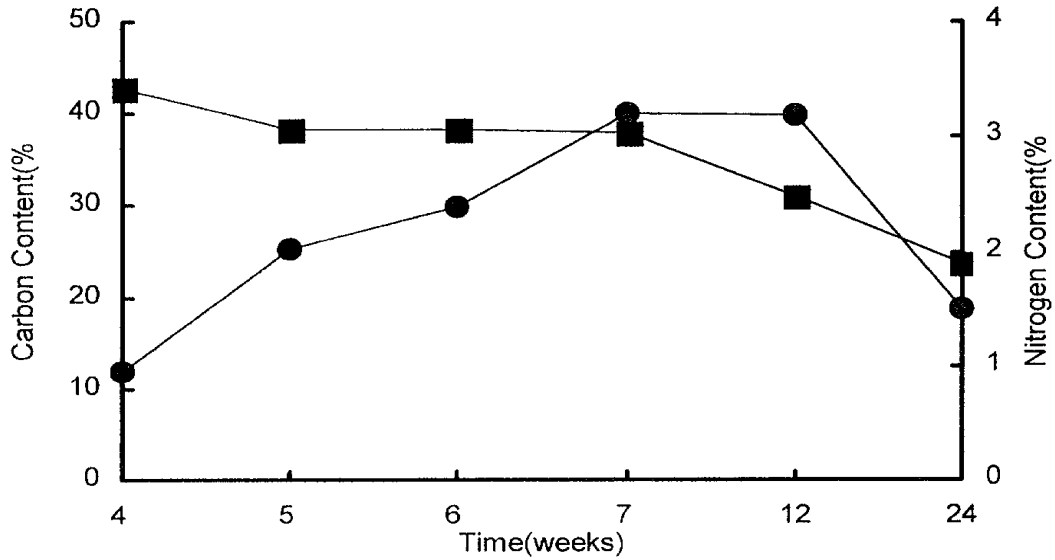


Fig. 12. Changes in organic carbon content and nitrogen content during composting of sludge composts

■—■ : Carbon content, ●—● : Nitrogen content

Table. 5. Changes in total carbon and total nitrogen content during composting of pig and chicken excrement composts

		Time(week)				
		2	4	6	8	12
Pig excrement compost	T-C	38.4	37.2	34.1	33.6	31.8
	T-N	1.33	1.47	1.85	1.76	1.64
Chicken excrement compost	T-C	41.2	40.5	38.4	37.8	34.2
	T-N	1.54	1.52	1.73	1.89	1.90

본 연구의 Fig 12 및 Table 5에서 보듯이 퇴비화 초기에는 탄소함량이 높게 나타났으나 퇴비화 공정이 진행될수록 탄소함량이 점점 낮아지는 경향을 보여 주지만, 질소함량은 초기에 비해 퇴비화 공정이 진행될수록 높아지다가 퇴비화 숙성단계에 이르면 낮아지는 경향을 나타내었다. 탄소의 함량이 질소함량에 비해 급격히 낮아지므로 C/N율이 급격히 감소하게 된다. 따라서 퇴비 부숙판정 인자로 사용 가능할 것으로 판단되었다. 그러나 퇴비 제조 회사에서는 퇴비화 공정 중에 인위적으로 퇴비화 공정을 촉진하기 위해 C/N율을 조절하고 있으며 이러한 목적으로 부숙 공정에 다양한 형태로 질소첨가가 이루어지고 있는 현실을 감안한다면 실질적으로 C/N율을 퇴비의 부숙정도를 판정하는 기준으로 하기에는 다소 무리가 있을 것으로 판단된다.

다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 및 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 함량 변화

퇴비화 공정이 진행됨에 따른 암모니아태 질소와 질산태 질소의 함량변화를 조사한 결과는 Fig 13과 같았다. 암모니아태 질소는 퇴비화가 진행됨에 따라 6주까지는 증가되었다가 그 후로 급격한 감소를 나타내는 경향이 뚜렷히 관찰되었으며 초기의 암모니아 함량보다 오히려 낮아지는 결과가 나타났다.

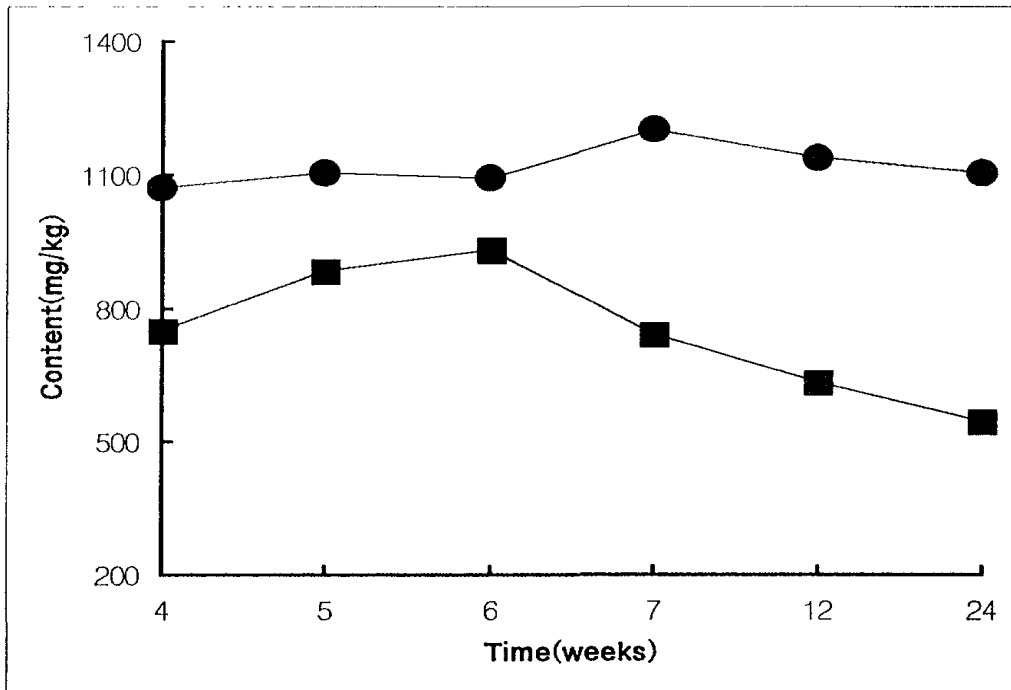


Fig. 13. Changes in $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NH}_4\text{-N}$ content and nitrogen content during composting of sludge composts

■—■ : $\text{NO}_3\text{-N}$, ●—● : $\text{NH}_4\text{-N}$

이는 본 연구의 퇴비화 재료로 사용된 어류 슬러지에는 많은 양의 단백질이 함유되어 있어서 초기의 분해과정에서 많은 양의 암모니아태 질소가 발생하였으나 퇴비화가 진행되면서 단백질 함량이 감소되었으므로 급격히 감소하는 경향을 나타낸 것으로 고찰된다. 그러나 질산태 질소의 함량은 큰 변화 없이 거의 일정한 농도로 지속되는 특성을 보여주었다.

퇴비는 부숙이 진행되는 초기과정에서 단백질 분해균에 의해 암모니아가 생성되며 이후 질산화 작용에 의해 암모늄이 아질산 이온을 거쳐 질산으로 전환된다.(정 1995) 그러나 유기물의 부숙과정에는 암모니아의 함량이 높아지다가 감소하였으나 질산태 질소의 함량에는 그리 큰 변화를 관찰 할 수 없었다.

Finstein and Miller(1985)는 부숙 단계에서 아질산염이나 질산염이 생겨날 때가 부산물 비료로 이용할 수 있는 시기라고 하여 질산화에 의해 부속도를 정의하였으며, Riffaldi(1986)는 부산물 비료의 부속평가에 있어서 암모늄의 감소와 안정화 그리고 질산염의 증가와 안정화가 지표라고 하였다. 그러나 본 연구에서는 암모니아의 증가 및 감소는 두드러지게 나타났으나 질산태 질소의 변화는 그다지 크지 않게 나타났다.

결론적으로 일반적으로 암모니아는 휘산 및 아질산으로의 전환에 의해 소실되나 본 퇴비화 공정에서는 아질산으로의 전환은 적고 휘산에 의해 대부분의 암모니아태 질소의 감소가 이루어지는 것으로 생각된다.

라. 양이온치환용량(Cation Exchange Capacity; CEC)의 변화

퇴비의 양이온치환용량(CEC)은 작물 생육에 필요한 유효 양분의 보유능력, 토양반응에 따른 완충능력, 토양 비옥도를 나타내는 중요한 인자로서 작용될 수 있으므로 그 크기는 농업적으로 매우 중요한 의미를 가진다.

CEC는 퇴비화 과정에서 부숙이 진행됨에 따라 증가하는 경향을 보여 주므로 CEC의 변화로서 퇴비의 숙성도를 판단할 수 있는 인자로 작용할 수 있을 것으로 생각된다.

Inbar (1990b), Jacas 등(1987), Harada(1995)와 Harada 등(1983)는 퇴비가 부숙될수록 유기물이 분해되어 작은 입자량이 많아지게 되고 결국 작용기들이 증가되어 양이온치환용량은 증가된다고 하고 이 증가 양상이 부숙정도 판정에 가장 신뢰할 만한 방법이라고 보고하였다. 본 연구에서도 다양한 재료를 사용하여 퇴비화 연구를 진행 한 결과 Fig 14 및 Table 5에서 보듯이 퇴비화 과정이 진행 됨에 따라 CEC는 큰폭으로 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

CEC의 변화를 측정하는 것은 기존의 부숙도 판정법중 가장 신뢰할 만한 방법으로 판단되어지며 퇴비화 과정중 CEC의 증가 양상을 부숙정도를 가늠하는 지표로 사용되어 질 수 있을 것으로 판단되어 진다. 그러나 현재 제조되고 있는 퇴비의 재조원료의 다양성에 기인하는 문제점도 적지 않다. 사용원료의 입자크기, 다공성 물질로 CEC에 큰 변화를 줄 수 있는 zeolite 등의 첨가에 따라 CEC의 차이가 클 것이므로 일률적으로 CEC의 크기만을 적용하기는 힘들 것이다. 따라서 CEC를 부숙정도의 판정 기준으로 사용할 경우에는 원료에 따라 다양한 기준을 마련하여 적용해야 할 것으로 생각된다.

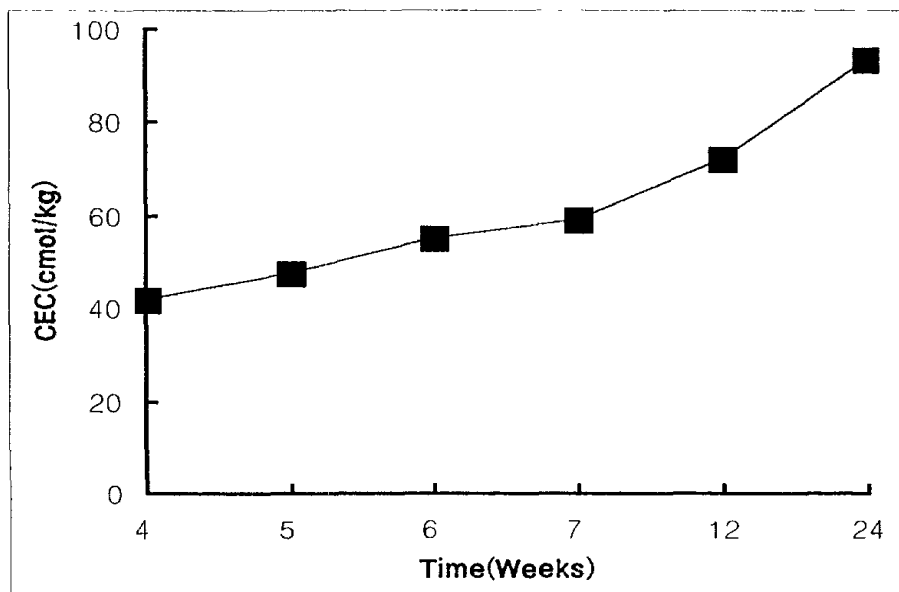


Fig. 14. Changes in CEC during composting of sludge compost

Table 6. Changes in CEC during composting in pig and chicken excrement compost

Compost	CEC (cmol/kg)				
	2week	4week	6week	8week	12week
Pig excrement compost	28.1	32.4	39.2	45.6	58.9
Chicken excrement compost	39.7	44.2	51.8	64.3	76.4

마. 유리아미노산 함량 변화

퇴비화 과정중 발생하는 유리 아미노산을 정량한 결과는 Table 7과 같았으며 시료에 따라 퇴비화 단계별로 각기 다양한 결과를 보여 주었으며 15종의 아미노산이 검출되었다

퇴비화 초기 단계에서는 다양한 종류의 free amino acid가 다량 유리되었으나 부숙이 진행됨에 따라 그 양이 큰 폭으로 줄어드는 것이 관찰되었다. 이는 호기적인 퇴비화 과정에서 퇴비재료로부터 많은 양의 유리 아미노산이 생성·유리되기 때문일 것이다.

부숙과정중 특이할 만 한 것은 퇴비화 초기단계부터 Arginine, Lysine 및 Valine이 미량 검출되었다. tyrocine의 함량은 aromatic 아미노산으로서 aromaticity가 낮은 것과 연관이 있을 것으로 생각된다. 또한 arginine은 초기에 비해 부숙이 진행됨에 따라 급격히 감소하는 것으로 판단된다.

Glycine, Alanine 는 상당히 많은 양이 검출되었으며 부숙 초기 단계에서부터 많은 양이 유리되는 것으로 관찰되었으며 부숙이 진행됨에 따라 그 양이 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

Hara(1991)는 swine waste의 퇴비화 과정 중 초기에는 유리아미노산 함량이 높다가 부숙이 진행될수록 그 함량이 급격히 낮아지는 것을 보고한 바 있다.

본 연구의 결과도 그와 비슷한 결과가 관찰되어 퇴비화가 진행되면 이러한 유리 아미노산의 농도가 급격한 감소를 나타내어 이러한 결과를 부숙정도의 판정 지표로 사용이 가능할 수 있을 것으로 판단되었다. 그러나 퇴비 제조원료로 사용되는 원료의 종류 및 사용비율에 따라 퇴비의 조성에 많은 차이가 있을 수 있으므로 퇴비화 과정 중 발생하는 유리 아미노산의 함량은 상당 수준 다르게 나타날 가능성이 있는 것으로

판단되어 이를 공통된 지표로서 일률적으로 적용하기는 어려울 것으로 사료된다.

Table 7. Changes in free amino acid contents during composting of sludge and pig excrement compost

Amino acid	Concentration(nM/g dry matter)					
	sludge compost			Pig manure compost		
	4weeks	8weeks	24weeks	2weeks	6weeks	12weeks
Acidic						
Aspartic acid	30.77	1.50	-	83.46	31.50	1.94
Glutamic acid	51.59	89.87	-	147.71	91.22	30.62
Subtotal	82.36	91.37		231.17	120.72	32.56
Basic						
Arginine	5.01	6.69	4.53	13.34	12.08	4.53
Histidine	17.68	4.52	0.90	9.03	1.82	1.12
Lysine	7.73	1.72	1.68	17.73	5.83	4.20
Subtotal	30.42	12.93	7.11	40.10	19.73	9.85
Neutral						
Glycine	113.20	30.65	10.36	179.65	87.43	20.32
Alanine	161.78	5.41	1.68	125.53	49.73	21.01
Valine	9.54	-	-	71.24	-	2.41
Leucine	46.44	0.32	-	46.44	1.96	3.73
Isoleucine	28.15	0.99	0.33	28.15	3.03	-
Phenylalanine	75.73	2.95	1.10	54.75	2.95	1.10
Tyrosine	42.58	5.54	3.11	14.60	5.54	-
Serine	25.94	-	-	44.39	17.68	7.84
Threonine	27.93	7.54	1.46	73.87	8.26	1.65
Methionine	66.93	21.65	3.39	9.52	11.65	0.42
Subtotal	598.22	65.05	21.43	638.14	248.68	58.48
Total	711.00	169.35	28.54	909.41	229.35	100.89

바. 부식물질 변화

퇴비의 부숙정도를 판정하기 위하여 기존의 고경비, 장시간, 전문 인력 소요 및 객관적 판정성의 결여 등의 문제점을 해결하고 현장에서 실시간으로 사용 가능한 품질 평가법의 개발, 특히 부숙정도의 판정법을 개발하기 위하여 퇴비의 부식질 함량변화에 초점을 두어 연구를 진행하였다.

1) 퇴비화 과정 중 부식함량 변화

퇴비화 과정중의 물질변화, 특히 부식물질인 humic 및 fulvic acid의 함량변화를 조사한 결과를 Fig 15 및 Table 8 에 나타내었다.

퇴비화 과정이 진행되면 humic acid는 초기부터 7주까지 완만한 증가추세를 보이지만 그 후부터는 급격한 증가를 나타내는 것으로 관찰되었다. 그러므로 퇴비의 품질을 결정하는 주요 요인으로 생각되는 부식함량은 약 7주까지의 호기적인 퇴비화 조건에서 완만한 증가추세를 보이다가 7주 이후부터 급속한 humic acid의 증가를 나타내는 것으로 관찰되었다.

그러므로 호기적인 부숙과정이 끝난 후에 혐기적인 부숙과정을 거치면 humic acid 함량이 급격히 증가하므로 고품질의 퇴비 생산을 위해서는 혐기적인 부숙과정의 관리가 필요하다고 생각된다. 한편 fulvic acid는 humic acid와 달리 퇴비화가 진행되어도 그 함량의 변화는 적은 것으로 나타났으므로 HA/FA 비는 부숙 진행 과정 중에 fulvic acid의 함량증가는 미약하였는데 반하여 humic acid의 함량은 큰 폭으로 증가하므로 퇴비화가 진행되면 HA/FA 비는 점점 커지는 것으로 나타났다.

한편 퇴비의 주 제조원료를 달리하여 퇴비화 할 경우 퇴비화 과정 중 부식질 함량변화를 측정한 결과는 Table 8과 같았다.

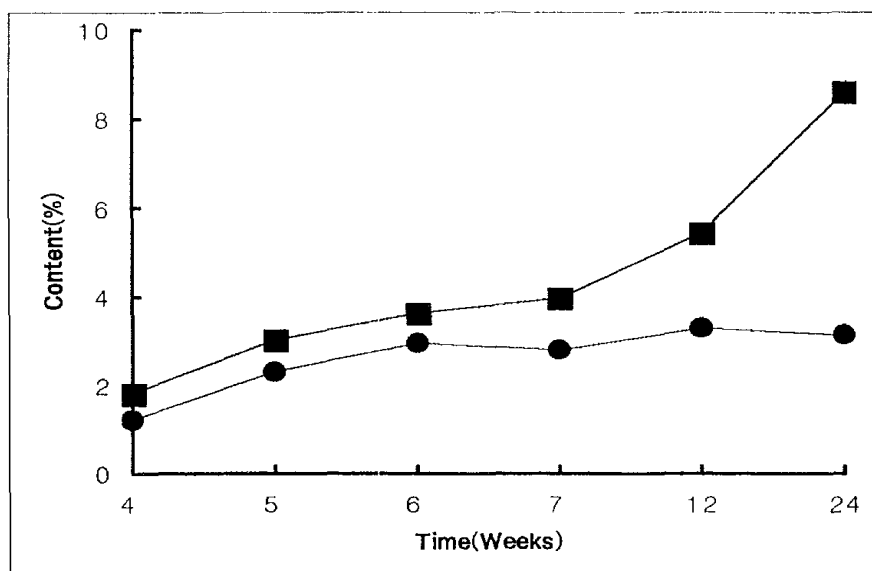


Fig. 15. Changes in humic acid and fulvic acid contents during composting of sludge compost

■ : Humic acid, ● : Fulvic acid

Table 8. Changes in humic acid and fulvic acid contents during composting of pig and chicken excrement composts

Manure		Time(weeks)				
		2	4	6	8	12
Pig excrement compost	Humic acid	1.86	2.25	2.70	3.67	4.88
	Fulvic acid	2.40	2.51	2.64	3.25	3.52
	Humic matter	4.26	4.76	5.34	6.92	8.40
	HA/FA	0.78	0.90	1.02	1.13	1.39
Chicken excrement compost	Humic acid	2.32	2.66	3.04	3.73	4.31
	Fulvic acid	2.39	2.16	2.57	3.03	3.21
	Humic matter	4.71	4.82	5.61	6.76	7.52
	HA/FA	0.97	1.23	1.18	1.23	1.34

제조원료가 다를 경우에도 앞의 결과와 같이 퇴비화가 진행됨에 따라 부식함량(humic matter), 특히 humic acid의 함량은 증가였으며 HA/FA의 비도 증가하는 경향을 나타내었다.

Riffaldi 등(1983)은 토양에서 추출한 부식질과 유기성 폐기물에서 추출한 부식질의 비교연구에서 유기성 폐기물에서 추출한 humic acid 및 fulvic acid의 화학적 조성은 토양에서 추출한 것과 상이하며 대체적으로 질소함량이 높고 낮은 산성 관능기 함량 및 구조가 복잡함을 보고하였다. 그 이유는 토양 부식질에 비해 유기성 폐기물의 부식질이 미숙하였으므로 퇴비가 숙성됨에 따라 부식산의 함량 및 리그닌 함량은 증가되며 유기물함량은 줄어드는 경향을 보인다고 보고하였다.

또한 Hänninen 등(1995)은 부식산은 퇴비화 초기에 소량이 형성되나 퇴비화 후반기에 급속히 형성된다고 보고하였다.

이와 같은 연구 결과를 종합해 볼 때 퇴비화 과정이 진행될수록 humic acid의 함량은 증가하여 퇴비의 부숙정도 판정에 humic acid 와 HA/FA가 사용 가능할 것으로 판단되었으며, fulvic acid 함량은 부숙정도에 따라 큰 변화를 나타내지 기 때문에 humic acid 단독으로 그 함량을 측정하여 부숙정도를 판정이 가능할 것으로 판단되었다. 또한 이러한 부식질(humic acid)을 퇴비의 부숙 판정 인자로 사용하는 것은 퇴비시용이 토양중에 유기물 특히 부식질 공급이라는 시용 목적에도 부합하는 것이라 판단되었다.

2) 부속 판정 인자들의 상관관계

부속 판정에 사용하고자 하는 인자들의 타당성을 재확인하기 위하여 시판되고 있는 퇴비 20점을 선정하여 부속 판정의 인자로 사용될 수 있는 pH, C/N, CEC, humic acid함량 등을 발아율 검정시험의 결과를 기준으로 하여 서로 상관관계를 조사하였다.

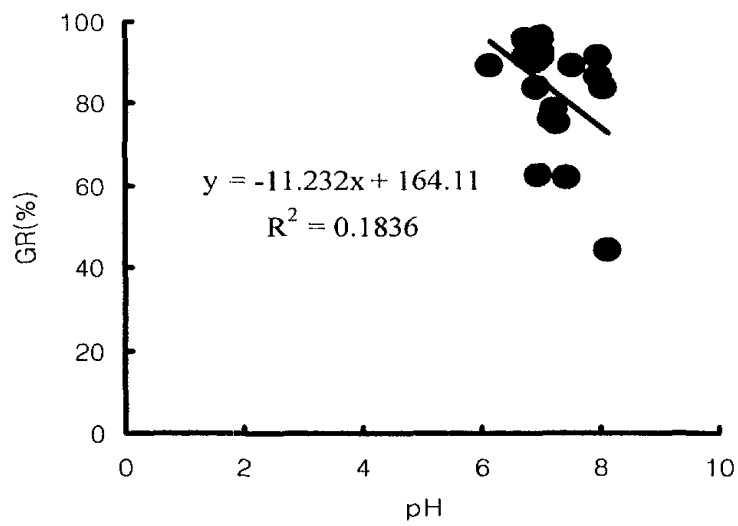
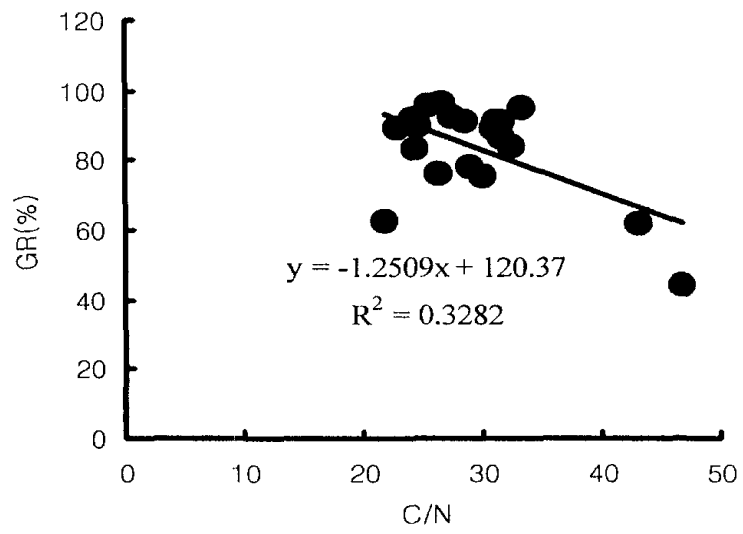
퇴비시료 20점의 부속 판정 인자들은 Table 9와 같았으며 이들과 발아율과의 상관관계는 Fig 18 에 나타내었다.

완숙된 퇴비는 발아율에 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 이를 기준으로 하여 다른 요인들의 상관관계를 살펴본 결과 humic acid함량과 발아율과의 상관계수가($R^2=0.6463$) 가장 높게 나타났으며, 다음으로 CEC($R^2=0.4493$), C/N을($R^2=0.3282$), pH($R^2=0.1836$)순으로 나타났다.

이와 같은 결과를 종합적으로 고찰해 보면 퇴비의 부속정도 판정에는 humic acid함량을 제일 요인으로 결정하는 것이 타당성이 큰 것으로 판단되었다.

Table 9. The maturity factors of composting for commercial composts

Sample No.	Maturity factor				
	pH	C/N	CEC (cmol/kg)	Humic acid (%)	Germination rate (%)
1	6.74	25.45	98.31	8.82	95.8
2	7.53	30.94	81.31	5.59	89.2
3	8.15	23.71	40.59	2.09	44.2
4	6.94	21.72	69.30	3.52	62.3
5	6.75	24.21	87.20	7.46	91.7
6	7.45	42.95	54.38	3.49	61.8
7	7.25	30.03	46.37	3.29	75.4
8	7.20	28.97	66.09	3.49	78.5
9	6.93	32.34	64.88	4.51	83.9
10	6.90	28.52	79.13	4.63	91.0
11	7.02	31.49	82.85	5.68	91.6
12	7.16	26.37	59.04	3.38	76.5
13	6.91	24.51	70.48	5.84	90.3
14	6.98	27.46	72.01	7.51	92.4
15	7.01	26.60	82.55	8.15	96.2
16	7.95	31.61	65.73	4.21	86.7
17	8.05	24.35	58.15	4.74	83.8
18	7.95	31.14	45.93	5.58	91.6
19	6.12	22.89	68.32	5.82	89.2
20	6.78	33.29	80.05	6.37	95.3



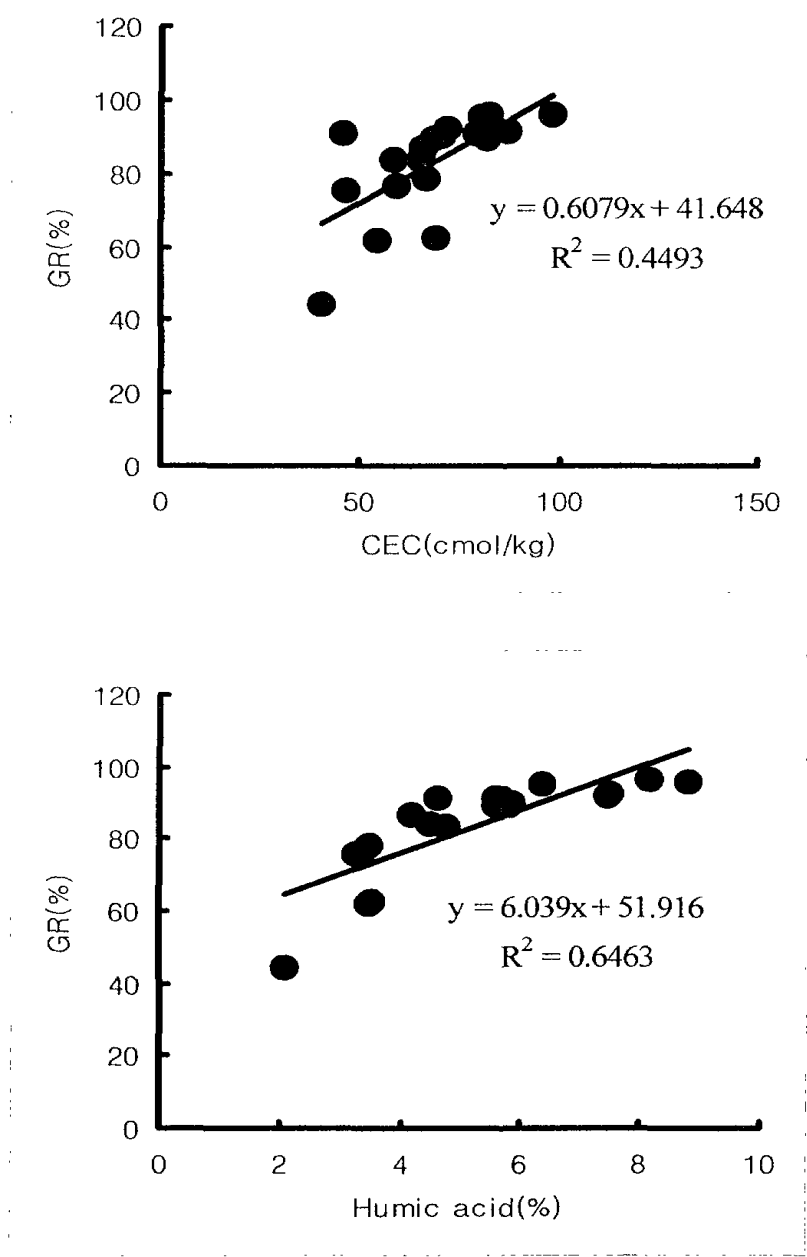


Fig 16. Relationship between maturity factor(C/N, pH, CEC, humic acid) and germination rate

3) 시판퇴비의 부식함량

시판퇴비 190점에 대해 humic acid 및 fulvic acid 함량을 측정한 결과는 Fig 24,25와 같이 그 함량에 차이가 많았으며 다양한 분포를 나타내었다.

Humic acid의 경우 퇴비시료의 대부분은 3~6%정도의 함량을 나타내었으며 7%를 넘는 것도 21점이 측정되었다. Humic acid 함량이 시판되고 있는 퇴비마다 크게 다르며 또한 앞의 Fig 17에서 볼 수 있는 것과 같이 부속기간이 길어질수록 증가하는 추세를 나타내므로 이것을 퇴비의 품질기준, 특히 퇴비화 정도의 판정 지표로 도입하여 양질의 퇴비선별 및 부속정도 판정에 활용할 수 있을 것이다.

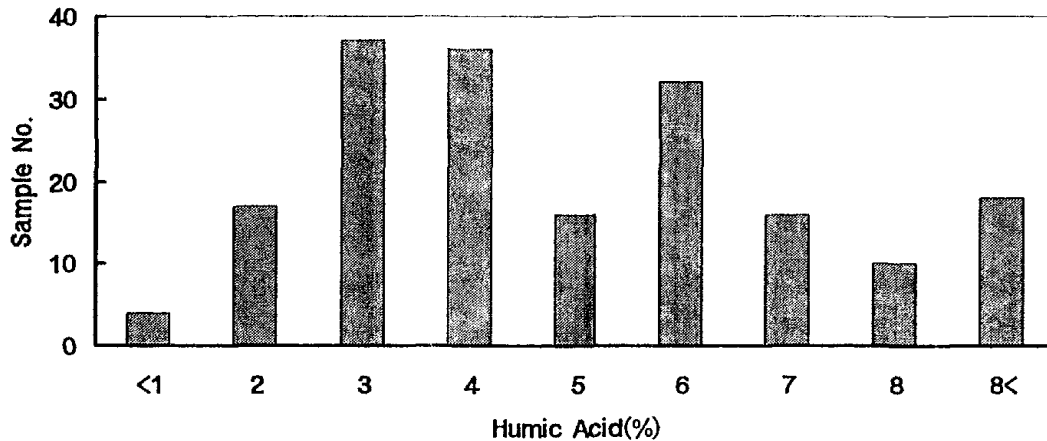


Fig. 17. The humic acid content in commercial composts

Fulvic acid는 전체적으로 humic acid에 비해 그 함량이 훨씬 작게 나타났으며 대부분이 3% 미만의 함량을 가지고 있는 것으로 조사되었다. 앞의 Fig 16에서도 볼 수 있는 것과 같이 fulvic acid는 부숙기간별로 그 함량 차이는 그리 크지 않았으며, 다른 요인들에 의해 Fig 18과 같이 그 함량 차이가 나는 것으로 생각되므로 부숙 판정 기준으로 사용하기는 적당치 않을 것으로 판단된다.

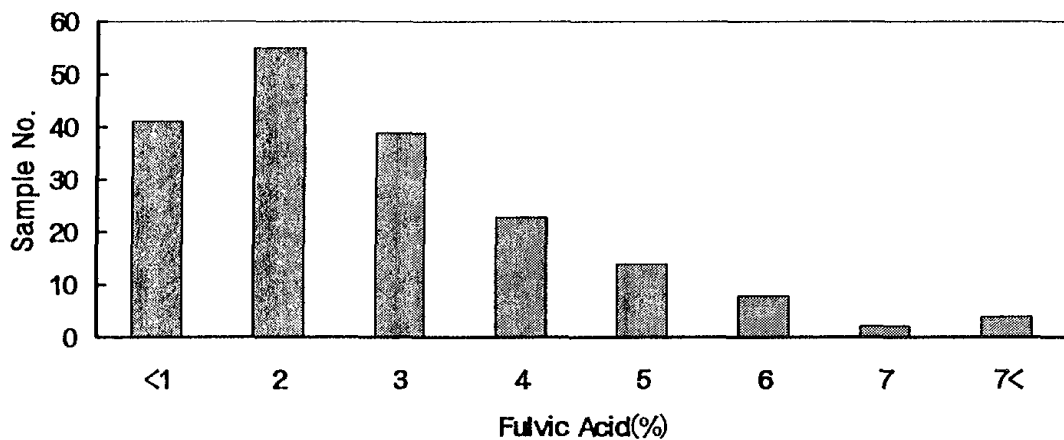


Fig. 18. The fulvic acid content in commercial composts

이와 같은 사실을 종합해본 결과 퇴비의 부숙 정도 판정 지표로는 부식 함량 특히 humic acid 함량을 기준으로 하는 것이 가장 타당할 것으로 판단되었다.

그러나 이러한 부식함량의 정량은 많은 분석시간과 시약 및 전문인력이 소요되므로 이러한 점을 개선하기 위해 비파괴 측정법을 도입하여 빠른시간 내에 정확한 분석치를 취득하기 위해 근적외 분광분석법을 응용하여 비파괴 측정법을 도입하였다.

여 백

제 4 장

퇴비화 과정중 추출한 humic acid의 분광학적 특징 및 분자량 분포

여 백

제 4 장 퇴비화 과정중 추출한 humic acid의 분광학적 특징 및 분자량 분포

제 1 절 서 설

퇴비화가 진행될 때 색깔이 암갈색에서 흑갈색으로 변화하며 부식물질(Humus)이 형성되어 부정형의 암갈색 물질이 증가하는 특징을 나타내며 일반적으로 부식산의 흡광도는 파장이 짧을수록 커지며 파장이 길어질수록 짧아지는 특징을 가지고 있어 E4/E6비가 감소한다고 알려져 있다. (Kumada, 1987; Stevenson, 1982)

본 연구에서는 이러한 특징 이외에 FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR을 사용하여 퇴비화 과정동안 부식물질의 변화 양상 특히 부숙정도 판별 인자인 humic acid의 분광학적인 변화 및 그 특징을 살펴봄으로서 퇴비화가 진행됨에 따라 부식물질의 변화 양상을 알아 보고자 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

퇴비화 과정 중 추출된 humic acid의 분광학적 특성을 알아보기 위해 sludge compost의 퇴비화 공정 중 각각 4, 5, 6, 7, 12, 24주 간격으로 퇴비 시료를 채취하여 농촌진흥청 농업기술연구소에서 고시한 토양화학분석법의 부식의 분별 정량 방법 및 IHSS(International Humic Substance Society)에서 고시한 부식질의 분별정량 방법에 준하여 부식산을 분리 정

제한 후 이를 동결건조하여 테시케이터에 넣고 저온(4℃)에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

2. FT-IR

퇴비화 과정중 각 시료를 채취하여 부숙화 과정동안 발생하는 humic acid의 분광학적 특징을 조사하기 위해 FT-IR 분석을 실시 하였다.

IR 스펙트럼은 KBr(FT-IR grade, Aldrich Co.)과 퇴비화 과정의 각단계 별로 추출한 humic acid를 100:1의 비율로 섞은 뒤 pellets을 만들어 Varian FT-IR을 사용하여 측정하였다.

3. ^1H 과 ^{13}C NMR

^1H NMR 스펙트럼은 500MHz에서 작동하는 Varian Unity Inova를 사용하였다. 퇴비화 과정의 각단계별로 추출한 humic acid는 0.1M NaOD(in D_2O)에서 20mg/ml 의 농도로 녹인 후 5mm NMR 셀에 담아서 측정하였으며 불완전한 이완현상과 서로 다른 NOE(nuclear Overhauser Enhancement)의 효과로 인한 피크 세기의 변형(Distortion)을 최소화하기 위하여 45 펄스폭에서 0.2s의 수집시간과 2.0s의 이완지연시간 조건으로 Inversegated decoupling을 사용하였다. 정성적으로도 좋은 신호대 잡음비(S/N)의 스펙트럼을 얻기 위하여 약 3×10^4 번의 주사신호(FID's: free induction decays)가 더해 졌으며 10MHz의 선폭 증가함수가 곱하여 졌다.

^{13}C NMR 스펙트럼은 300MHz에서 작동하는 Varian Unity Plus 를 사용하였다.

4. 퇴비화 과정중 추출한 humic acid의 분자량별 특징

퇴비화 과정중 각 단계별로 채취한 퇴비시료로부터 분리 정제한 humic acid를 사용하여 각각의 시료가 가지는 분자량의 분포에 대해 실험하였다.

Humic acid 0.5g을 0.1M NaOH 20mL에 완전히 녹이고 50mL로 fill up하여 시료를 조제하였다. 분자량 크기에 따른 분리를 위해 Stirred Ultrafiltration Cell System(Amicon)에 ultrafiltration membranes YM cartridge 100(분자량 100,000이상을 cut-off)을 loading한 후 균질상태의 humic acid 용액을 3회 여과하여 여과되지 못한 분자량 100,000이상의 용액을 fraction-1(F-1)으로 통과한 여액은 다시 ultrafiltration membranes YM cartridge 10(분자량 10,000이상을 cut-off)을 loading한 후 3회 여과하여 통과하지 못한 액인 분자량 100,000이하 10,000이상의 fraction-2(F-2)을 얻었으며 통과한 여액인 분자량 10,000이하의 fraction-3(F-3)을 각각 얻었다. 이렇게 얻은 각 fraction의 농도는 UV-spectrophotometer를 이용하여 240nm에서 측정하여 퇴비화 과정에서 시료중의 humic acid의 함량을 정량하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 퇴비화 과정중 추출한 humic acid의 분광학적 특징

가. FT-IR 스펙트럼

Sludge의 퇴비화 공정 중 각각 4, 5, 6, 7, 12, 24주 간격으로 퇴비 시료를 채취한 후 이를 각각 K1, K2, K3, K4, K5, K6 시료로 하고, 이 시료로부터 humic acid를 분리 정제한 후 기본 구조에 관한 정보를 얻기 위하여 추출된 humic acid를 사용하여 IR 스펙트럼을 얻어 Fig 19 에 나타내었다.

모든 시료의 IR 스펙트럼에서 3400cm^{-1} (H-bonded O-H 신축), 2900cm^{-1} (aliphatic C-H의 신축), 1720cm^{-1} (COOH의 C=O 또는 Ketonic C=O 신축), 1650cm^{-1} (aromatic C=C와 H-bonded C=O 신축, 1540cm^{-1} (N-H deformation과 C=N 신축(amide band))의 1420cm^{-1} (Aliphatic C-H 굽힘), 1240cm^{-1} (C-O 신축과 COOH의 OH deformation), 1040cm^{-1} (Polysaccharide의 C-O 신축) 등의 피크가 나타나서 표준품의 스펙트럼과 비교할 때 humic acid의 전형적인 흡수특성을 나타내는 스펙트럼이 관찰되었으며 퇴비화가 진행됨에 따라 각 시료의 전체적인 작용기의 특성은 서로 유사함을 알 수 있었다. 그러나 각 작용기의 함량을 상대적으로 제시해 주는 피크의 강도는 다소 차이가 있었다.

퇴비화가 진행됨에 따라 2900cm^{-1} (aliphatic C-H의 신축)의 흡수 피크가 점점 증가하는 것이 관찰되었으며, polysaccharide유래의 1040cm^{-1} 에서 그 흡수정도가 점차 높아지는 경향이 나타나 다당류가 부식물질의 결합에 가교 역할을 하는 것으로 추측할 수 있었다.

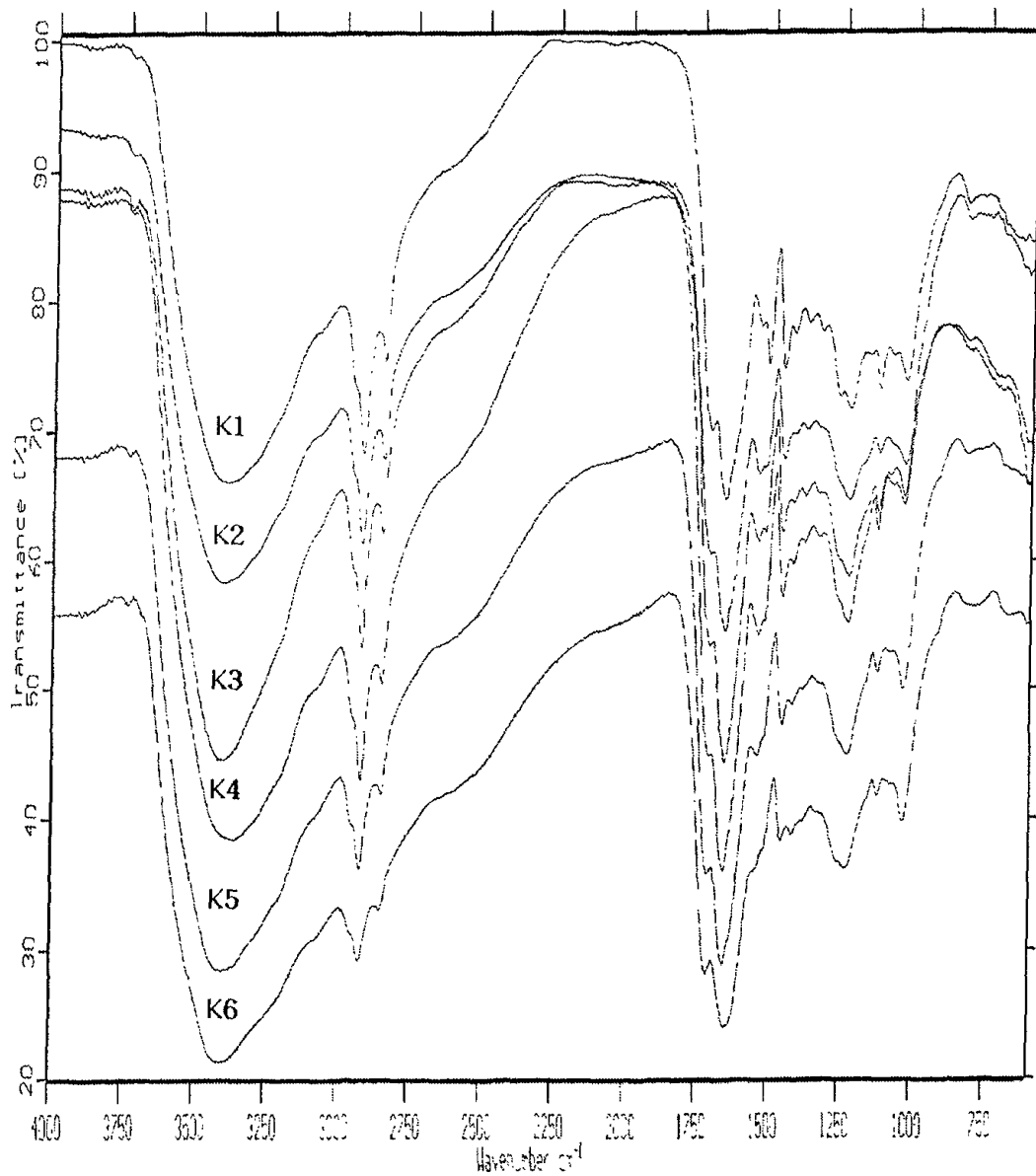


Fig. 19. FT-IR spectra of the humic acid extracted from sludge compost during composting

나. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼

Sludge의 퇴비화 공정 중 4, 5, 6, 7, 12, 24주 간격으로 퇴비 시료를 채취한 후 이를 K1, K2, K3, K4, K5, K6 시료로 하고, 이 시료로부터 humic acid를 분리 정제한 후 기본 구조에 관한 정보를 얻기 위하여 추출된 humic acid를 사용하여 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 얻어 Fig 20에 나타내었다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 부숙이 진행될수록 전 영역에서 부숙 초기의 피크가 더욱 예리해지고 분해능이 약간씩 떨어지는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 상대적으로 퇴비화 초기에 형성되는 부식질의 분자량은 낮으며, 부숙이 진행될수록 더 고분자로 형성된다는 것을 의미하는 것으로 판단된다.

한편 모든 스펙트럼에서 0.8, 1.2, 1.5, 2 ppm(aliphatic CH_2 , CH_3)의 피크들과 3.7 ppm(carbohydrate H) 의 피크 및 6.4 ~ 8.5ppm(aromatic H)에 걸친 폭넓은 피크들을 관찰 할 수 있어 전형적인 humic acid의 chemical shift를 관찰 할 수 있었다.

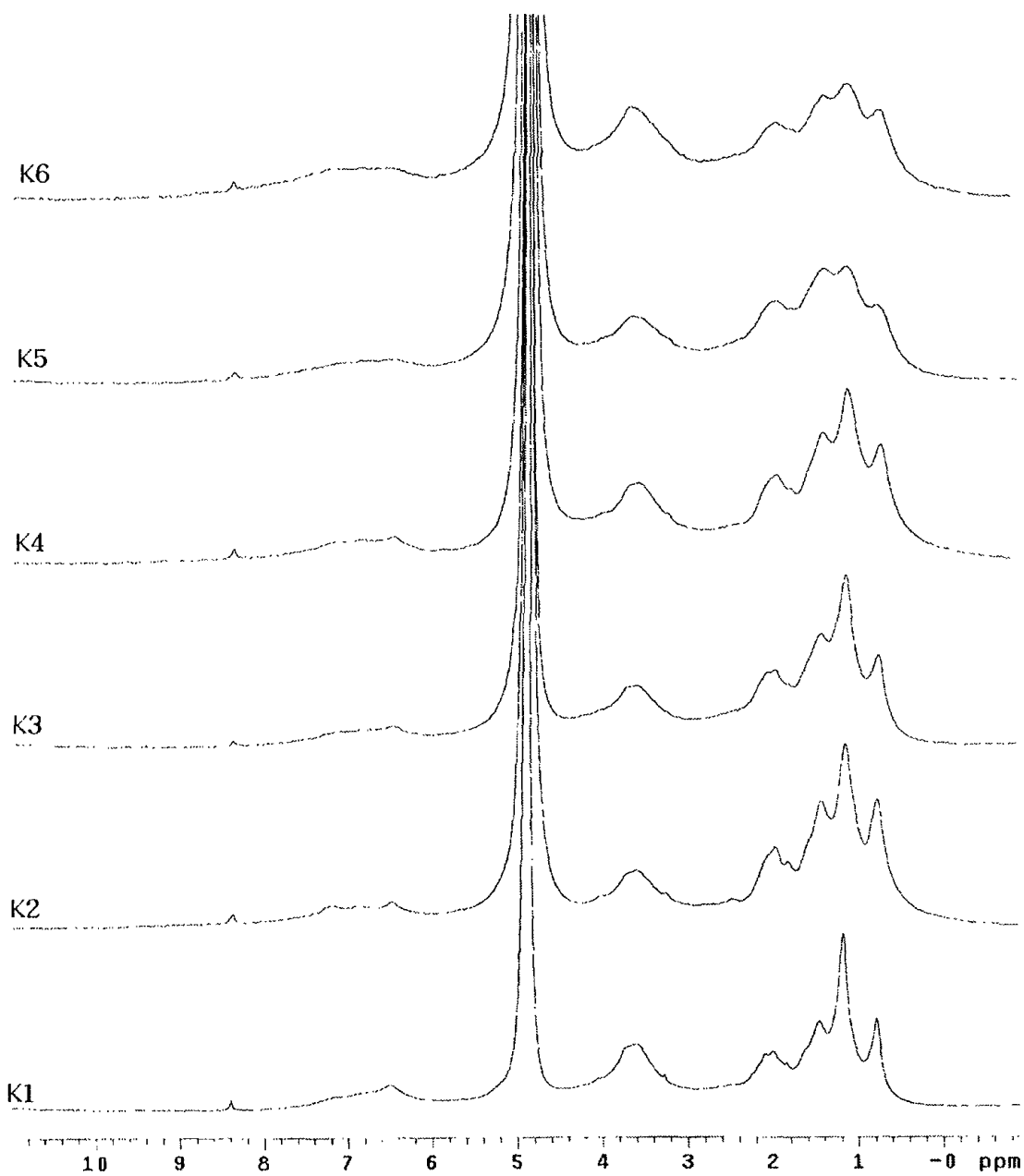


Fig. 20. $^1\text{H-NMR}$ spectra of the humic acid extracted from sludge compost during composting

다. ^{13}C -NMR 스펙트럼

^{13}C -NMR은 sludge compost의 퇴비화 과정 중 각각 4, 5, 6, 7, 12, 24주 간격으로 퇴비 시료를 채취한 후 이를 각각 K1, K2, K3, K4, K5, K6 시료로 하고, 이 시료로부터 humic acid를 분리 정제한 후 각각의 humic acid를 사용하여 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 얻어 Fig 21에 나타내었다.

퇴비화 과정의 각 단계별로 취득한 각 스펙트럼에서는 특징적인 곳에서 chemical shift를 관찰할 수 있었으며 모든 시료에서 공히 20, 25, 27, 31, 40ppm의 aliphatic C, 58ppm에서 methoxy group(-OCH₃), 72ppm의 carbohydrate C, 120ppm, 131ppm, 154ppm의 aromatic C, 176ppm의 carboxyl C를 chemical shift를 관찰할 수 있었다.

본 연구에서 관찰된 chemical shift는 Fig 22에서 보는 바와 같이 IHSS(International Humic Substance Society)에서 제공하는 compost유래의 humic acid의 ^{13}C -NMR에서 나타나는 chemical shift와 유사함을 나타내어 본 연구를 위해 추출 정제한 humic acid가 그 분리 정도나 순도가 우수한 것이라고 추측할 수 있었다.

추출된 humic acid로부터 얻어진 각 스펙트럼들은 부속 초기 단계의 humic acid 피크가 좀 더 예리하며 그 분해능이 좋았으나 부속이 점점 진행될수록 약간씩 그 분해능이 떨어지는 경향을 나타내는 것이 관찰되었다.

또한 부속 최종 단계에서 추출한 humic acid의 스펙트럼인 K6 시료는 다른 스펙트럼에 비해 선폭이 좀 더 넓고 분해능이 떨어진 스펙트럼이 나타났는데 이는 부속 최종 단계의 퇴비시료로부터 추출한 humic acid는 부속 초기단계의 시료에서 추출된 humic acid에 비해 그 분자량이 상대적으로 매우 크기 때문인 것으로 나타난 현상으로 추측된다. 즉, humic acid가 축합되어 초기에 비해 더 큰 분자량을 가지게 됨으로 해서 큰 분자들의 느린 분자 회전 운동으로 인해 작은 분자들에 비해 ^{13}C -NMR 스펙트럼 취득

시 상대적으로 더 짧아진 스핀-스핀 이완시간 (T2 time) 때문으로 생각되어 진다. 그러나 각 스펙트럼에서 나타난 humic acid의 기본구조는 퇴비화가 진행되어도 유사함을 나타내어 기본구조 자체에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

한편 carbohydrate 및 amine 탄소에 해당하는 70 - 80ppm 영역의 상대적인 피크가 부속이 진행될수록 높게 나타났다. 이는 퇴비화가 진행됨에 따라 다당류 성분유래의 탄소함량이 높아지는 것이 관찰되어 이것에 의해 물질의 안정화를 피하는 가교 역할을 하여 집합체(aggregate)가 형성시키고 저분자량의 humic acid를 고분자량을 가진 humic acid로 변형시키는 것으로 사료된다.

이와 같은 결과로서 각 스펙트럼은 ^{13}C NMR 스펙트럼의 결과를 고찰하면 humic acid는 각 작용기 함량에서 다소 간의 차이를 가지고 있으나 전체적으로 유사한 기본구조와 특징을 가진 것으로 생각되어졌으며 퇴비화가 진행될수록 humic acid는 축합되어 분자량이 더욱 커지는 경향을 나타내는 것으로 판단된다.

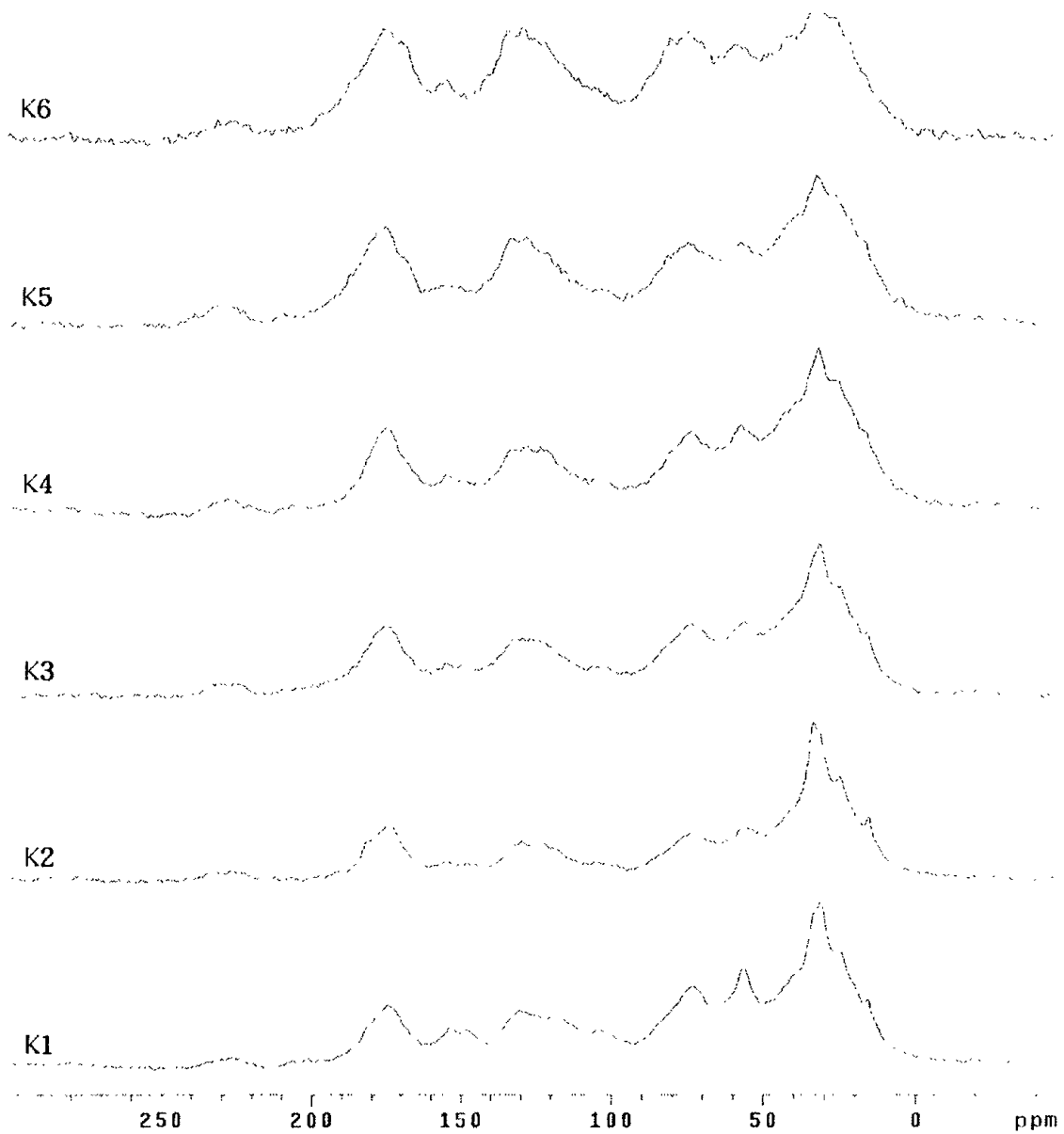


Fig. 21. ^{13}C NMR spectra of the humic acid extracted from sludge compost during composting

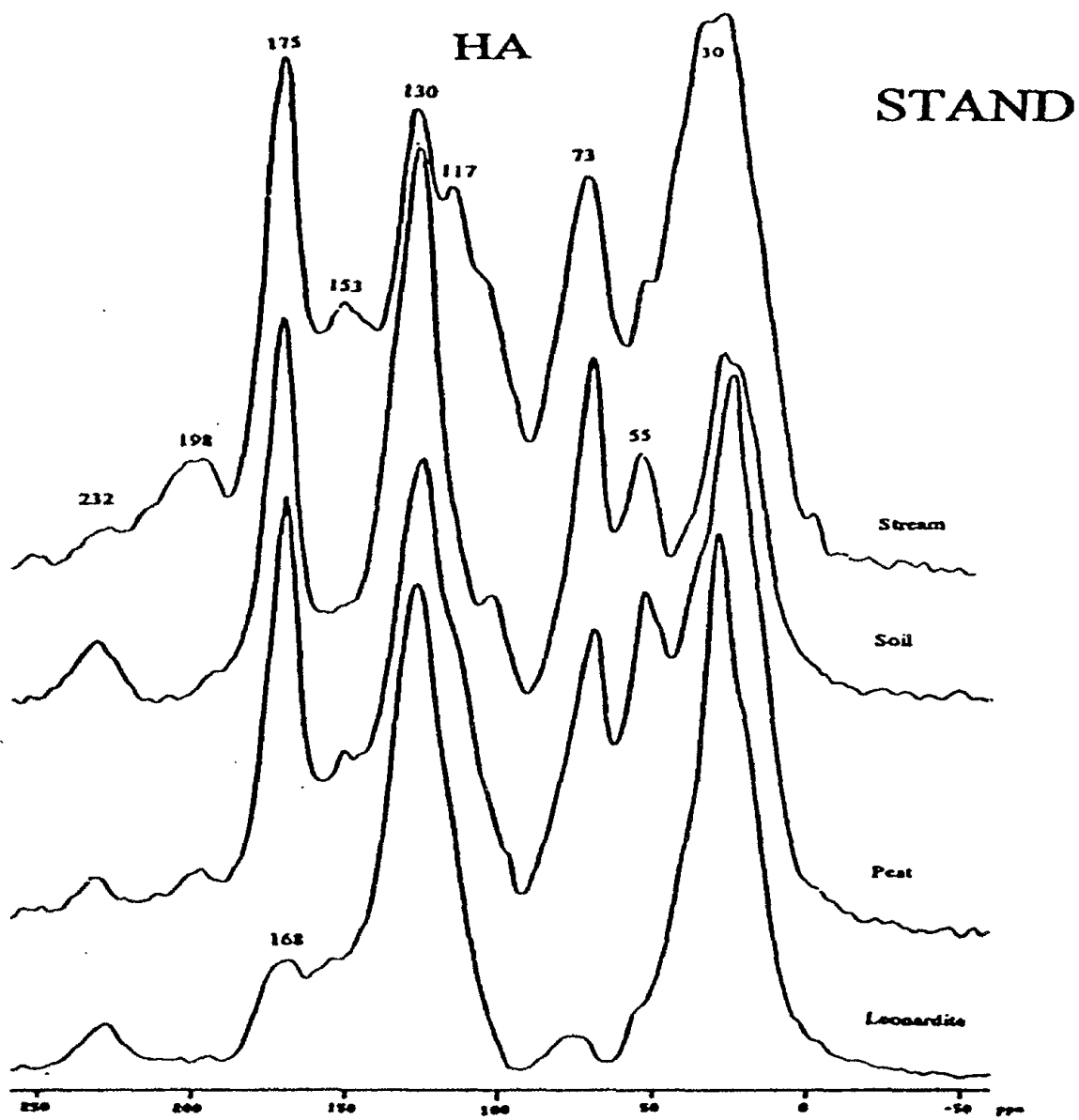


Fig. 22. ^{13}C NMR spectra of the standard humic acid (by IHSS)

2. 퇴비화 과정중 추출한 humic acid의 분자량 분포 특성

퇴비화 과정중에 퇴비로부터 추출한 humic acid의 분자량 분포특성을 측정한 결과는 Fig 23과 같았다.

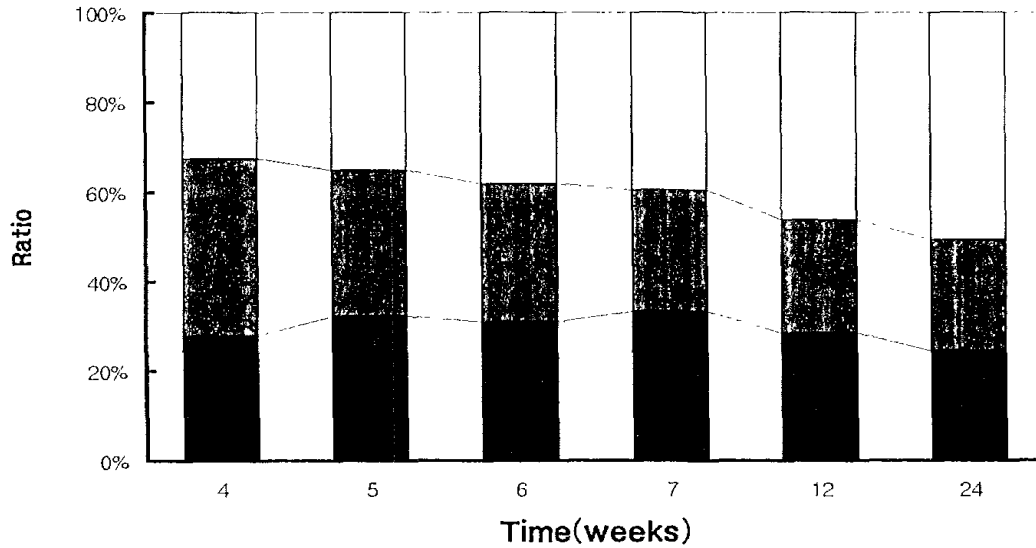


Fig. 23. Distribution of molecular size of humic acid during composting of sludge compost

- : >100,000 molecular weight
- ▨ : 10,000 - 100,000 molecular weight
- : <10,000 molecular weight

Fig 23에 나타난 바와 같이 퇴비화가 진행됨에 따라 분자량 100,000이상은 32.44, 35.29, 38.21, 39.47, 46.30, 50.69%로서 증가하는 경향이 뚜렷이 관찰되었으며 100,000이하 10,000이상의 물질은 39.62, 32.67, 30.77, 27.16, 25.27%로서 초기에 비해 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 10000이하의 부식산 함량은 27.94, 32.04, 31.02, 33.37, 28.43%로서 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

퇴비의 부숙화 과정중 부식산의 분자량 변화는 고분자, 즉 분자량 100,000이상의 비율이 점점 높아지고 상대적으로 100,000이하 10,000이상의 물질은 점점 감소하는 추세를 나타내어 이 부분의 물질이 고분자 쪽으로 전환되어 가는 비율이 큰 것으로 추정하였다. 그러나 저분자에 속하는 물질 즉, 분자량 10,000이하의 물질은 퇴비화 과정 중간단계에서 약간 증가하는 경향을 나타내기는 하였으나 다시 감소하여 저분자량 물질은 퇴비화 과정 전과정에서 비슷한 수준이었다.

여 백

제 5 장

퇴비의 근적외 스펙트럼 특징

여 백

제 5 장 퇴비의 근적외 스펙트럼 특징

제 1 절. 서 설

현행 퇴비의 이화학성분 측정 기술을 대폭 개선하여 단기간 내에 기술의 지도보급과 농가의 수익증대 및 국제 경쟁력을 향상시키기 위해서는 복잡한 분석조작을 거치지 않고, 여러 분석 결과를 단시간에 동시에 알 수 있는 방법이 필요하며, 이러한 요구에 만족을 줄 수 있는 기술로서는 근적외선을 이용한 비파괴 측정기술을 들 수 있다.

비파괴 분석법이란 농산물의 외부에서 광, 진동, 전자파 등의 물리적 에너지를 투과 혹은 반사시키고 이때 생기는 에너지 변화를 해석하여 시료의 이화학적 특성이나 성분을 분석하는 간접적인 품질 측정 방법이다. 비파괴 분석법은 분해, 추출, 정제, 농축, 가열 등 시료의 전처리를 필요로 하는 종래의 화학 분석에 비해 다량의 화학 약품이나 숙련된 기술자를 필요로 하지 않고 동일 시료를 반복하여 사용할 수 있을 뿐 아니라 다양한 품질 성분을 동시에 분석할 수 있고 신속한 선별 및 등급 판정을 위한 자동화 시스템(On-line)에 적용하기가 쉽다.

적외영역은 근적외, 중적외 및 원적외 영역으로 나눌 수 있는데(Fig. 24) 그 중 중적외 영역을 일반적으로 적외선이라고 부른다.

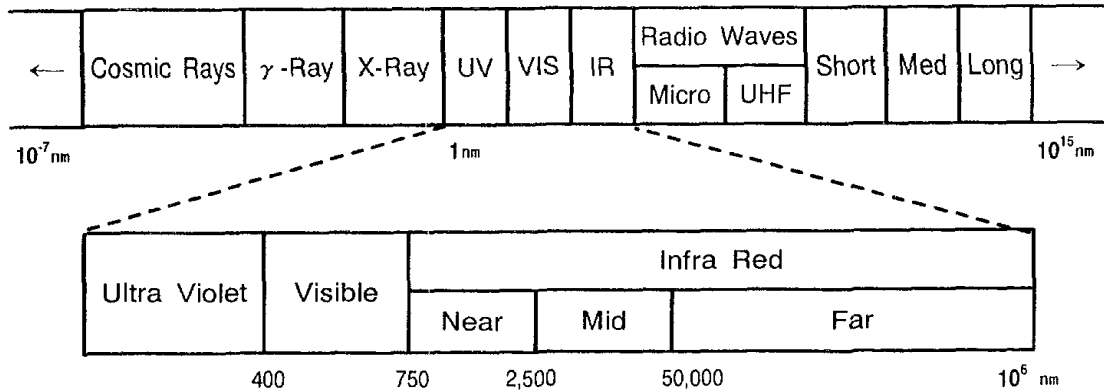


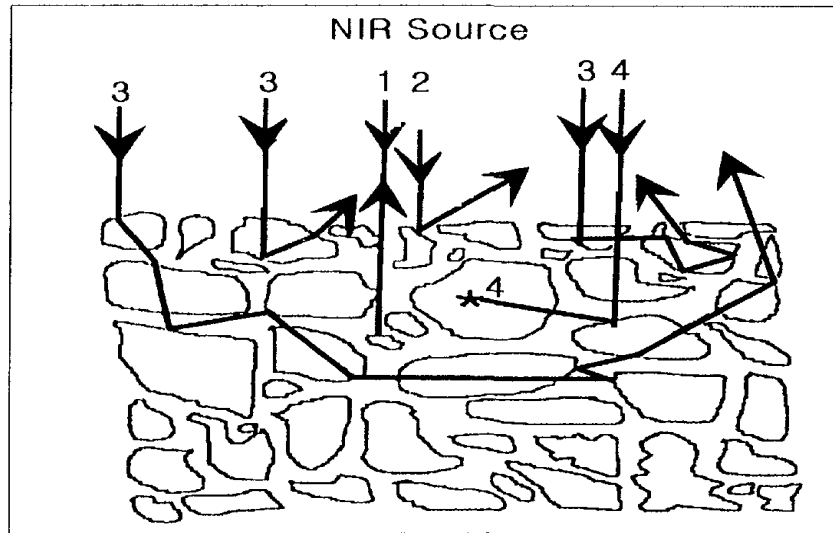
Fig. 24. Near infrared region in the electromagnetic spectrum

중적외선을 이용한 분석법은 스펙트럼의 흡수피크로부터 물질의 구성 관능기를 알 수 있으나, 수분의 O-H에 대한 민감성 때문에 수분을 많이 함유한 시료의 정량 및 정성분석에는 부적합하다. 근적외 영역에는 중적외 영역에서 분자의 여기현상에 따른 기본 진동음의 배음(overtone) 및 결합음이 겹쳐서 나타나는데 이러한 겹침현상으로 인해 1960년대에는 관능기의 유래를 특정 파장에 귀속하기 어렵다는 점이 중적외에 대한 결점으로 간주되었으나 1970년대에 들어와서는 오히려 좁은 영역의 근적외 스펙트럼을 측정하여 다성분을 동시에 측정할 수 있다는 장점으로 강조되었다. 또한 특정 파장에 있어서 흡광도가 극히 낮아 즉 광학밀도가 낮기 때문에 시료를 전혀리 없이 그대로 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

근적외 분광분석법은 상기 비파괴방법 중 가장 진전된 방법으로 알려져 있다.

근적외선을 이용한 품질 평가법은 식품이나 농산물을 구성하는 성분들의 관능기인 C-H, C-O, O-H, N-H등이 근적외 영역에서 나타내는 흡수를 응용한 것으로서 수분, 탄수화물, 지질, 단백질 및 섬유소 등의 화학 성분뿐만 아니라 경도 등의 물리적 특성의 계측에도 사용되고 있다.

근적외 광원으로부터 방출된 빛이 적분구 아래의 석영 창을 통해 시료에 조사되면 여러 경로를 거쳐 확산반사 되는데, 즉 조사된 방향으로 즉시 반사되어 되돌아가거나(Fig. 25.의 1) 표면이나 세포 내부에서 확산반사 되기도 하며(Fig. 25.의 2와 3) 세포 내에서 흡수되어 반사되지 못하는(Fig. 25.의 4) 등 여러 경로를 거친다.



- 1. Specular(not detected) 2. Specular(detected)
- 3. Diffuse reflections 4. Absorption

Fig. 25. Several pathways of diffuse reflection.

근적외선법의 개략적인 원리는 측정하고자 하는 시료에 전자파 에너지가 투입되고 반사될 때 생기는 에너지 차이를 수량화하여 퇴비의 이화학성분에 관계되는 물질과의 상관관계로서 정량분석을 가능케 할 수 있다는 것이다.

상기와 같이 비파괴 측정에 활용되고 있는 분광학적 원리들을 간략히 소

개하면 그림 24에서 보는 바와 같이, 전자파 영역 중 자외·가시 분광법은 외곽원자의 에너지 충격에 대한 여기 현상을 응용하고 있으며, 적외 분광법에서는 물질을 구성하는 분자의 진동에 의해 분석 목적으로 투입된 에너지가 감소되는 현상을 이용하고 있다.

정량에 구사하는 다변량 해석 과정의 보기는 Fig 26과 같다

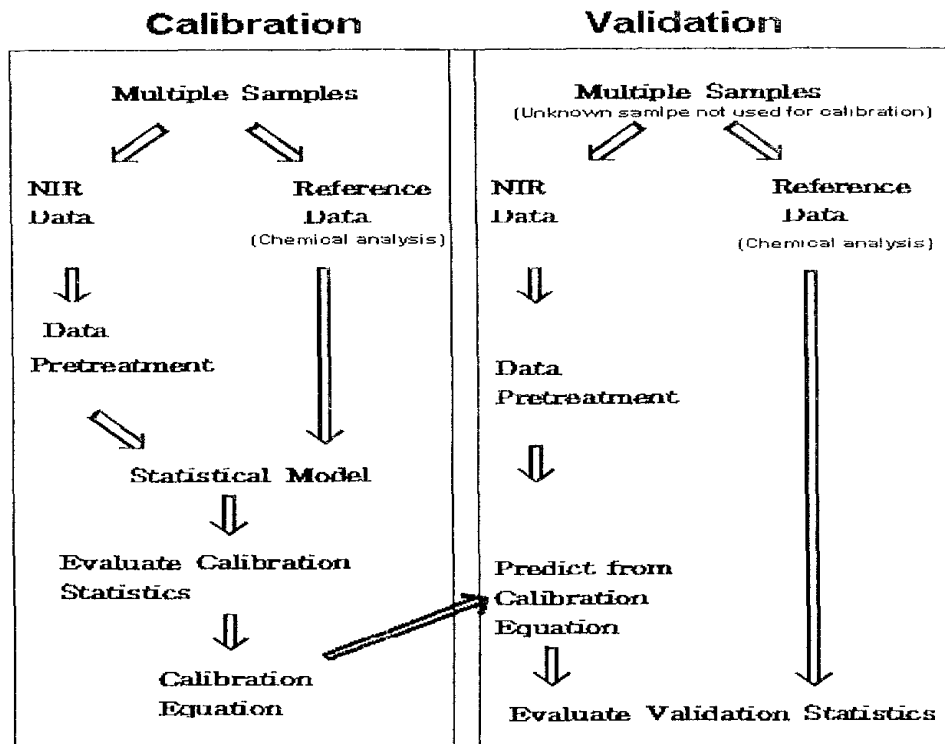


Fig. 26. Procedure for calibration and its validation of NIRS.

퇴비의 품질인증제 시행을 위해서는 퇴비 품질을 비파괴적으로 신속·정확하게 측정할 수 있는 비파괴 분석기술을 확립하는 것이 우선적인 과제라 할 수 있을 것이다.

제 2 절 재료 및 방법

1. NIR을 이용한 퇴비의 비파괴 품질 측정

퇴비를 건조시킨 후 2mm체를 통과시킨 것과 시료를 건조 분쇄하여 0.5mm체를 통과시킨 것을 근적외 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다. 시료는 Fig 27과 같은 정형화된 밀폐형 시료컵에 충전한 후 연구용 근적외 분광기 (InfraAlyzer 500, Bran+Luebbe Co., Germany)를 사용하여 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 확산 반사 방식(Fig 28.)으로 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

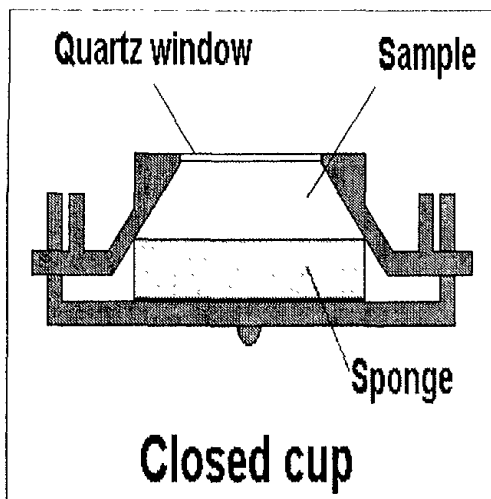


Fig 27. Compost sample loading cell type for measurement of NIR system

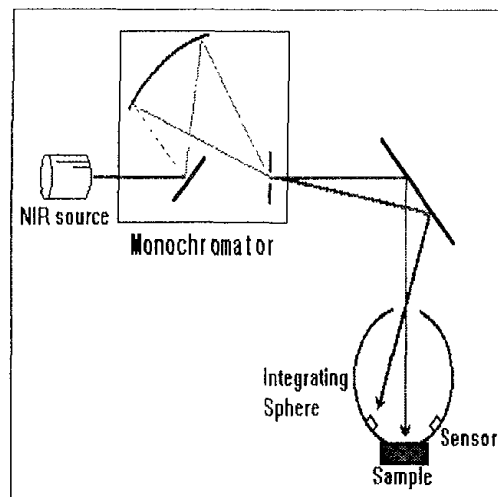


Fig 28. Scheme of Near Infrared Reflectance system

퇴비시료로부터 얻어진 원 스펙트럼은 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software, Bran+Luebbe Co., Germany)를 이용하여 미분하였으며, 검량식 작성용과 검정용 시료는 3:2의 비율로 배분하여 근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 물리화학적 분석법에 의해 얻어진 데이터 간에 중회귀분석(Multiple Linear Regression) 및 최소부분자승회귀분석(Partial Least Squares Rgression)을 행하여 검량식을 작성한 후 검량식의 정확도를 중상관계수(R), SEC(Standard Error of Calibration) 및 SEP(Standard Error of Prediction)로 검정하였다.

2. 다변량 해석

근적외 분광분석법은 다변량 해석을 필수로 하는 분야라고 볼 수 있는데 다변량 해석, 즉 chemometrics에서 가장 중요한 것은 검량식 작성이라고 할 수 있다. 검량식 작성 방법에는 다양한 통계적 방법이 있으나 분류 분석과 정량 분석으로 나누어서 설명할 수 있다. 본 연구에서는 정량분석을 하는 것을 목적으로 하고 있어 정량분석에 국한해서 다변량 해석을 실시하였으며 각 성분치를 IDAS, SESAME 프로그램으로 다변량 해석하여 비파괴 측정을 할수 있는 검량식을 작성하여 사용하였다.

가. NIR 패턴 분석

측정된 근적외 스펙트럼 데이터는 IDAS 프로그램 및 SESAME (BRAN+LUEBBE, Co., Ltd, Germany) 프로그램으로 데이터의 전처리를 수행하였다. 스펙트럼의 패턴관찰을 위한 데이터 전처리로는 2차 미분 방법이 주로 사용되고 있는데, 2차 미분 조건은 segment를 1로 gap size를 0으로 하였다.

2차 미분 스펙트럼은 각 피크가 아래로 돌출할수록 흡수가 강함을 의미하

는데 화학관능기별로 흡수 패턴을 근적외 스펙트럼으로 확인하기 위해 유용한 데이터 전처리 방법의 하나이다.

나. 중회귀 분석(MLR)

중회귀 분석은 근적외 스펙트럼 데이터와 같이 변수가 매우 많은 경우에 사용되는 회귀 분석 방법으로서 본 연구에서는 grating type NIR 장치의 경우 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 근적외 스펙트럼 데이터를 수집하였으므로 701개의 데이터가 있고, filter type NIR 장치는 19개의 고정 필터를 사용하여 19개의 변수가 있을 수 있다. 따라서 701개의 데이터 중 물리화학적 성분과의 상관관계가 있는 유용한 파장의 흡광도 값만을 이용하여 검량식을 작성하는 방법이다.

본 방법은 변수를 선택하는 방법에 따라 다양한 방법이 있는데, 본 연구에서는 forward step wise 방법으로 calibration set에 대한 중상관계수(R)와 검량식의 오차(SEE))를 계산하였다. Forward step wise search 방법은 701개소의 근적외 데이터 값 중 유용한 파장을 선택함에 있어 처음 2 파장은 combination search 방법에 의해 선택하고 점차적으로 유용한 파장을 1개씩 증가하는 방법이다. 이 때, 이미 선택된 파장은 고정되는 것이 아니라 추가로 선택되는 파장에 의해 검정되어 재수정을 이루는 forward step up search 방법의 개량 방법이라고 할 수 있다. Test set에 의한 검정 오차를 RMSEP로 나타내었다. 이들의 계산 방법은 다음과 같다.

$$R = \sqrt{1 - \frac{SEE^2 \cdot (n - k - 1)}{SD_{prop} \cdot (n - 1)}}$$

n : number of spectra in the calibration set

k : number of search wavelengths

SD_{prop} : Standard Deviation of the reference property values

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum (y_{pred} - y_{ref})^2}{n - k - 1}}$$

n : number of spectra in the calibration set

k : number of search wavelengths

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum (y_{pred} - y_{ref})^2}{n}}$$

다. 부분최소자승 회귀분석(PLSR)

주성분을 추출하여 회귀분석을 행하는 방법으로 추정하고자하는 모집단의 보다 정확한 모델을 개발하기 위해 시료로 선택되어진 sample의 추정값, 즉 물리화학적 데이터도 모델에 이용하여 검량식을 만드는 방법이다. 검량식 작성에 계산되어지는 결과 값은 모델의 추정 값을 입력하여 계산되어진다.

제 3절 결과 및 고찰

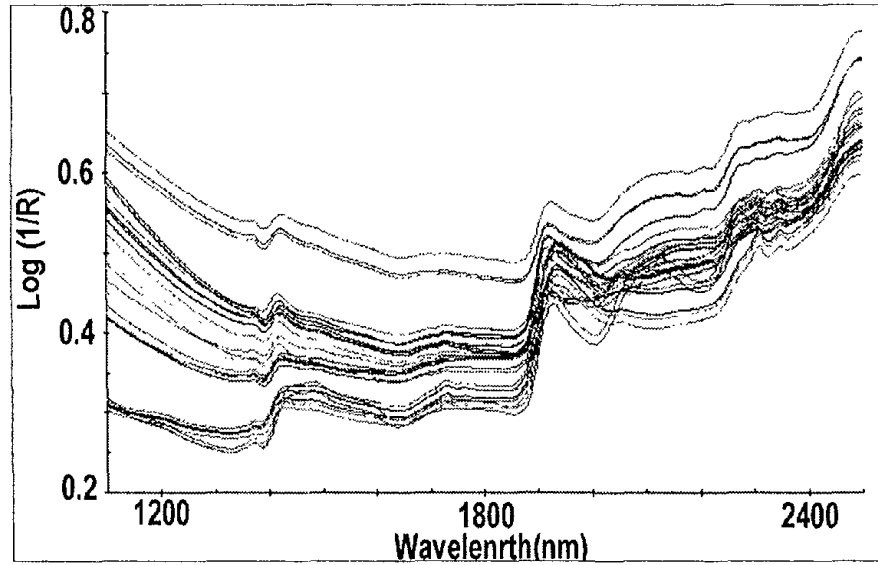
1. 퇴비의 전자파 흡수 양상 및 특징 해석

가. 시판퇴비의 근적외 스펙트럼

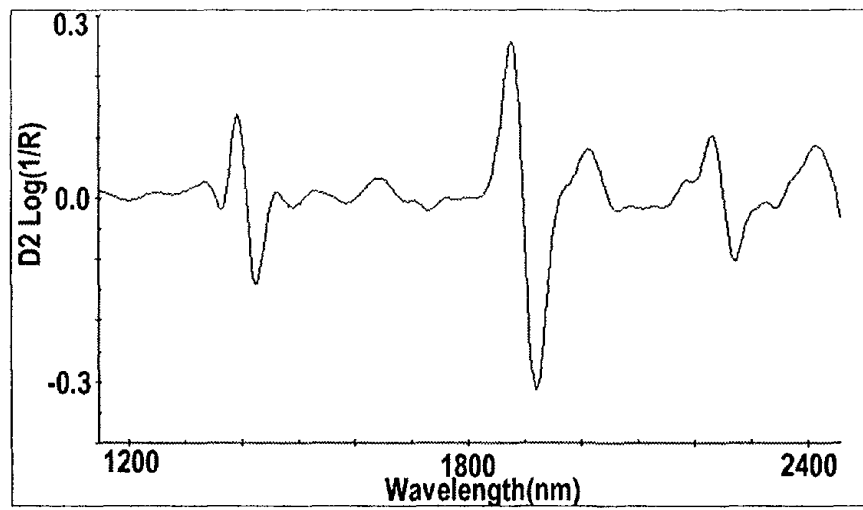
건조한 시판퇴비 시료의 근적외 원 스펙트럼과 이차 미분 처리한 스펙트럼은 Fig 29와 같다.

근적외 원 스펙트럼은 Fig 29-(a)에 나타난바와 같이 각 퇴비시료마다 특징적인 흡수 스펙트럼을 관찰할 수 있었으며 이를 이차 미분 처리한 스펙트럼인 Fig 29-(b)에 나타내었다.

스펙트럼에서 볼수 있듯이 1450nm와 1940nm 영역의 흡수피크는 수분을 구성하는 OH기의 흡수에 기인하는 것으로 해석되며 2000~2400nm 영역에서 나타나는 흡수피크는 퇴비내의 단백질 및 당질, 섬유소 등에 의한 것으로 해석되어 이 파장영역이 퇴비의 비파괴 측정을 가능하게 하는 퇴비 유래의 고유 흡수 파장인 것으로 추측되었다.



(a) raw spectra



(b) second derivative spectra

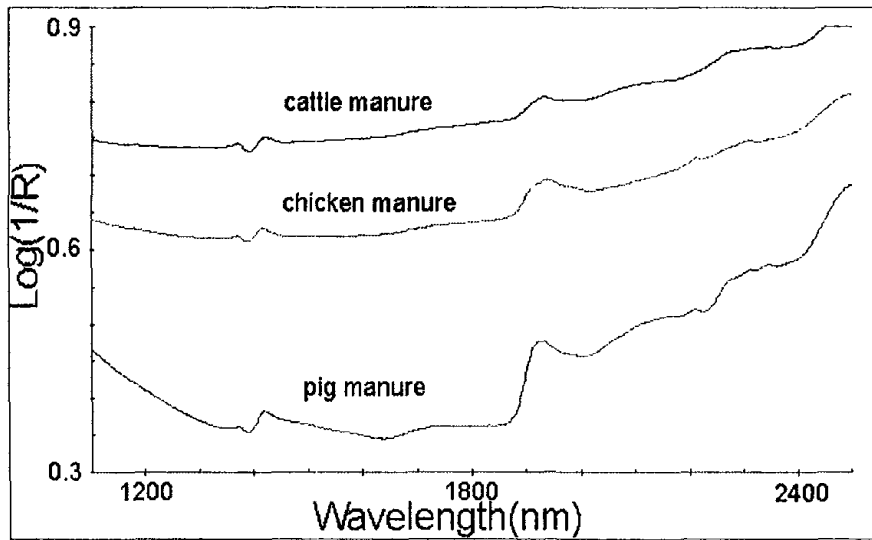
Fig. 29. Near infrared reflectance spectra obtained from the compost

나. 퇴비 제조 원료에 따른 근적외 스펙트럼 비교

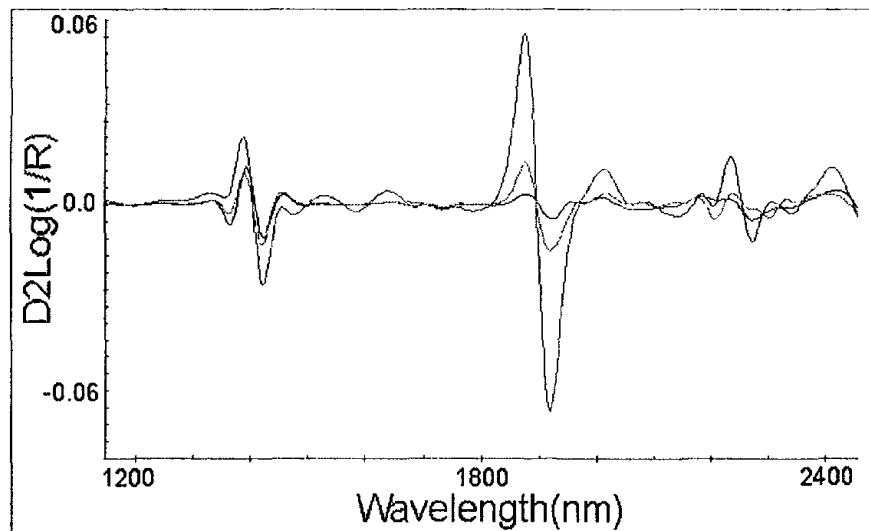
우분, 돈분 및 계분 퇴비의 근적외 원 스펙트럼을 얻었으며 이를 이차 미분하여 이차미분 스펙트럼을 Fig 30에 나타내었다.

퇴비로부터 얻어진 근적외 원스펙트럼에서는 각각 유사한 흡수 패턴을 나타내었으나, 각 제조원료에 따라 Fig 30에서 보듯이 약간의 차이를 나타내었다.

또한 이차 미분 스펙트럼에서는 특히 2100nm 이상의 영역에서 제조원료에 따른 흡수피크의 차이를 나타내어 이 영역을 통해 퇴비 주재료인 가축분의 종류를 판단할 수 있는 정보를 알 수 있을 것으로 추정되었으며 얻어진 근적외 스펙트럼은 유사한 패턴을 나타내나 각각 특징적인 흡수피크를 나타냄을 알 수 있었다.



(a) raw spectra



(b) second derivative spectra

Fig 30. NIR spectra of cattle manure, chicken manure and pig manure compost

다. 퇴비 중 수분유래 흡수파장

퇴비시료 중 화학분석을 통해 수분함량을 측정하였을 때 그 함량이 차이나는 시료를 선택하여 근적외 스펙트럼을 측정하여 2차 미분한 결과(Fig 31.), 1450nm 및 1940nm 영역에서 수분함량에 비례하여 흡수피크가 증가함을 나타내고 있어 이 영역이 NIR에 의한 퇴비의 수분함량 측정에 중요한 파장으로 판단되었다.

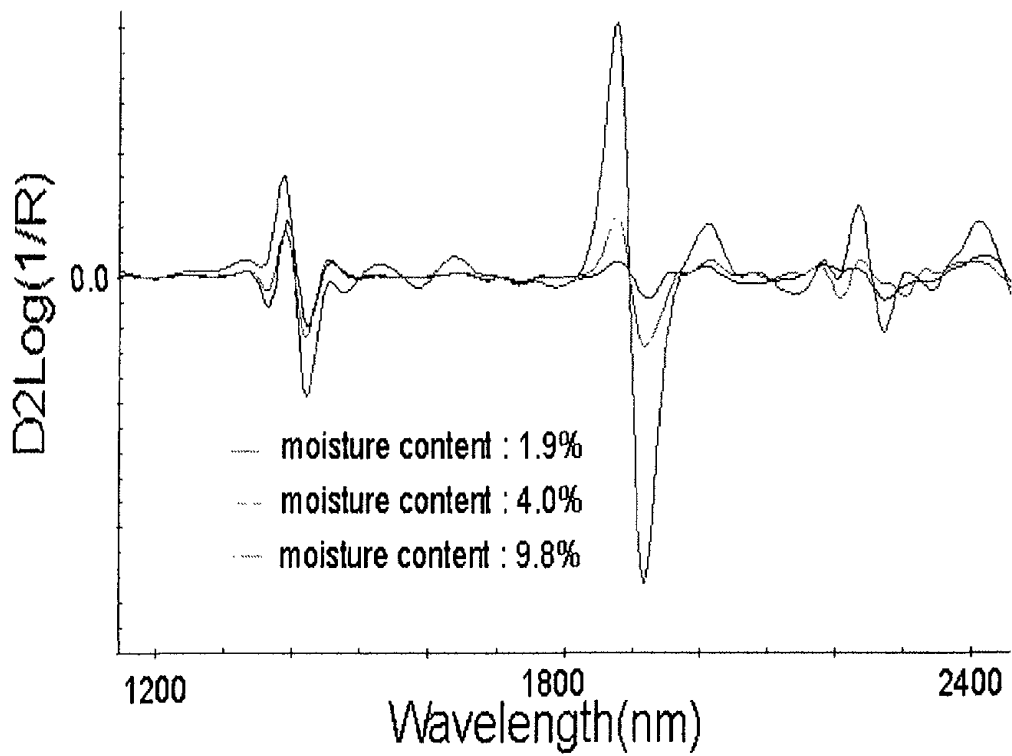


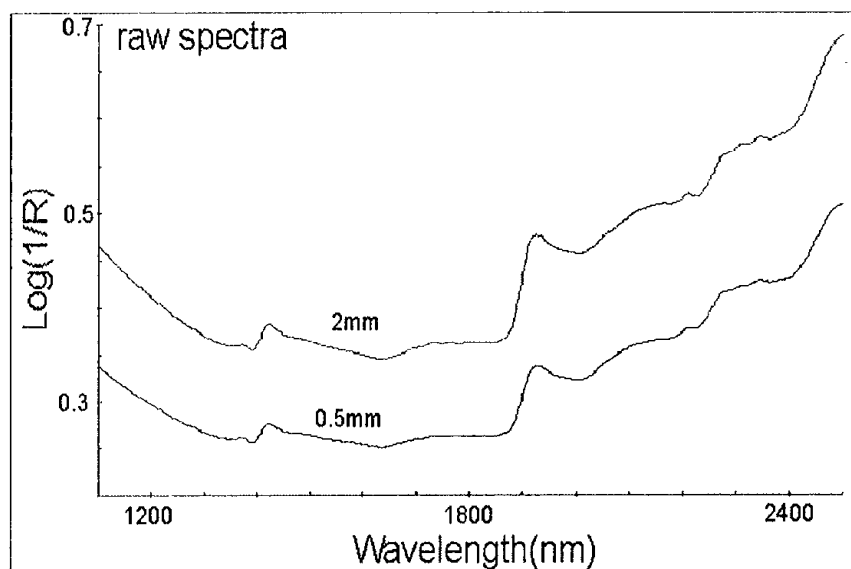
Fig. 31. Comparison of spectra of the compost with different moisture contents

라. 퇴비입도에 따른 근적외 스펙트럼 비교

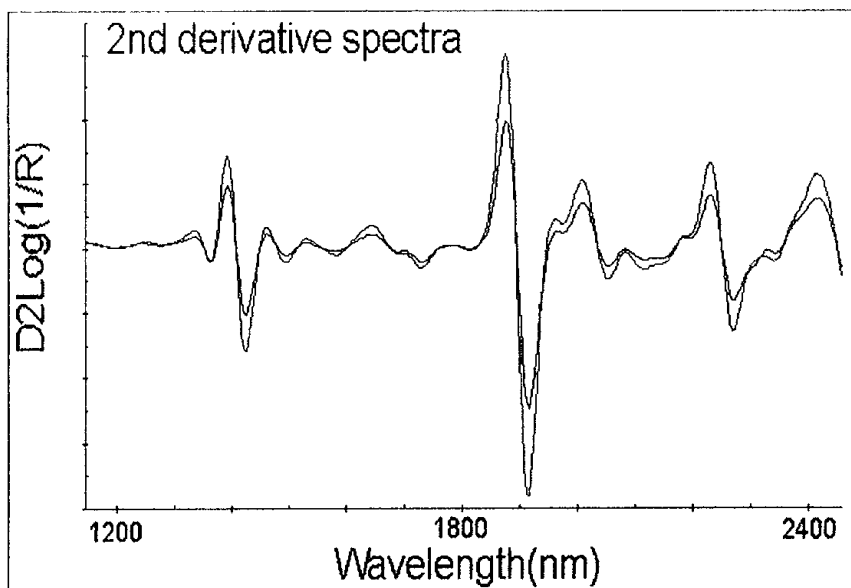
본 연구에 사용된 확산 반사 방식의 근적외 측정법은 시료의 입도에 따라 그 흡수피크가 차이가 있을것으로 생각되어 시료의 입도를 다르게 하였을 때 근적외 흡수파장의 차이를 측정하였다.

시판퇴비 190점을 대상으로 2mm 체를 통과한 것과 이를 분쇄기로 마쇄한 후 0.5mm 체를 통과시킨 퇴비시료를 사용하여 각각의 근적외 스펙트럼을 취득하여 이를 Fig 32 나타내었다.

Fig 32에서 보는 바와 같이 입도가 클수록 $\text{Log}(1/R)$ 값, 즉 반사율이 높게 나타났다. 이는 동일한 용적상에서 퇴비시료의 입자수가 적기 때문에 상대적으로 입사광에 대한 반사정도가 높아진 것이며 원 스펙트럼을 이차 미분한 경우도 1100nm에서 2500nm 까지 전 영역에서 거의 동일한 폭으로 흡광도에 차이를 나타내어 입도에 따른 흡수차이임을 알 수 있다. 따라서 시료 입자의 크기가 고르지 못할 경우는 근적외 영역의 각 파장에 있어서 흡광도 값에 차이를 나타내게 되므로 정확하고 재현성 있는 결과를 얻기 위해서는 시료의 입도를 균일하게 조정하는 것이 좋을 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 퇴비 시료의 수분, 유기물, 전질소 함량에 대해 시료의 입도가 비파괴 측정 정확도에 미치는 영향을 조사하기 위해 입도를 0.5mm이하 및 2mm이하의 시료로 구분하여 입도의 영향에 대해 조사하였다.



(a) raw spectra



(b) second derivative spectra

Fig. 32. Comparison of spectra of the compost with different particle sizes

2. 퇴비내 이화학성의 비파괴 측정에 미치는 입도의 영향

가. 수분함량 측정에 미치는 입도의 영향

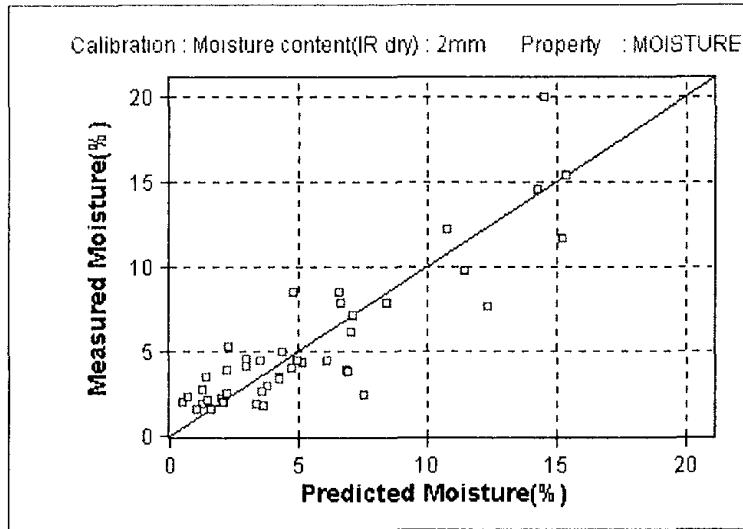
1) 2.0mm 이하 입자(이하 입도 2.0mm로 표시)

적외선 건조법으로 측정한 수분함량치와 시료의 근적외 스펙트럼 데이터 간에 작성된 검량식을 비교하면 상관계수(R)는 0.874, 측정오차(SEC)는 2.085%를 나타내었으며, 가열감량법으로 측정한 수분함량치를 사용하여 검량식을 작성한 경우는 상관계수(R) 0.877, 측정오차(SEC)는 2.226%의 측정오차를 나타내어 적외선 건조법을 사용한 경우가 수치적으로 더 정확하게 나타났다. (Fig 33)

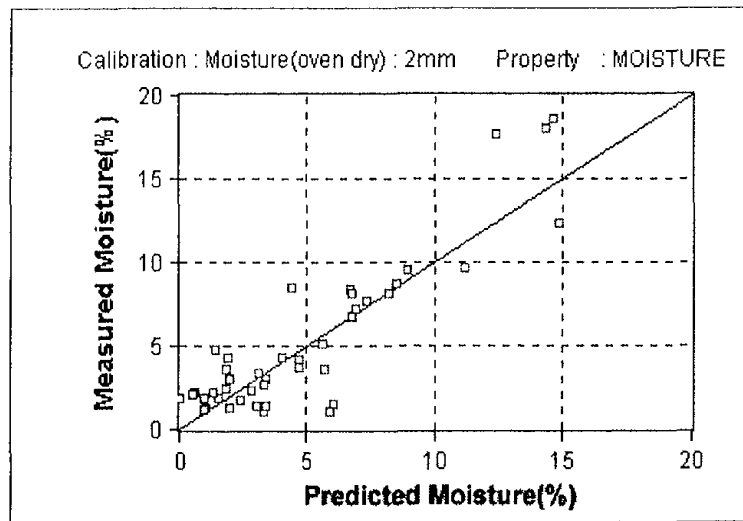
2) 0.5mm 이하 입자(이하 입도 0.5mm로 표시)

적외선 건조법으로 측정한 수분함량치와 시료의 근적외 스펙트럼 데이터 간에 작성된 검량식에서 상관계수는 0.653, 측정오차는 2.040%를 나타내었으며, 가열감량법의 경우는 상관계수 0.853, 2.159%의 측정오차를 나타내어 적외선 건조법을 사용한 경우가 더 정확하게 나타났다. (Fig 34)

또한 동일한 수분측정법에 있어서는 입도 2mm 보다 입도 0.5mm 시료를 사용한 경우 NIR의 비파괴 정확도가 더 높았다. 이는 퇴비의 수분함량 측정은 입도 0.5mm 의 작은 입자의 시료로 적외선 건조법으로 측정한 분석치를 사용하여 검량식을 작성할 때 NIR의 비파괴 측정 가능성이 보다 높은 정확도를 나타낼 수 있어 수분측정에는 이와 같이 입도를 0.5mm이하로 조절하고 또한 적외선 건조법에 의해 수분을 측정하는 조건으로 비파괴 측정을 하여 그 측정 정확도를 높일 수 있었다.

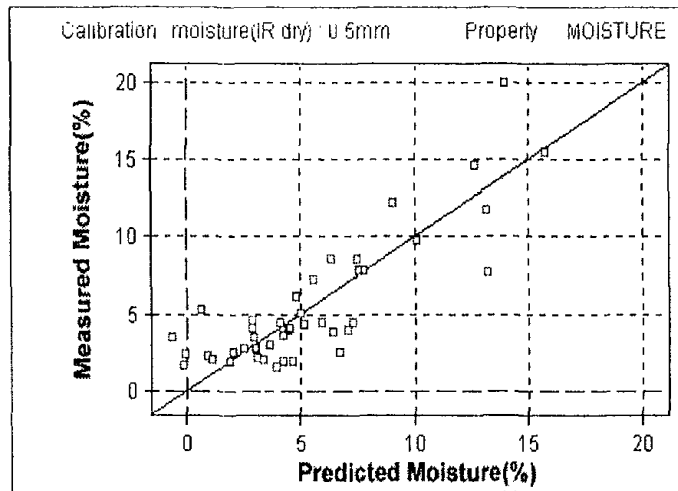


(a) IR dry

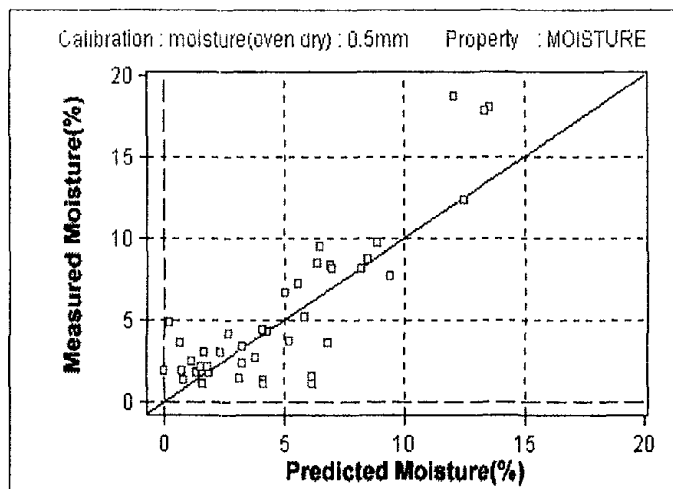


(b) Oven dry

Fig. 33. NIR predicted versus measured moisture contents of the compost with different particle sizes(<2mm)



(a) IR dry



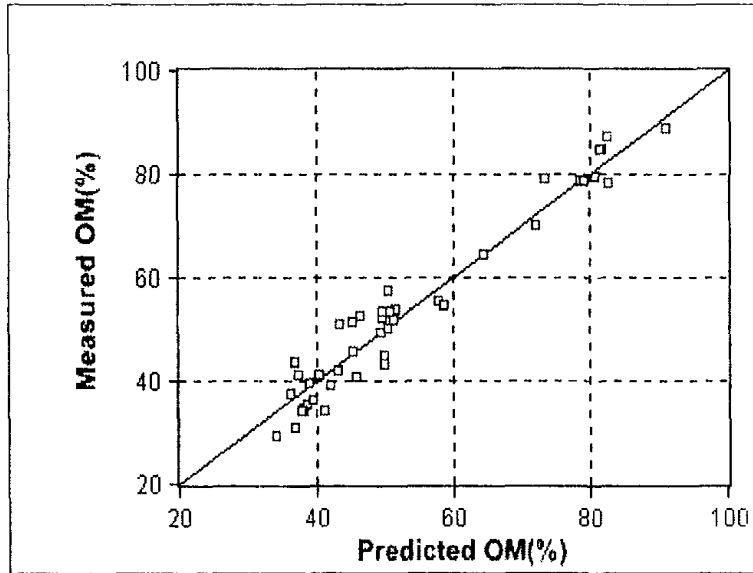
(b) Oven dry

Fig. 34. NIR predicted versus measured moisture contents of the compost with different particle sizes(<0.5mm)

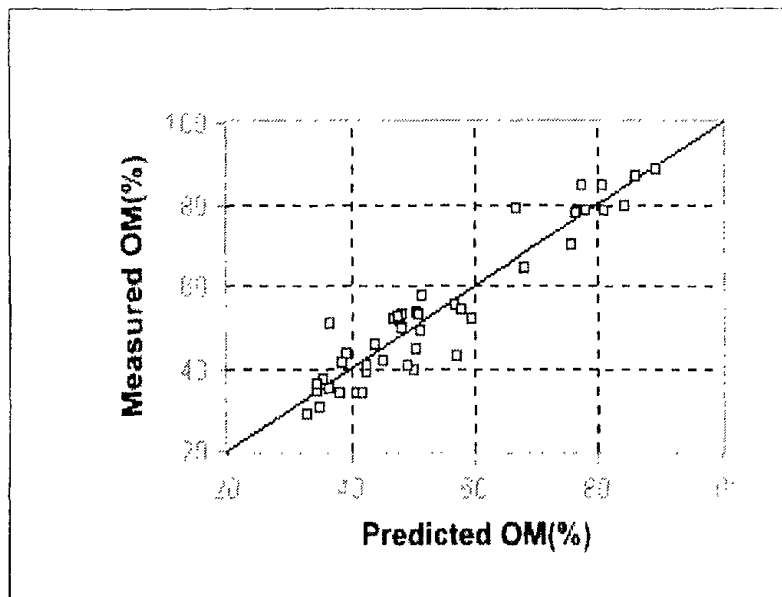
나. 유기물 함량 측정에 미치는 입도의 영향

유기물 함량의 비파괴 측정시에 입도의 영향을 알아보기 위해 입도 2mm 퇴비시료의 유기물 함량으로 작성한 검량식의 경우, PLSR 분석의 8 factors를 사용하여 가장 정확한 검량식을 작성할 수 있었으며 중상관계수 (R)는 0.929, 측정오차(RMSEP)는 5.57%이었다. 또한 입도 0.5mm 퇴비시료를 사용한 경우, 중상관계수는 0.953, 측정오차는 3.98%로서 2mm 퇴비시료보다 비파괴 측정정확도가 더 높았다(Fig 35.).

이와 같은 결과로 유기물의 비파괴 측정시에는 시료 입도를 0.5mm이하로 조절하는 것이 비파괴 측정 정확도를 향상 시킬 수 있을 것으로 판단되었다.



(a) <2mm



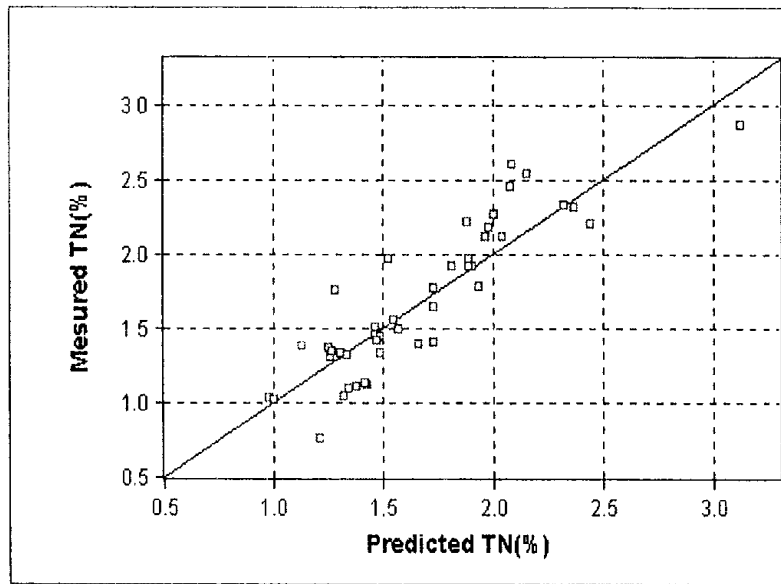
(b) <0.5mm

Fig. 35. NIR predicted versus organic matter contents of the compost with different particle sizes

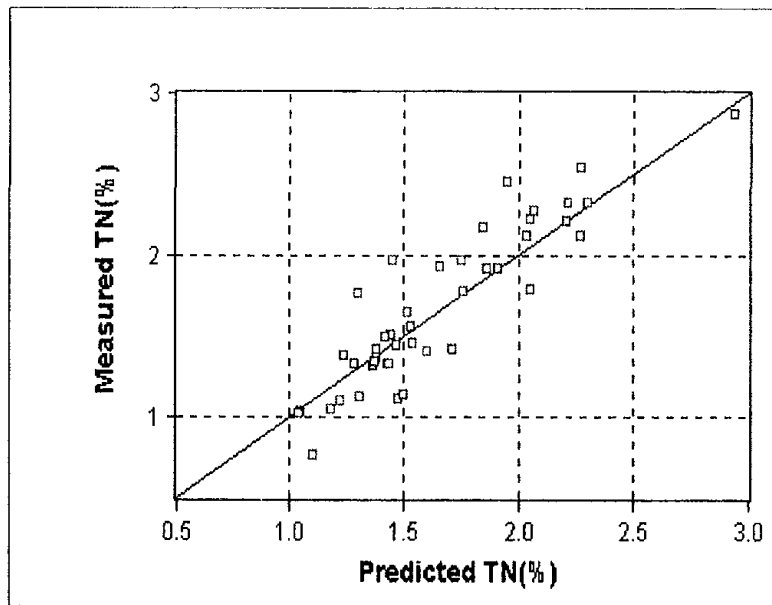
다. 전질소 함량 측정에 미치는 입도의 영향

입도 2mm 퇴비시료 93점의 auto-kjeldahl법에 의해 측정된 전질소 함량으로 검량식을 작성한 후 미지시료 43점에 대입한 결과, 중상관계수(R)는 0.929, 측정오차(RMSEP)는 5.570%이었으며, 입도 0.5mm 퇴비시료의 경우 중상관계수는 0.953, 측정오차는 3.980%를 나타내어 0.5mm 시료를 사용한 경우가 2mm 시료를 사용한 경우보다 비파괴 측정정확도가 더 높았다(Fig 36).

이상의 결과와 같이 입도가 퇴비의 비파괴 측정 정확도에 그 영향을 미칠 수 있는 것으로 조사되었으며 입도가 작을수록 비파괴 측정 정확도는 향상되는 결과를 가져오는 결과를 나타내었다. 본 연구에서도 비파괴 측정은 이와 같은 결과를 근거로 시료의 입도를 0.5mm 이하로 조절하여 근적외 스펙트럼을 취득하여 연구에 사용하였다.



(a) <2mm



(b) <0.5mm

Fig 36. NIR predicted versus total nitrogen content of the compost with different particle sizes

제 6 장

근적외 분광분석법을 응용한 퇴비 이화학 성분의 비파괴 측정

여 백

제 6 장 근적외 분광분석법을 응용한 퇴비 이화학 성분의 비파괴 측정

제 1 절 서 설

근적외 분광분석법은 측정하고자 하는 시료에 전자파 에너지가 투입되고 반사될 때 생기는 에너지 차이를 수치화하여 퇴비의 이화학성분에 관계되는 물질과의 상관관계로서 정량분석을 가능케 할 수 있다는 것으로 미국의 K. Norris(1963)가 곡류나 oil crops의 수분 측정을 위해 특별히 설계한 근적외 분석계를 사용하여 700-2400nm 영역에서 투과 스펙트럼을 측정하는 것을 시초로 하여, 근적외선을 이용한 비파괴 측정은 식품, 농산물, 토양 등 다양하게 적용되고 있으며 측정 시료가 가진 관능기인 CH, CO, OH, NH 등이 근적외 영역에서 나타내는 흡수를 이용하여 각종 이화학 성분뿐만 아니라 경도 등의 물리적 특성의 계측에도 사용되고 있으며 널리 적용되고 있다.

현행 퇴비의 이화학성 분석의 단점인 장시간, 고경비, 전문인력 소요의 단점을 해결하기 위하여 복잡한 분석조작을 거치지 않고, 여러 분석 결과를 단시간에 동시에 알 수 있는 방법이 절실히 요구되고 있으며 이러한 요구에 만족을 줄 수 있는 방법을 개발하기 위하여 근적외선을 이용한 퇴비의 비파괴 측정기술을 도입하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 이화학성 분석

퇴비의 외적 품질판정 인자 및 이·화학성분석은 농촌진흥청 농업과학기술원에서 고시한 비료의 품질검사 방법 및 시료채취 기준에 준하여 실험을 수행하였다.

2. 비파괴 측정

퇴비를 건조시킨 후 시료를 건조 분쇄하여 0.5mm체를 통과시킨 것을 근적외 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다. 시료는 Fig 27과 같은 정형화된 밀폐형 시료컵에 충전한 후 연구용 근적외 분광기(InfraAlyzer 500, Bran+Luebbe Co., Germany)를 사용하여 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 확산 반사 방식(Fig 28.)으로 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

퇴비시료로부터 얻어진 원 스펙트럼은 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software, Bran+Luebbe Co., Germany)를 이용하여 미분하였으며, 검량식 작성용과 검정용 시료는 3:2의 비율로 배분하여 근적외 스펙트럼 데이터와 기존의 물리화학적 분석법에 의해 얻어진 데이터 간에 중회귀분석(Multiple Linear Regression) 및 최소부분자승회귀분석(Partial Least Squares Rgression)을 행하여 검량식을 작성한 후 검량식의 정확도를 중상관계수(R), SEC(Standard Error of Calibration) 및 SEP(Standard Error of Prediction)로 검정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 수분 함량

퇴비의 수분 함량을 비파괴 측정하기 위한 회귀분석 결과는 Table 10과 같으며, MLR의 경우 R은 0.91, SEP는 3.64%이었으며 PLSR의 경우 R은 0.89, SEP는 2.35%로 MLR보다 측정오차가 낮아 정확도는 좀 더 높았다. 수분의 실측치와 근적외 예측치 간의 상관관계는 Fig 36과 같으며 퇴비중의 수분함량을 비파괴 측정하는 것이 가능함을 알 수 있다.

Table 10. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and moisture content of commercial compost

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP (%)
MLR	absorbance, normalization	9	0.91	3.64
PLSR	absorbance, normalization	10	0.89	2.35

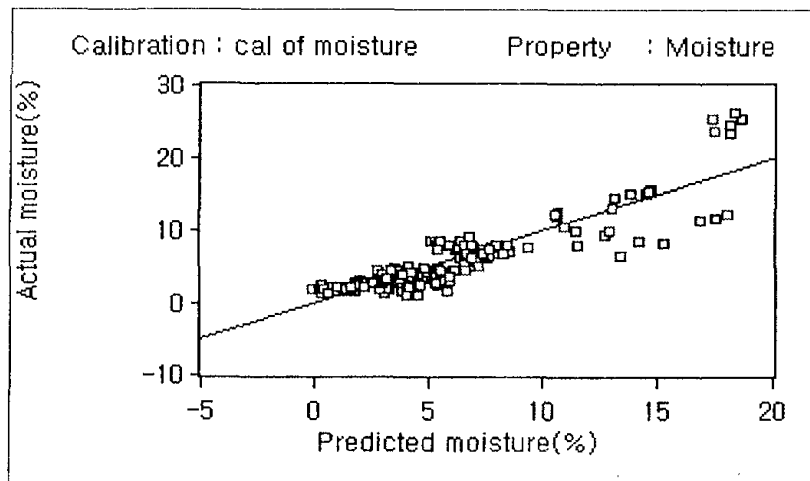


Fig. 37. NIR predicted versus measured moisture content in commercial composts

2. pH

Normalization 처리 후 회귀분석한 결과는 Table 11과 같다. MLR의 경우 9파장으로 구성된 검량식에서 R은 0.93, SEP는 0.48이었으며 PLSR의 경우 10개의 factor를 사용하여 R은 0.92, SEP는 0.43으로 두 분석이 모두 비슷한 상관성을 나타내었으나 측정오차는 PLSR의 경우 조금 더 낮았다. pH 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 38에 나타내었으며 높은 정확도로 pH의 예측이 가능함을 알 수 있었다.

Table 11. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and pH of commercial compost

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP
MLR	absorbance, normalization	9	0.93	0.48
PLSR	absorbance, normalization	10	0.92	0.43

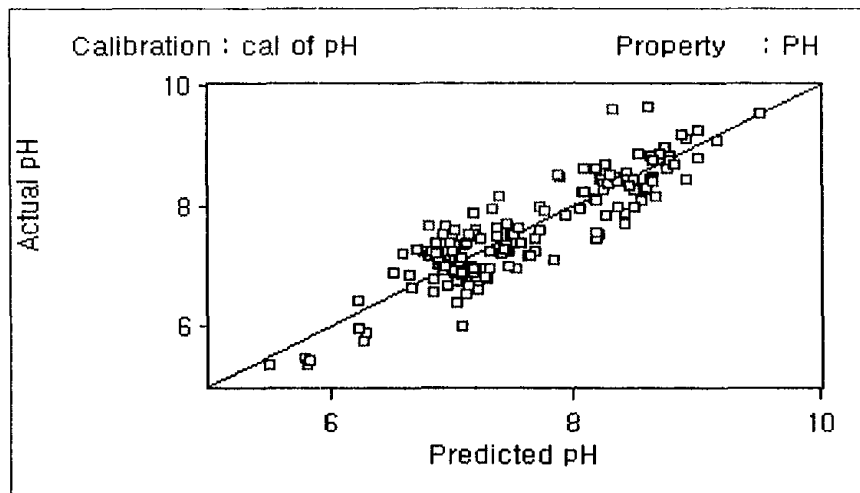


Fig. 38. NIR predicted versus measured pH in commercial composts

3. Total nitrogen

Total nitrogen의 MLR 및 PLSR에 의한 회귀분석결과는 Table 12와 같다. MLR 및 PLSR의 두 경우 모두 total nitrogen 함량치와 근적외 예측치간의 상관관계가 0.85 ~ 0.89로 유사하였으며 데이터 전처리 과정의 하나인 normalization과 smoothing처리에 의한 PLSR 결과 SEP가 0.34%로 가장 정확도가 높은 결과를 나타내었다. 이 때에 선택된 파장 factor가 10개로서 이 factor를 줄일 수 있는 연구가 더 수행되어야만 현장에서 더욱 정확하며 범용성있게 적용 가능한 비파괴 분석방법이 될 수 있을 것으로 판단된다.

Total nitrogen의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 36에 나타내었으며 비파괴 측정된 퇴비중의 total nitrogen함량은 R값이 0.87, SEP(%)가 0.34로 total nitrogen의 비파괴 측정이 가능함을 확인할 수 있었다.

Table 12. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and total nitrogen content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP (%)
MLR	absorbance, normalization	9	0.89	0.36
	second derivative, normalization, smoothing	9	0.86	0.35
PLSR	absorbance, normalization	10	0.87	0.35
	absorbance, normalization, smoothing	10	0.87	0.34
	second derivative, normalization, smoothing	10	0.85	0.37

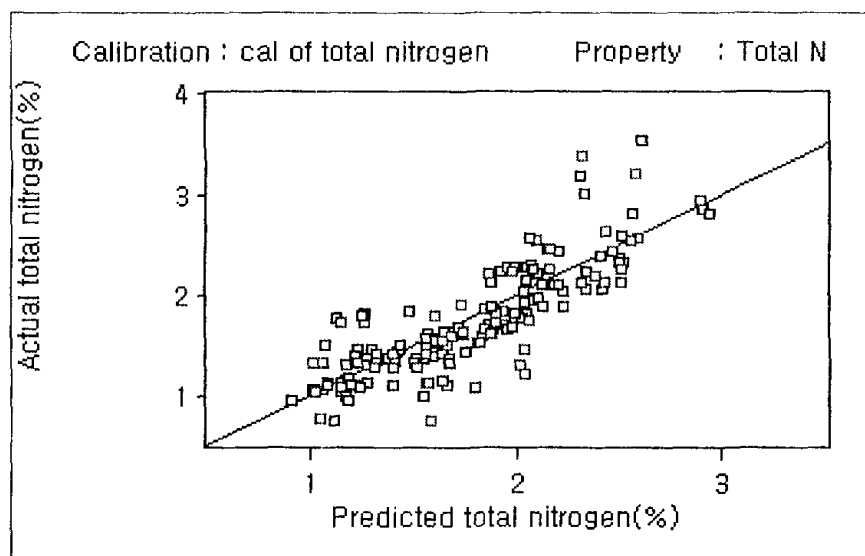


Fig. 39. NIR predicted versus measured total nitrogen content in commercial composts

4. EC(Electrical Conductivity)

퇴비의 EC를 분석하기 위한 회귀분석 결과는 Table 13과 같다. MLR의 경우 R은 0.91, SEP는 1.41ds/m이었으며 PLSR의 경우 R은 0.88, SEP는 1.50ds/m로 MLR에 의한 정확도가 조금 더 높았다. EC의 실측치와 근적외 예측치 간의 상관관계는 Fig 40과 같으며 퇴비의 EC를 비파괴 방법으로 측정하는 것이 가능함을 알 수 있다.

Table 13. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and EC of composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP (ds/m)
MLR	absorbance, normalization	9	0.91	1.41
PLSR	absorbance, normalization	10	0.88	1.50

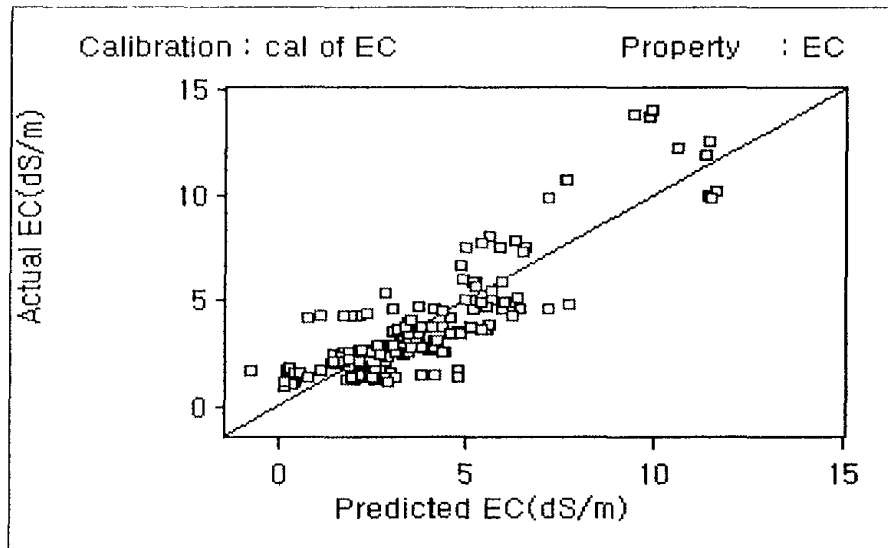


Fig. 40. NIR predicted versus measured EC in commercial composts

5. Ca 함량

퇴비의 Ca함량을 비파괴 측정하기 위한 회귀분석 결과는 Table 14와 같으며 MLR의 경우 R은 0.92, SEP는 3.0%이었으며 PLSR의 경우 R은 0.93, SEP는 2.27%로 MLR보다 조금 더 정확하였다. Ca의 실측치와 근적외 예측치 간의 상관관계는 Fig 41과 같으며 퇴비중의 Ca 함량을 비파괴 측정하는 것이 가능함을 알 수 있다.

Table 14. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and Ca content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP (%)
MLR	absorbance, normalization	9	0.92	3.00
PLSR	absorbance, normalization	10	0.93	2.27

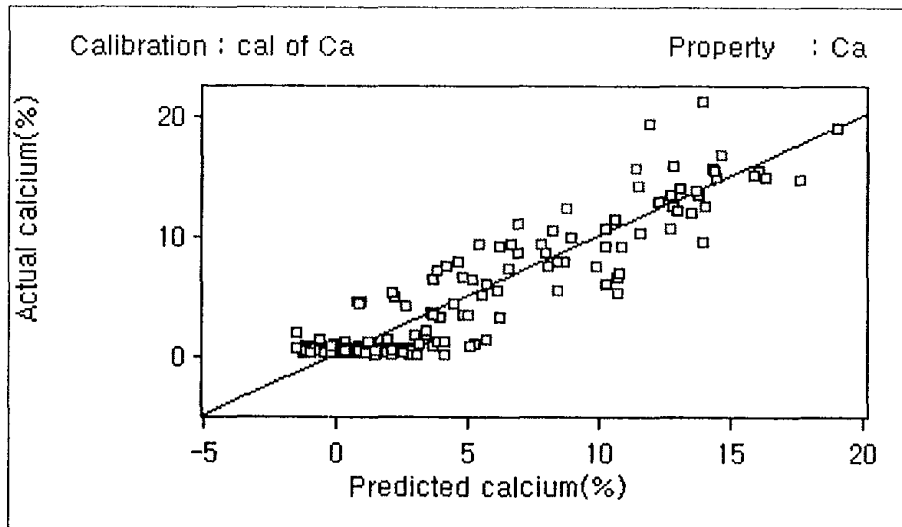


Fig. 41. NIR predicted versus measured Ca content in commercial composts

6. Mg 함량

퇴비의 Mg 함량을 비파괴 측정하기 위한 회귀분석 결과는 Table 15와 같다. MLR의 경우 R은 0.88, SEP는 0.33%이었으며 PLSR의 경우 R은 0.88, SEP는 0.31%로 유사한 결과를 나타내었다. Mg의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 42와 같으며 퇴비중의 Mg함량을 비파괴 측정하는 것이 가능함을 알 수 있다.

Table 15. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and Mg content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP(%)
MLR	absorbance, normalization	9	0.88	0.33
PLSR	absorbance, normalization	10	0.88	0.31

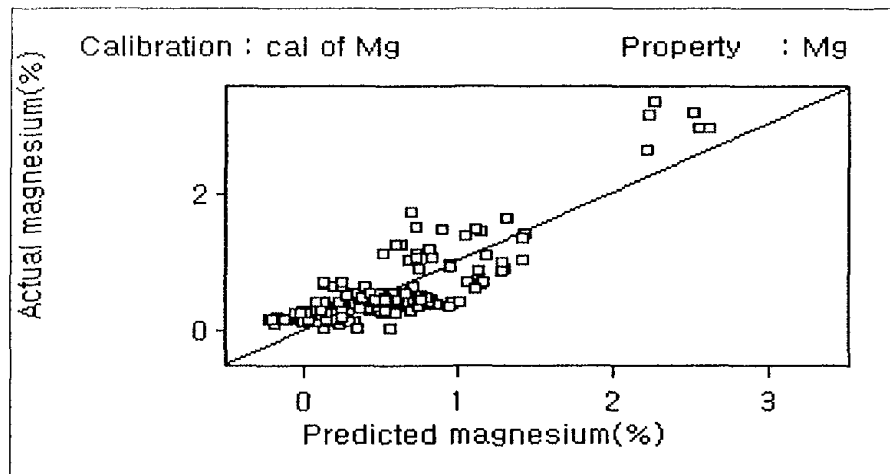


Fig. 42. NIR predicted versus measured Mg content in commercial composts

7. K 함량

퇴비의 K 함량을 비파괴 측정하기 위한 회귀분석한 결과, Table 16에서 보는바와 같이 MLR의 경우 R은 0.86, SEP는 0.42%이었고 PLSR의 경우 R은 0.79, SEP는 0.39%로 MLR보다 측정오차가 조금 더 낮았다. K 함량의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 43에 나타내었으며 비파괴 측정이 가능함을 알 수 있었다.

Table 16. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and potassium content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP(%)
MLR	absorbance, normalization	9	0.86	0.42
PLSR	absorbance, normalization	10	0.79	0.46

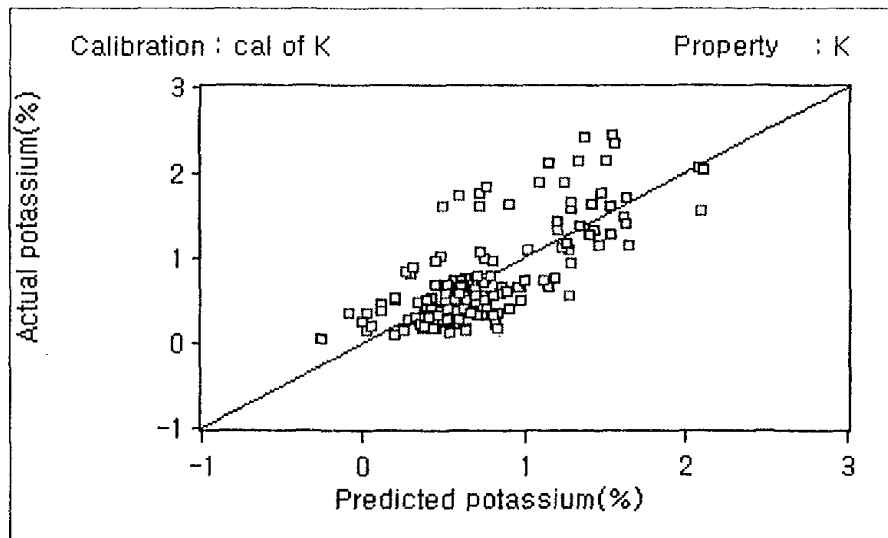


Fig. 43. NIR predicted versus measured K content in commercial composts

8. 염분(NaCl)

퇴비의 염분(NaCl)함량을 비파괴 측정하기 위한 회귀분석 결과는 Table 17과 같으며, MLR의 경우 R은 0.71, SEP는 0.63%로 낮은 상관성을 나타내었다. PLSR의 경우 R은 0.76, SEP는 0.48%로 MLR 보다는 측정오차가 낮으나 퇴비중의 Na함량을 비파괴 측정하기 위한 정확도는 낮은 편이었다. Na의 실측치와 근적외 예측치간의 상관관계는 Fig 41과 같다.

Table 17. The result of MLR and PLSR analysis between NIR spectra data and salinity(NaCl) content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP(%)
MLR	absorbance, normalization	9	0.71	0.63
PLSR	absorbance, normalization	10	0.76	0.48

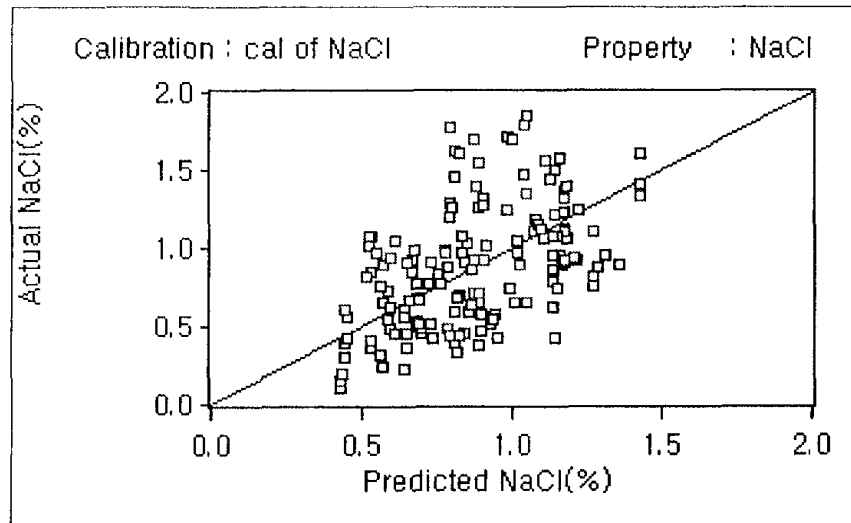


Fig. 44. NIR predicted versus measured salinity(NaCl) content in commercial composts

여 백

제 7 장

근적외 분광분석법을 응용한 퇴비 부식물질의 비파괴 측정

여 백

제 7 장 근적외 분광분석법을 응용한 퇴비 부식물질의 비파괴 측정

제 1 절 서 설

현행의 퇴비 품질 기준은 단순히 유기물대 질소비, 유기물함량, 몇가지의 유해물질 함량만으로 품질을 규제하고 있어 농가에서 요구하는 양질의 퇴비를 판정하기는 어려움이 있는 것이 현실이며 또한 퇴비가 가지고 있는 특성인 부식물질의 중요성은 품질기준에 배제되어 있다. 현재 유기질 비료(퇴비)의 부숙정도 판별에는 색깔판정법이나 수세잔사판정법 등이 사용되고 있으나 이러한 방법은 객관적이지 못하며 자신의 주관적인 판단에 의존하는 방법이며 전문가라야 판정할수 있는 단점이 있어서 이를 탈피하여 과학적이며 체계적인 판정방법을 시급히 확립해야할 실정이다.

퇴비의 부식물질을 측정하는 방법중 이화학 분석에 의한 방법은 복잡한 분석조작 및 전문가가 필요하다는 단점이 있어 이러한 단점을 개선할 수 있는 방법으로 근적외선을 이용한 비파괴 측정기술을 도입하고자 한다.

비파괴 분석법은 분해, 추출, 정제, 농축, 가열 등 시료의 전처리를 필요로 하는 종래의 화학 분석에 비해 다량의 화학 약품이나 숙련된 기술자를 필요로 하지 않고 동일 시료를 반복하여 사용할 수 있을 뿐 아니라 다양한 품질 성분을 동시에 분석할 수 있고 신속한 선별 및 등급 판정을 위한 자동화 시스템(On-line)에 적용하기가 쉽다. 또한 근적외 스펙트럼을 측정하여 다성분을 동시에 측정할 수 있다는 장점으로 강조되었다. 또한 특정 파장에 있어서 흡광도가 극히 낮아 즉 광학밀도가 낮기 때문에 시료를 전

처리 없이 그대로 측정할 수 있는 특징을 가지고 있다.

퇴비의 부숙정도 판정을 위한 인자인 부식물질의 측정 및 품질인증제 시행을 위해서는 퇴비 품질을 비파괴적으로 신속·정확하게 측정할 수 있는 비파괴 분석기술을 확립하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

재료는 전국적으로 퇴비 제조 공장 및 판매처에서 시판되고 있는 제품 및 퇴비제조 공정단계별로 채취한 시료를 본 연구의 실험재료(190점)로 사용하였다. 각 시료는 열풍건조기로 60℃에서 24시간 건조하여 0.5mm 체로 친 후 이를 저온(0℃)에서 보관하여 시료의 변화를 최소화하면서 시험에 사용하였다.

2. 시판 퇴비 내의 부식질 분별정량

부숙도 판정의 지표로 사용될 humic acid 및 fulvic acid의 정량은 농촌진흥청 농업기술연구소에서 고시한 토양화학분석법의 부식의 분별 정량 방법 및 IHSS(International Humic Substance Society)에서 고시한 부식질의 분별정량 방법을 약간 변형하여 실험하였다.

건조한 퇴비시료 40g을 0.1N HCl을 사용하여 1회 세척한 후 1000ml polyethylene 병에 담고 0.5N NaOH를 400mL를 넣은 후 N₂ 개스를 충전하고 밀봉한 후 25℃에서 130rpm으로 20시간 동안 진탕 추출하였다. 추출한 후 glass wool 및 여과지로 감압여과하고 6,000rpm에서 원심분리하여 상정액(humic matter)과 침전물(Humin)로 분리하였다. 한편 여과 및 원심분리 후

남은 잔사에 다시 0.5N NaOH를 넣고 1시간 동안 진탕한 후 재차 여과 및 원심분리하여 NaOH용액에 불용부(Humin)와 가용부(Humic matter)로 나누어 가용부는 상징액에 첨가하였다. 가용부(Humic matter)는 다시 conc. HCl을 처리하여 pH가 1이 되도록 조절한 후 1시간 동안 방치한 후 원심분리하여 humic acid(불용부)와 fulvic acid(가용부)로 분리하였다. 분리된 humic acid는 정제하기 위해 상기의 추출조작을 반복한 후 증류수로 3회 세척하였다.

이와 같은 방법으로 얻어진 humic acid와 fulvic acid는 동결건조하여 powder를 얻었으며 이를 칭량하여 중량법에 의해 아래와 같이 수율을 산출하였다.

$$\text{Humic acid(\%)} = \frac{\text{동결건조에 의해 얻어진 Humic acid(g)}}{\text{Compost(40g)}} \times 100(\%)$$

$$\text{Fulvic acid(\%)} = \frac{\text{동결건조에 의해 얻어진 Fulvic acid(g)}}{\text{Compost(40g)}} \times 100(\%)$$

3. 비파괴 측정

퇴비를 건조시킨 후 시료를 건조 분쇄하여 0.5mm체를 통과시킨 것을 근적외 스펙트럼 측정용 시료로 사용하였다. 시료는 정형화된 밀폐형 시료 컵에 충전한 후 연구용 근적외 분광기(InfraAlyzer 500, Bran+Luebbe Co., Germany)를 사용하여 1100nm에서 2500nm까지 2nm간격으로 확산 반사 방식(Fig 28.)으로 근적외 스펙트럼을 측정하였다.

퇴비시료로부터 얻어진 원 스펙트럼은 IDAS(InfraAlyzer Data Analysis Software, Bran+Luebbe Co., Germany)를 이용하여 미분하였으며, 검량식 작성용과 검정용 시료는 3:2의 비율로 배분하여 근적외 스펙트럼 데이터와

기존의 물리화학적 분석법에 의해 얻어진 데이터 간에 중회귀분석(Multiple Linear Regression) 및 최소부분자승회귀분석(Partial Least Squares Regression)을 행하여 검량식을 작성한 후 검량식의 정확도를 상관계수(R), SEC(Standard Error of Calibration) 및 SEP(Standard Error of Prediction)로 검정하였다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 퇴비에서 추출된 Humic acid의 근적외 스펙트럼 특징

퇴비내의 humic acid 관련파장을 조사하기 위하여 humic acid가 포함되어 있는 퇴비와 퇴비로부터 humic acid를 추출해서 humic acid가 걸여된 humin사이의 스펙트럼을 비교해 그 흡수변화가 나타나는 파장영역이 humic acid 유래의 파장일 것이므로 각각의 raw spectrum을 1차 미분 및 2차 미분 처리한 후 compost 시료 및 humin 시료의 스펙트럼을 Fig 45에 나타내었다.

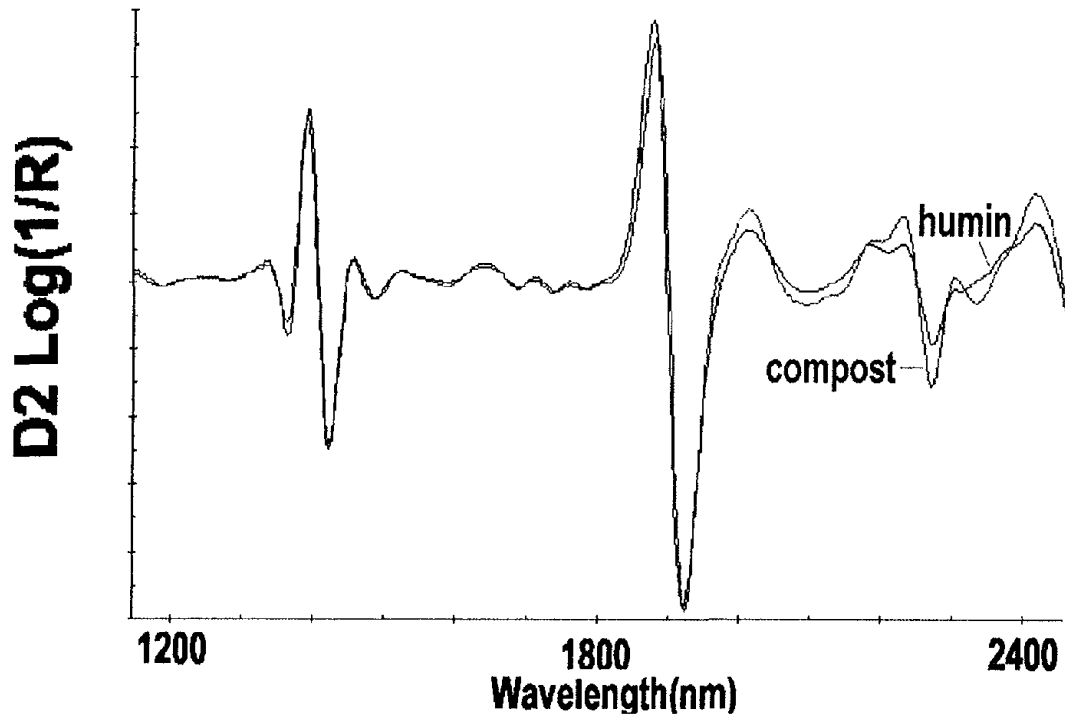


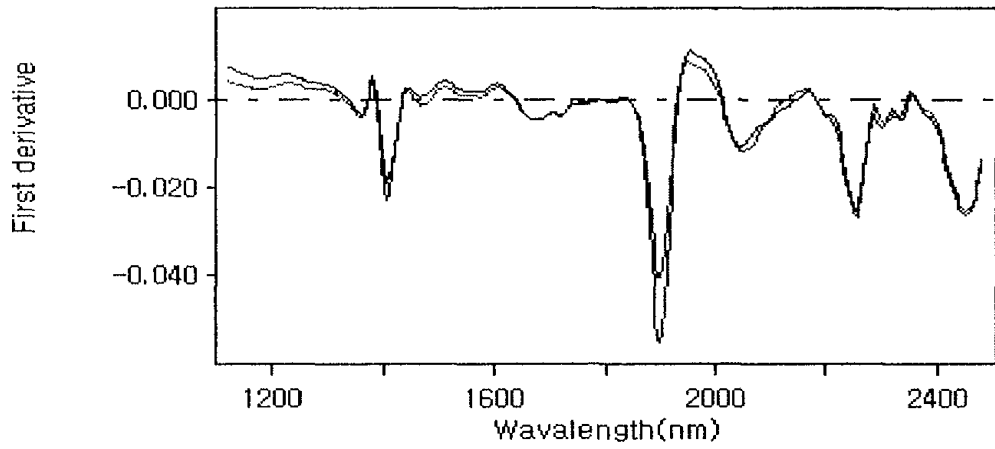
Fig 45. Comparison of 2nd derivative spectra of compost and humin
 Compost : Before extracting humic acid from compost samples
 Humin : After extracting humic acid from compost samples

Fig 45에서 보듯이 humin 시료의 근적외 스펙트럼에서와 같이 부식물질이 빠져나간 후의 근적외 스펙트럼에서 그 흡수가 낮아지는 것이 관찰되었다.

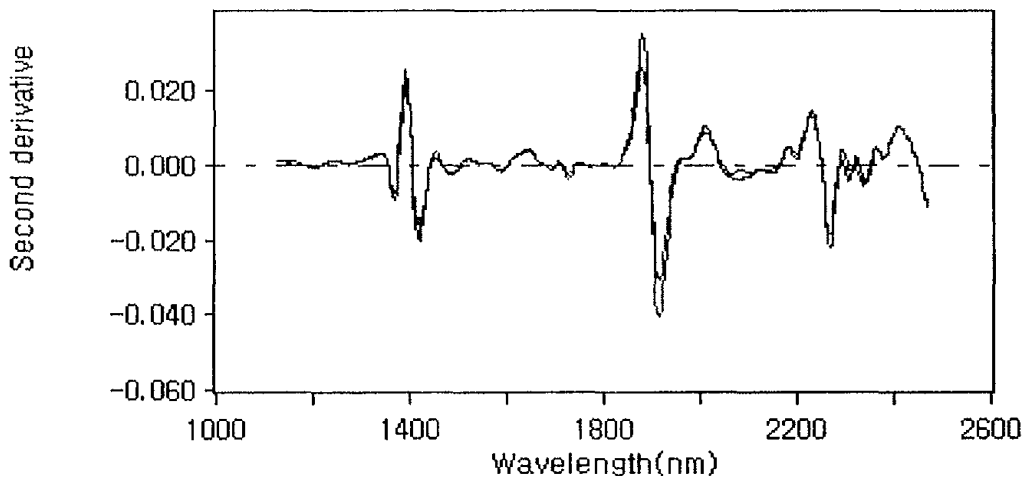
또한 각각의 raw spectrum을 1차 미분 및 2차 미분 처리한 후 전체시료 160점에 대한 평균 스펙트럼(mean spectrum)을 각각 Fig 46과 Fig 47에 나타내었다.

Fig 46-(a)에 나타난 것과 같이 1차미분한 근적외 스펙트럼은 퇴비시료에서 humic acid가 추출되고 남은 humin이 humic acid가 포함된 퇴비에 비해 근적외선의 흡수가 낮아지는 것이 관찰할 수 있었으며, 특히 2000nm 영역의 파장부근에서 흡수 스펙트럼의 차이가 나타나는 것이 관찰되어 이 부근 영역이 부식물질 유래의 근적외 영역의 파장으로 추정되었다.

Fig 46-(b)에 나타난 퇴비와 humin의 근적외 2차 미분스펙트럼 영역 중 뚜렷한 흡수차이를 나타낸 부분만을 확대하여 Fig 44에 나타내었다. 2050nm, 2150nm, 2300~2320nm, 2350nm의 파장 영역에서 퇴비시료와 humin 시료간의 스펙트럼 차이를 관찰할 수 있는데 humin의 스펙트럼이 퇴비시료보다 흡수가 약한 것으로 보아 퇴비시료로부터 분리된 humic acid의 정보가 담긴 파장임을 알 수 있었다

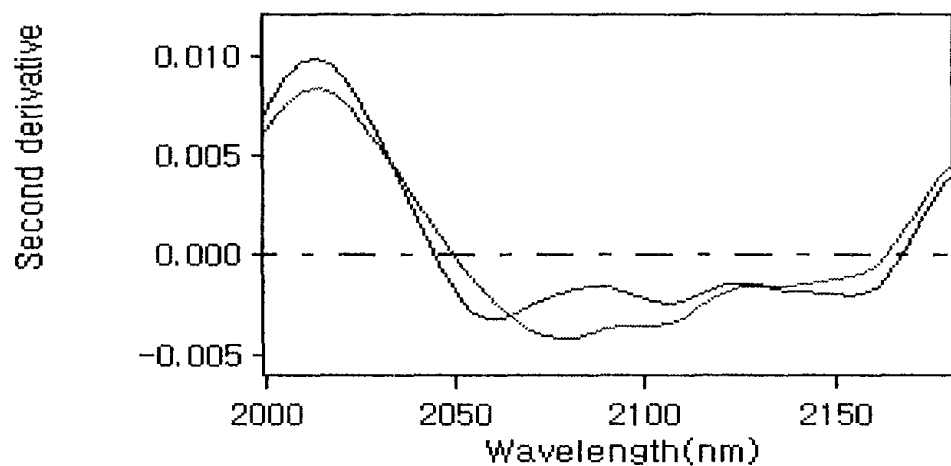


(a) first derivative spectrum

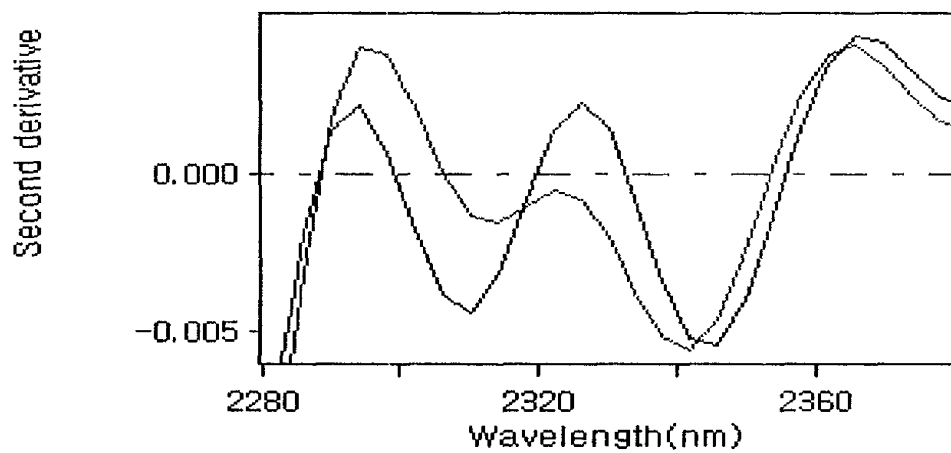


(b) second derivative spectrum

Fig. 46. The first and the second derivative NIR spectra of compost (—) and humin(---)



(a) 2000-2180nm



(b) 2280-2380nm

Fig. 47. The second derivative NIR spectra of compost(—) and humin(—)

퇴비시료로부터 추출 정제한 humic acid 총 186점의 근적외 스펙트럼을 측정하여 2차 미분한 후 평균 스펙트럼을 측정하였다. 퇴비시료와 humic acid의 스펙트럼은 Fig 48에 나타난 것과 같이 Humic acid는 1729, 1980, 2053, 2150, 2260~2314, 2354nm 의 파장영역에서 뚜렷한 흡수를 나타내었으며 특히 2304nm 부근의 강한 흡수가 humic acid의 특성을 반영하는 것으로 생각된다. 이 파장들은 앞서 Fig 45에서 관찰한 퇴비시료와 humin의 스펙트럼 차이를 나타내었던 파장들과 일치하여 humic acid 관련 파장임을 다시 확인할 수 있었다.

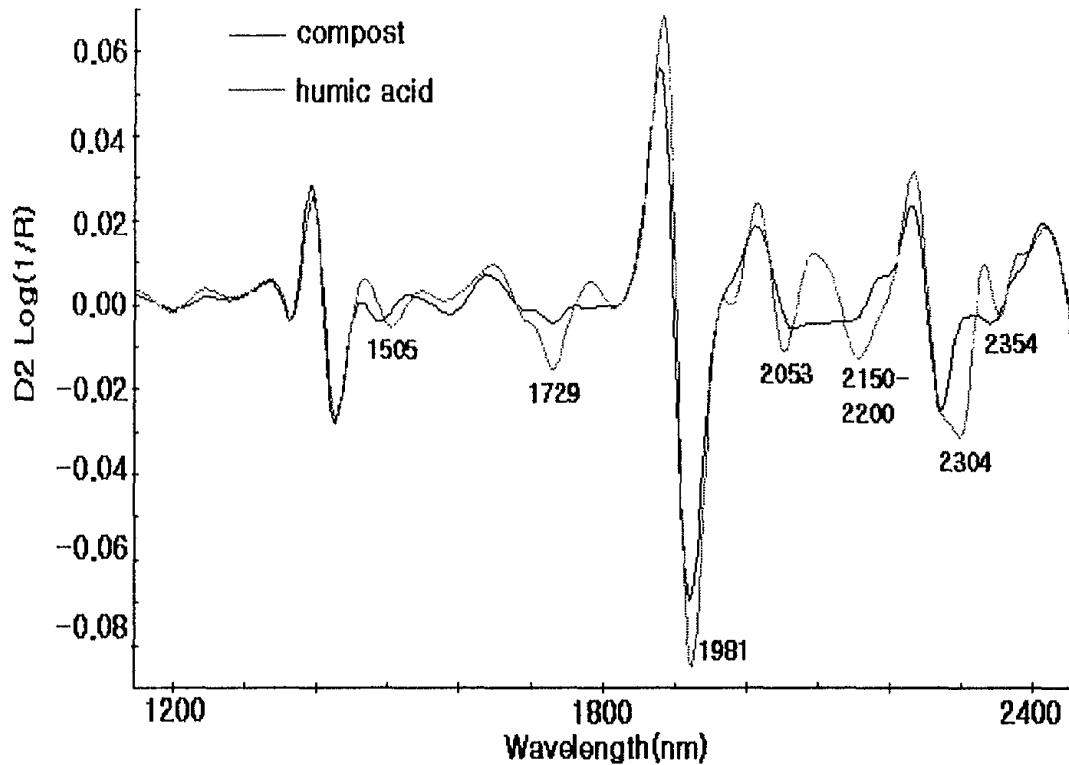


Fig. 48. The second derivative NIR spectra of compost and humic acid

Humic acid의 파장을 좀 더 세부적으로 관찰하기 위하여 퇴비시료 중 humic acid의 함량이 서로 차이나는 세 시료를 선별하여 각각의 근적외 스펙트럼을 상호 비교하였는데, 이들 세 시료의 이화학 분석에 의해 얻어진 humic acid 함량은 각각 1.93%, 5.71% 및 8.87%이었다.

Humic acid 함량이 다른 근적외 스펙트럼에서 humic acid 함량이 증가할 수록 1489, 1580, 1725, 2057~2150, 2269 및 2350nm 영역의 흡수가 비례하여 증가하는 경향이 나타났으며 그중 2000nm 이상의 영역에서 가장 큰 흡수차이를 관찰할 수 있어 이 부근 영역이 humic acid유래의 흡수 peak임을 확인 할 수 있었다(Fig 49).

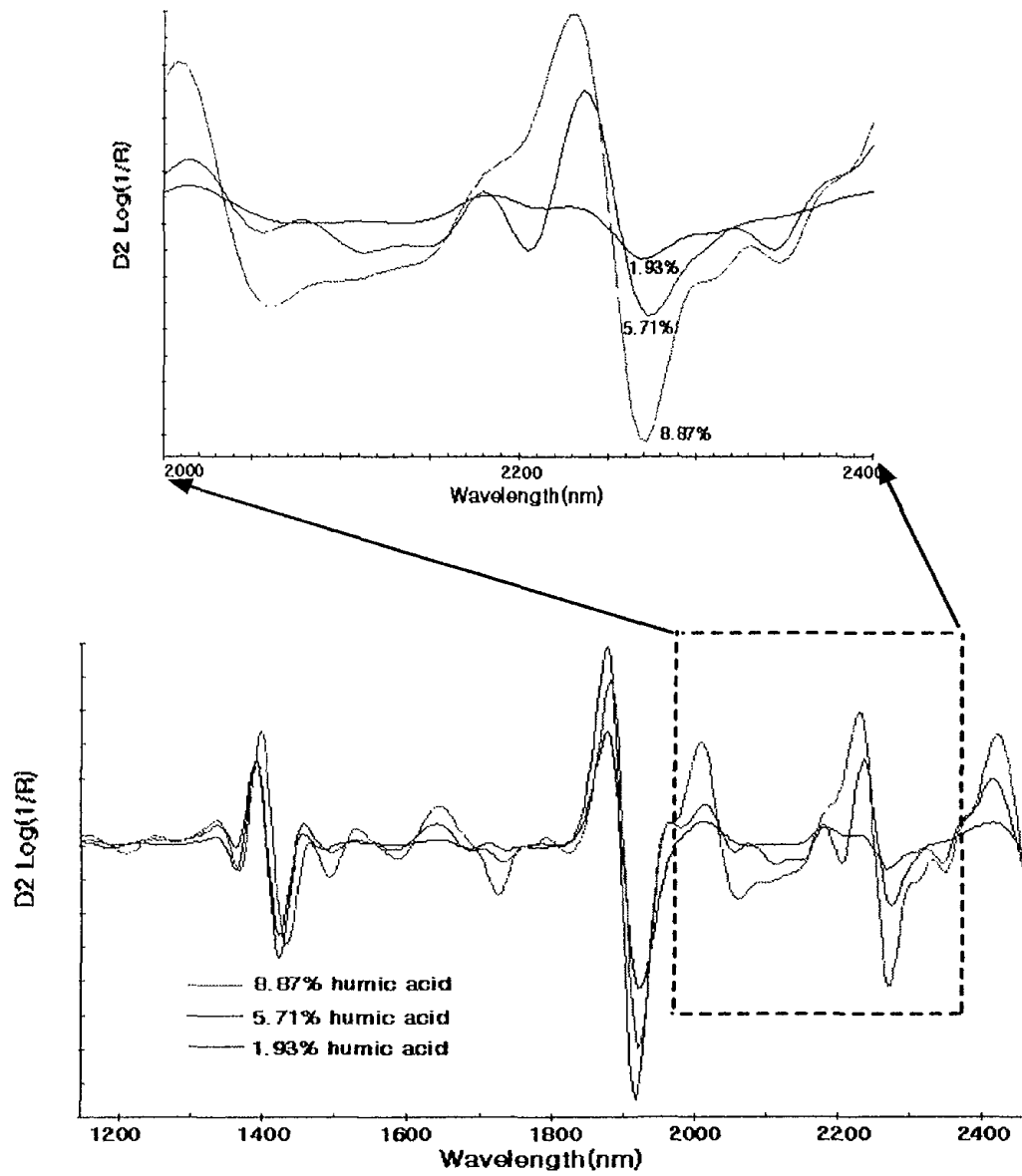


Fig. 49. The second derivative NIR spectra of compost according to humic acid content

실제 humic acid의 비파괴 분석을 위한 검량식 작성에도 2302, 2318, 2050, 2314, 2268nm 등의 파장이 사용되어 이 파장영역들이 humic acid에 관련되어 선택된 흡수파장임을 알 수 있다.

Humic acid의 근적외 흡수파장중 2050nm는 CONH₂의 N-H vibration에 의해 흡수를 나타내는 파장이며 2150~2180nm는 protein, CONHR 혹은 CONH₂ 관능기의 amide 결합을 나타낸다(Table 18). 2294nm 및 2310nm는 각각 amino acid와 CH₂ 관능기에 의한 N-H 및 C-H의 흡수를 나타내며 2350nm는 cellulose 관련의 C-H 흡수를 나타낸다. 따라서 humic acid의 흡수파장은 대부분 단백질이나 아미노산에 근거한 흡수파장들임을 알 수 있다.

Table 18. Near Infrared absorption bands of humic acid

Wavelength(nm)	Bond vibration	Structure
1920	C=O	CONH
1980	NH	protein
2050	N-H	CONH ₂
2150~2180	amide	CONH ₂ , CONHR, protein
2294	NH, C=O	amino acid
2310	CH	CH ₂

8. 퇴비 내의 부식물질의 비파괴 측정

186점의 퇴비시료를 사용하여 humic acid 함량 측정을 위한 비파괴 검량식을 작성하였다. 시료의 스펙트럼은 normalization, smoothing, first derivative, second derivative 등 다양한 전처리를 한 후 MLR과 PLSR로 분석하였으며 총 시료 186점 중 검량식 작성용으로 112점을, 검정용으로 74점을 각각 사용하여 회귀분석한 결과를 Table 19와 20에 나타내었다.

Table 19. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and humic acid content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP (%)
PLSR	absorbance	5	0.81	1.54
	first derivative	7	0.81	1.53
	second derivative	8	0.79	1.58
	absorbance, normalization	10	0.90	1.23
	absorbance, normalization, smoothing	10	0.90	1.28
	second derivative, normalization, smoothing	10	0.90	1.16

PLSR 분석결과, 미분처리 및 smoothing에 의한 정확도의 개선은 없었으나 normalization에 의해서는 정확도가 한층 높아졌다. 즉, 다양한 변환조건 중 second derivative, normalization, smoothing 처리를 함께 한 경우가 가장 정확도가 높았는데 이때 R은 0.90이었으며 SEP는 1.16%이었다.

Table 20. The result of MLR analysis between NIR spectra data and humic acid content of commercial composts

Used wavelength(nm)	R	SEC(%)	SEP(%)
2304, 2314	0.66	1.70	1.78
2304, 2314, 2454	0.69	1.64	1.80
1932, 2014, 2302, 2314	0.75	1.51	1.83
1896, 1924, 2302, 2314, 1474	0.79	1.40	1.54
1896, 1926, 2048, 2302, 2312, 2470	0.81	1.33	1.56
1894, 1932, 2050, 2268, 2302, 2318, 2474	0.86	1.15	1.27
1888, 1936, 2060, 2268, 2302, 2318, 2360, 2470	0.87	1.13	1.55
1616, 1722, 1960, 2044, 2278, 2304, 2324, 2356, 2470	0.90	1.01	1.60

선택파장의 수를 점차 늘려나가는 step up search 방식에 의한 MLR 분석 결과, 검량식 작성에 사용된 주된 파장은 2304, 2314, 2050, 2268, 2350nm 등이었으며 2파장에서 9파장으로 구성된 검량식 중 1894, 1932, 2050, 2268, 2302, 2318, 2474의 7파장으로 구성된 검량식에서 중상관계수(R)는 0.86, 미지시료에 대한 측정오차(SEP)는 1.27%로 가장 정확하였다.

Humic acid 실측치와 근적외 예측치 간의 상관관계는 Fig 45와 같으며 비교적 높은 정확도로 퇴비중의 humic acid 함량을 비파괴 측정하는 것이 가능하였다. Humic acid는 퇴비의 품질을 좌우하는 중요한 성분으로서 부숙기간이 증가할수록 함량이 증가하며 특히 2개월 이상 부숙된 경우 그 함량은 급속히 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 본 비파괴 검량식을 사용하여 퇴비중의 humic acid 함량을 신속, 정확하게 측정할 수 있으며 예측치로부터 퇴비의 부숙정도를 판정하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

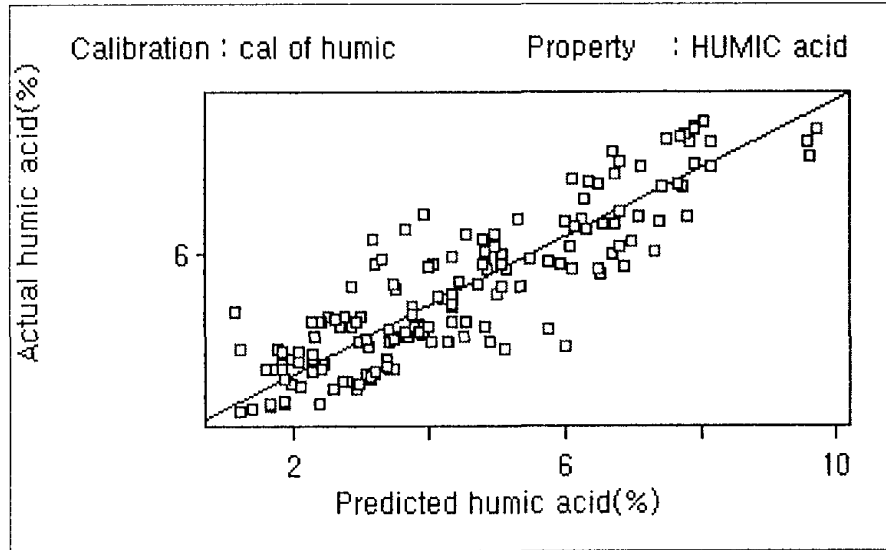


Fig. 50. NIR predicted versus measured humic acid content in commercial composts

총 186점 퇴비시료 중 112점의 근적외스펙트럼 데이터와 화학분석에 의한 fulvic acid 함량 데이터 간에 PLSR 분석을 행하여 검량식을 작성한 후 미지시료 74점을 대입하여 측정정확도를 조사한 결과는 Table 21과 같다.

Table 21. The result of PLSR analysis between NIR spectra data and fulvic acid content of commercial composts

Regression method	transformations	wavelength or factor number	R	SEP(%)
PLSR	absorbance, normalization	10	0.70	1.28

10개의 factor를 사용하여 작성된 검량식의 중상관계수는 0.7이었고 측정오차는 1.28%로 정확도는 낮게 나타나 비파괴 측정에 의한 fulvic acid의 측정은 그 정확도가 낮아 비파괴 측정에 활용하기 위해서는 더 다양한 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

제 8 장

환경 호르몬 물질의 비파괴 측정 가능성

여 백

제 8 장 환경 호르몬 물질의 비파괴 측정 가능성

제 1 절 서 설

기타 유기화합물(환경호르몬)은 생물체에서 정상적으로 생성·분비되는 물질이 아니라, 인간의 산업활동을 통해서 생성·방출된 화학물질로, 생물체에 흡수되면 내분비계의 정상적인 기능을 방해하거나 혼란케 하는 화학물질의 하나로서 환경호르몬으로 추정되는 물질은 각종 산업용 물질, 살충제, 농약, 유기중금속류, 다이옥신류, 의약품으로 사용되는 합성에스트로겐류 등을 들 수 있다.

현재 세계야생동물보호기금 목록(World Wild Life Fund List)에서 67종, 일본 후생성에서 143종, 미국에서는 각 주마다 약간의 차이는 있으나 일반적으로 73종의 화학물질을 환경호르몬으로 규정하고 있는 실정이다. 다이옥신은 소각장에서 피복전선이나 페인트 성분이 들어 있는 화합물을 태울 때 발생하는 대표적인 환경호르몬으로 이는 극히 적은 양으로 생태계 및 인간의 생식기능 저하·성장장애·기형·암 등을 유발하는 중대한 영향을 끼치기 때문에 심각한 문제가 되고 있다. 1970년대에 나타난 피해사례로는 불임여성의 증가, 음경발달 부진, 1980년대 플로리다악어의 부화율 감소, 성기의 왜소증상, 1990년대에는 남성의 정자수 감소, 수컷 잉어의 정소 축소, 바다 고등어류의 자웅동체 등의 현상이 보고되고 있는 실정이다.

현재 퇴비는 다양한 유기성 폐자원 및 농산 부산물로 제조되고 있는 실정인 것을 감안한다면 여기에 환경호르몬이 유입될 가능성이 있다고 생각

되며 이러한 물질의 유입여부를 조사할 필요성이 있을 것으로 판단되어 환경호르몬의 비파괴 측정 가능성에 대해 환경호르몬의 하나인 농약 (methomyl)을 사용하여 모델링 실험을 하였다.

제 2 절 재료 및 방법

1. 재료

Methomyl은 현재 시판되고 있는 살충제로서 환경호르몬으로 분류 관리되고 있는 환경호르몬의 하나로 본연구에서는 이를 사용하여 모델링 실험을 실시하였다.

본 연구에서는 Methomyl을 농도별(0%, 0.01%, 0.1%, 1%)로 증류수에 용해시켜 표준용액을 조제한 후 이를 비파괴 분석법에 의해 측정가능성을 조사하였으며 또한 Methomyl을 농도별(0%, 0.005%, 0.05%, 0.5%)로 퇴비 물추출물에 용해시켜 용액을 조제한 후 이를 비파괴 분석법에 의해 그 측정가능성을 조사하였다.

2. 비파괴 측정

증류수에 Methomyl을 용해시킨 표준용액과 퇴비 물추출물에 methomyl을 용해시킨 시료용액을 석영 유리판이 뚜껑으로 덮히고 시료액 층의 두께가 0.2mm로 조정되며 투과 및 확산반사 기능이 있는 알루미늄 시료컵(Fig. 51)을 사용하여 연구용 근적외 분광분석장치(InfraAlyzer 500)로 스펙트럼을 측정하였다

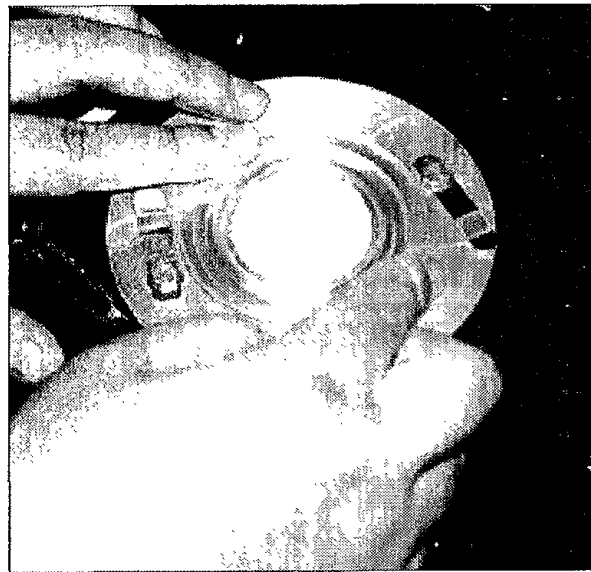
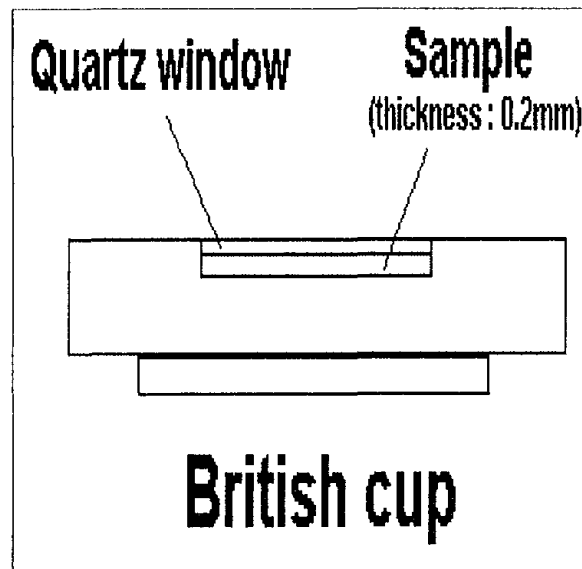


Fig. 51. Sample cup for measuring NIR spectrum of liquid sample using the aluminium cell

제 3 절 결과 및 고찰

1. 기타 유기화합물(환경호르몬)의 성상

환경호르몬의 비파괴 측정 가능성에 대한 시험으로 본 연구에 사용된 pesticide는 살충제 Methomyl로 이는 현재 시판·사용되고 있는 농약으로서 환경호르몬의 하나로 분류되어 있는 농약으로 그 구조는 아래의 그림 25에 나타내었다.

Methomyl은 화학명이 S-Methyl-N-(methyl carbamoyloxy) thioacetimidate이며 화학식은 $C_5H_{10}N_2O_2S$ 로서 molecular weight가 162.2이며 그 성상이 무색결정체로 물에 대한 용해도가 25℃에서 58g/L 정도이며 고독성의 농약으로 현재 살충 및 살선충제로 시판되고 있다.

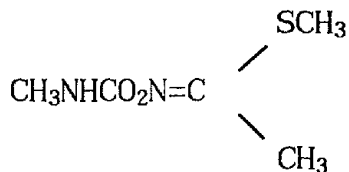


Fig. 51. Structure of Pesticide(Methomyl)

본 농약의 독성은 독성분류상 고독성, 급성경구독성 LD₅₀ Rat 17-24mg/kg, 급성경피독성은 LD₅₀ 토끼 5,000mg/kg, 어독성은 무지개송어 TLm 3.4ppm으로 보고되고 있는 농약으로 현재 환경호르몬의 하나로서 분류되어 있는 농약의 하나이다.

2. 기타 유기화합물(환경호르몬)의 비파괴 측정 가능성 조사

환경호르몬의 하나인 Methomyl의 근적외 영역에서의 흡수를 알아보기 위하여 증류수에 methomyl를 용해시켜 농도를 달리한 시료용액 4점을 조제한 후 근적외 스펙트럼을 측정하여, 그 스펙트럼의 흡수변화를 좀더 자세히 관찰하기 위하여 2차 미분한 결과는 Fig. 52와 같다. 측정에 사용된 methomyl은 용액 상태로 99%이상이 물로 구성되어 있어 전체 스펙트럼은 물의 스펙트럼과 비슷하였으나 특징적으로 2260nm 부근에서 뚜렷한 흡수가 관찰되어 이 파장영역 부근이 methomyl 유래의 흡수 영역임을 확인할 수 있었다.

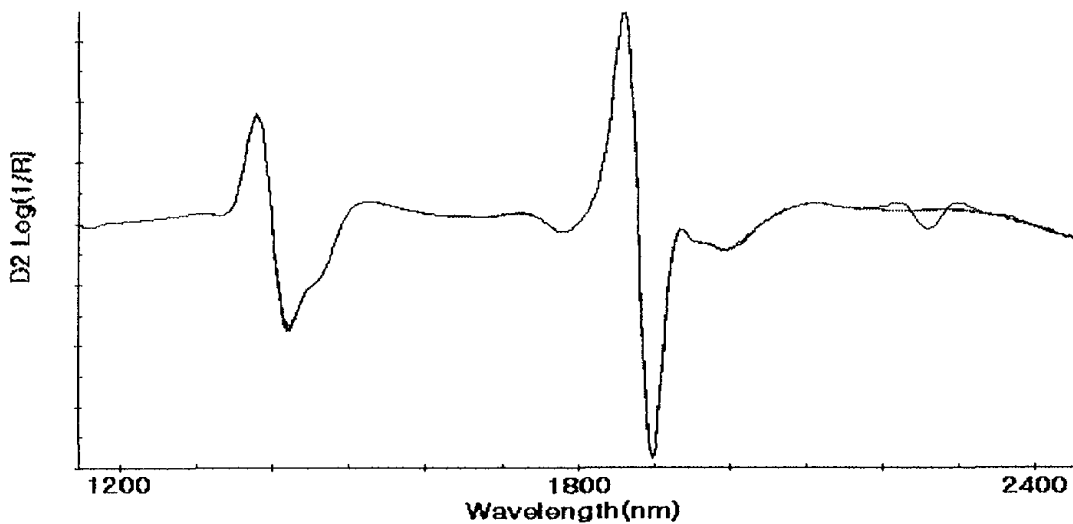


Fig. 52. The second derivative NIR spectra of pesticide according to methomyl content(0%, 0.01%, 0.1%, 1%)

퇴비를 물 추출한 용액에 methomyl의 농도를 0.005%, 0.05% 및 0.5%로 농도를 달리하여 혼합 조제한 시료용액의 근적외 스펙트럼을 측정하였는데, 전영역의 근적외 2차미분스펙트럼은 Fig 53과 같다.

Fig. 53 에 나타난바 같이 1660nm 부근과 2260nm 부근에서 그 흡수 peak의 차이를 나타내었으며 이 영역의 파장에 methomyl 유래의 흡수파장임을 재확인하였으며 그 차이를 좀 더 자세히 알기 위해 다음의 Fig 54에서 각 영역을 확대하여 그 흡수영역의 차이를 좀 더 상세히 관찰하였다.

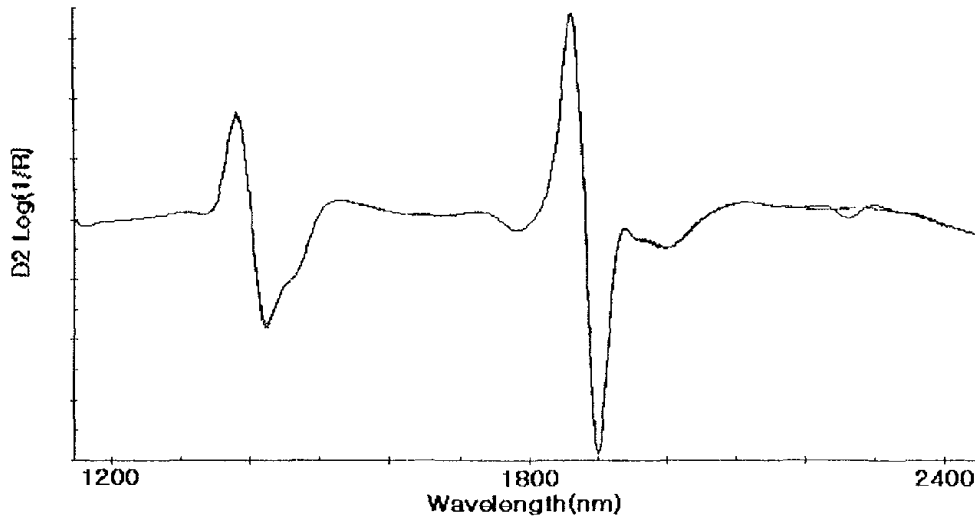
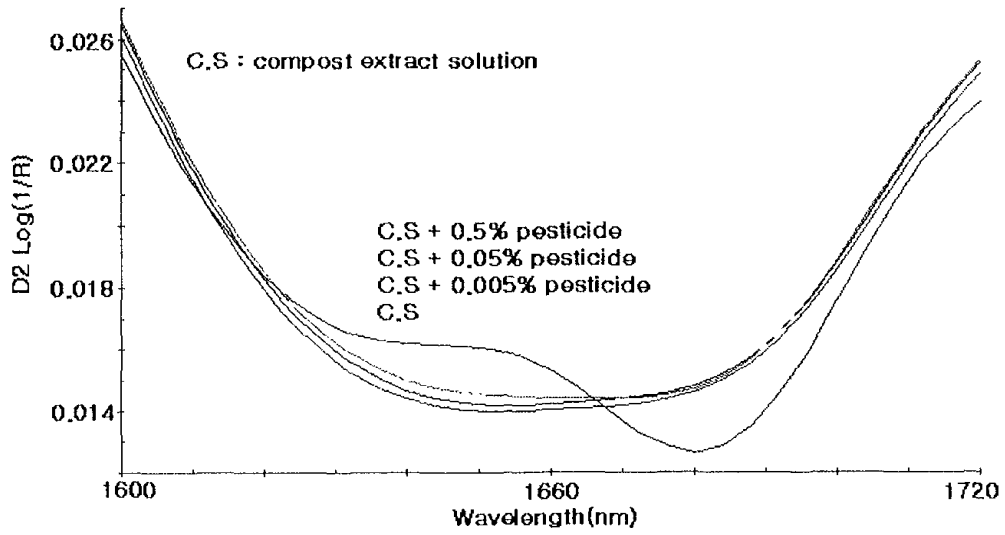
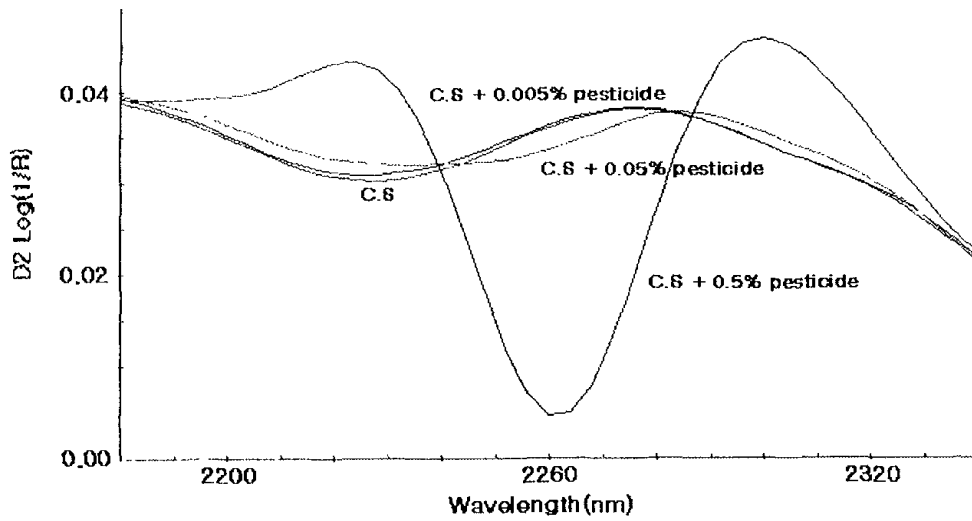


Fig. 53. The second derivative NIR spectra of pesticide according to methomyl content in compost extract solution(0%, 0.005, 0.05%, 0.5%)



(a) 1600~1720nm



(b) 2180~2340nm

Fig. 54. The second derivative NIR spectra of pesticide according to methomyl content in Compost extract solution(0%, 0.005%, 0.05%, 0.5%)

여 백

제 9 장
재배 시험

여 백

제 9 장 재배 시험

제 1 절 서 설

퇴비 사용의 효과는 토양의 이화학적 및 생물상에 영향을 미쳐서 토양의 비옥도를 향상시키고 거기서 재배되는 작물의 생육을 양호하게 하는 것에 대해서는 잘 알려져 있는 있으나, 퇴비 사용에 따른 작물의 생육 변화, 양분 흡수, 토양비옥도 변화 등에 미치는 영향의 종합적인 판단은 본 연구 이외에도 새로운 더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 제한적인 퇴비 사용에 따른 작물 생육 양상에 대해서만을 살펴보았으며, 부식물질 함량을 기준으로 퇴비를 사용하였을 경우 나타나는 작물 생육 양상에 대해서 살펴보았다.

제 2 절 재 료 및 방 법

1. 퇴비사용이 작물 생육에 미치는 영향(포장시험)

부식함량이 6%이상의 퇴비를 기준으로 퇴비 사용 수준(무처리, 1배처리, 2배처리)을 달리하여 사용하였을 경우 작물의 생육에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

작물의 재배는 서로 다른 3곳(밀양, 영천, 대구)의 시험포장에서 이루어졌으며 사용정도 별로 3 처리구를 두어 포장 재배 시험을 실시하였다.

가. 포장 재배 시험

- 1) 공시 비료명 : 퇴비(부식함량 6% 이상)
- 2) 시 험 장 소 : 경남 밀양시 초동면 검암리 소재 포장,
경북 영천시 창상동 소재 포장,
대구광역시 북구 산격동 소재 포장
- 3) 시 험 시 기 : 2001. 4. 18. ~ 2001. 8. 31.
- 4) 공 시 작 물 : 상추, 고추, 배추

나. 공시토양의 이화학적 성질

본 시험에 사용된 포장의 시험 전 및 시험 후의 토양 이화학성의 변화는 표 22에 나타난 바와 같다. 각각의 토양은 pH가 약산성이며 EC가 약간 높은 토양으로 작물재배에 양호한 토양으로 조사되었으며, 시험 전후의 전체적인 양분함량의 변화는 시험 전에 비해 시험 후에 퇴비 시용으로 인해 양분 함량 수준이 조금씩 높아지고 각 시험처리구 간에는 서로 비슷한 정도로 증가되는 경향이 나타났다.

Table 22. Physico-chemical properties in soil

		pH (1:5)	EC (dS/m)	OM (%)	T-N (%)	Av-P ₂ O ₅ (mg/kg)	K ₂ O (cmol/kg)	CaO (cmol/kg)	MgO (cmol/kg)	
Mil yang	시험전	6.3	1.16	0.62	0.16	132	0.13	0.21	0.16	
	시 험 후	A	6.2	1.01	0.56	0.14	121	0.12	0.20	0.13
		B	6.5	1.46	0.82	0.25	217	0.26	0.24	0.17
		C	6.4	1.58	0.88	0.27	275	0.29	0.26	0.19
Young chun	조사시기	pH (1:5)	EC (dS/m)	OM (%)	T-N (%)	Av-P ₂ O ₅ (mg/kg)	K ₂ O (cmol/kg)	CaO (cmol/kg)	MgO (cmol/kg)	
	시험전	5.9	1.27	0.52	0.19	188	0.19	0.11	0.13	
	시 험 후	A	6.1	1.18	0.57	0.18	217	0.17	0.12	0.12
		B	6.0	1.70	0.70	0.27	221	0.23	0.24	0.17
		C	6.2	1.74	0.79	0.37	285	0.26	0.26	0.14
Taegu	조사시기	pH (1:5)	EC (dS/m)	OM (%)	T-N (%)	Av-P ₂ O ₅ (mg/kg)	K ₂ O (cmol/kg)	CaO (cmol/kg)	MgO (cmol/kg)	
	시험전	5.8	1.09	0.60	0.16	114	0.12	0.21	0.11	
	시 험 후	A	6.1	1.38	0.57	0.24	206	0.11	0.26	0.12
		B	6.2	1.56	0.67	0.22	218	0.15	0.28	0.14
		C	6.4	1.44	0.74	0.31	256	0.14	0.28	0.16

A : Control, B : Compost(3ton/10a), C : Compost(6ton/10a)

2. 부식함량이 다른 퇴비 시용에 따른 상추의 생육(풋트시험)

부식물질(Humic matter)의 함량이 다른 시판 퇴비 2종의 양분 함량(전질소, 유효인산, 치환성 칼리, 치환성 칼슘, 치환성 마그네슘)을 미리 측정하여 서로 모자라는 부분의 양분함량을 화학비료로서 이를 똑 같은 수준으로 조절하여 부식물질 함량만을 다르게 하여, 이를 시용하였을 경우 상추의 생육에 미치는 영향을 풋트시험을 통해 비교하였다.

풋트 재배 시험은 원예용 플라스틱 Plug에 상추종자를 파종한 후 본엽이 3엽 나왔을 때에 생육이 균일하다고 판단되는 것만을 선별하여 시험 풋트에 각 처리구의 재식거리 40×90cm로 이식하여 표 1의 시험구와 같이 처리하여 재배시험을 실시하였다.

상추는 이식 43일째 각 처리구별로 생육 중간 단계인 상추를 대상시료로 하여 생체중, 엽수, 초장, 엽폭을 조사하여 주당생체중, 주당엽수, 주당초장, 엽당엽폭으로 환산하고 각각의 성적을 던칸 다중 검정에 의해 5% 수준에서 그 유의성을 검정하였으며, 대조구를 기준으로 각 처리구의 효력비를 환산하여 나타내었다.

제 3 절 결과 및 고찰

1. 퇴비시용이 작물 생육에 미치는 영향(포장시험)

작물 재배 시험의 결과는 표 23, 24, 25에 나타내었다. 퇴비 시용구에서 대조구에 비해 전반적인 생육이 양호하게 나타났으며 작물 생육 전기간동안 생육저해 현상은 관찰되지 않았다. 배추와 상추의 경우 생체중에서 무처리구에 비해 3ton과 6ton 퇴비시용구에서 공히 증수효과를 나타내는 것이 관찰되었으며, 엽수, 초장, 엽폭에서는 약간의 증수효과는 있었으나 대

부분 그 유의성이 인정되지 않아 퇴비시용이 작물생육중 생체중 증가에 주 효과가 있는 것으로 판단되었다.

고추에서는 표 25에서 보듯이 무시용에 비해서 전반적으로 생육이 증가하고 증수효과가 인정되는 것으로 판단되었으며 퇴비 3ton/10a 시용구와 퇴비 ton/10a 시용구사이에서는 약간의 증수효과는 있었으나 그 유의성이 인정되지 않았다.

Table 23. Growth characteristics of lettuce as affected by different compost applications

Location	treatment	fresh weight		no. of leaves		lenth of shoot		width of leaf	
		g/plant	index	ea/plant	index	cm/plant	index	cm/leaf	index
Milyang	A	25.9a	100	9.5a	100	15.0a	100	7.4a	100
	B	30.4b	117	12.3b	129	16.5b	110	8.5b	115
	C	35.8b	138	12.8b	135	17.1b	114	9.0b	122
Young-chun	A	23.3a	100	10.4a	100	15.0a	100	7.8a	100
	B	28.4b	122	12.3b	118	16.2b	108	8.4b	108
	C	31.6b	136	13.7b	132	16.7b	111	9.1b	117
Taegu	A	24.1a	100	9.5a	100	14.4a	100	7.6a	100
	B	28.2b	117	11.3b	119	15.1b	105	8.2b	108
	C	30.7b	127	13.7b	144	15.6b	108	8.8b	116

A : control ; B : compost(3ton/10a) ; C : compost(6ton/10a)

Table 24. Growth characteristics of chinese cabbage as affected by different compost applications

Location	treat- ment	fresh weight		no. of leaves		lenth of shoot		width of leaf	
		g/plant	index	ea/plant	index	cm/plant	index	cm/leaf	index
Milyang	A	1336a	100	42.5a	100	32.0a	100	27.1a	100
	B	1473b	110	46.7b	110	33.7b	105	27.2b	100
	C	1595c	119	47.3b	111	33.8b	106	27.5b	101
Young- chun	A	1311a	100	45.5a	100	32.5a	100	27.0a	100
	B	1422b	108	48.7b	107	32.9b	101	27.2b	101
	C	1487b	113	48.6b	107	33.4b	103	27.4b	102
Taegu	A	1319a	100	9.5a	100	31.8a	100	26.8a	100
	B	1455b	110	12.3b	129	32.1b	101	27.2b	101
	C	1512b	115	12.1b	127	34.8b	109	27.1b	101

A : control ; B : compost(3ton/10a) ; C : compost(6ton/10a)

Table 25. Growth characteristics of red pepper as affected by different compost applications

Location	treat- ment	length of main branch		No. of fruit		fresh weight of fruit	
		cm/plant	index	ea/plant	index	g/plant	index
Milyang	A	72.5a	100	25.0a	100	212a	100
	B	79.8b	110	30.8b	123	283b	133
	C	82.5b	114	31.9b	128	286b	135
Young- chun	A	74.2a	100	28.0a	100	236a	100
	B	83.4b	112	31.4b	112	302b	128
	C	88.1b	119	32.7b	117	315b	133
Taegu	A	73.5a	100	30.2a	100	262a	100
	B	82.5b	112	33.6b	111	309b	118
	C	86.3b	117	33.3b	110	318b	121

A : control ; B : compost(3ton/10a) ; C : compost(6ton/10a)

2. 부식함량에 따른 상추의 생육 평가(풋트시험)

실질적으로 퇴비는 각종 양분을 공급할 목적이 아니라 유기물 특히, 부식질을 공급하는 목적으로 사용하여야 할 것이므로 부식질의 함량이 높은 양질의 퇴비를 사용하면 작물생육 및 토양환경 개량에 유익할 것으로 생각되어 부식함량이 다른 시판퇴비 2종을 선정하여 상추의 생육 실험을 하였다.

퇴비의 부식함량이 다른 퇴비 2종(B 회사 및 J 회사 퇴비제품)을 선정하여 이들의 양분함량을 분석한 결과는 Table 26과 같았다.

공시퇴비에서 부식산 함량이외의 양분함량은 같아지도록 양분을 첨가하여 생육조사용 퇴비를 조제한 다음 이를 3ton/10a(퇴비 1배 처리구), 6ton/10a(퇴비 2배 처리구)의 양으로 풋트에 처리하여 상추생육을 시험하였다.

Table 26. physico-chemical properties of commercial organic byproduct fertilizers used

Contents Samples	T-N (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	MgO (%)	Humic acid (%)
B Co. compost	1.16	0.24	0.35	0.82	0.36	8.2
J Co. compost	1.07	0.32	0.51	0.75	0.45	2.4

부식산 함량이 다른 퇴비 2종(B 회사 및 J 회사)을 사용하여 포트실험을 시행한 결과 상추의 생육 정도는 Fig 11 및 12와 같았다.



(A)

(B)

Fig. 11. Growth characteristics of lettuce as affected by different humic acid content of commercial organic byproduct fertilizers application(3ton/10a)

(A) J Co. compost : Low humic acid content

(B) B Co. compost : High humic acid content



(A)

(B)

Fig. 12. Growth characteristics of lettuce as affected by different humic acid content of commercial organic byproduct fertilizers application(3ton/10a)

(A) J Co. compost : Low humic acid content

(B) B Co. compost : High humic acid content

부식함량이 높은 B사의 퇴비를 사용한 것에서 전반적인 생육이 좋은 것으로 조사되었으며 특히 뿌리의 발육상황이 그림 12에서 보듯이 humic acid 함량이 적은 J사의 퇴비보다 많았던 B사의 제품을 사용한 것이 더 좋은 것으로 관찰되어 이러한 뿌리 발육의 차이로 인해 상추의 전반적인 생육정도도 B사 제품을 사용한 처리구에서 더 좋아지는 경향을 나타내었다.

퇴비를 2배 사용한 처리구에서는 1배 처리구에 비해 전반적인 생육이 좋아지는 경향이 있었으며 생육 특성은 퇴비 1배 처리구와 같이 humic

acid함량이 높은 B사의 퇴비에서 뿌리 발육정도가 좋아지는 경향을 관찰할 수 있었다.

이와 같은 결과로 퇴비내의 부식질 함량이 많을수록 뿌리 발육을 더 좋게 하여 전체적인 작물 생육이 좋아지는 경향을 나타내는 것으로 판단되었다.

또한 humic acid함량이 다른 각각의 퇴비를 처리하였을 경우 상추의 생육을 생체무게, 엽수, 초장, 엽폭을 중심으로 조사한 결과는 아래 Table 5와 같다.

생체무게는 상추를 수확한 즉시, 상추의 뿌리 부분을 제거한 후 가식 부분의 생체무게를 측정하였으며 이를 주당 생체 무게로 환산하여 나타내었으며 각 결과는 모두 주당 엽수, 주당 초장, 주당 엽폭으로 환산하여 나타내었다.

Table 27. Growth characteristics of lettuce as affected by different humic acid content of commercial compost application

treat- ment	fresh weight		no. of leaves		lenth of shoot		width of leaf	
	g/plant	index	ea/plant	index	cm/plant	index	cm/leaf	index
A	4.13a	100	9.5a	100	15.0a	100	7.4a	100
B	5.39b	129	10.8b	114	17.6b	117	8.2b	111
C	6.58c	158	11.3b	119	17.8b	119	8.1b	109
D	6.84c	166	12.2c	128	18.7b	125	9.4c	127
E	7.75d	188	12.4c	130	18.6b	127	9.5c	128

A : control, B : J Co. compost(3ton/10a), C : B Co. compost(3ton/10a),
D : J Co. compost(6ton/10a) ; E : B Co. compost(6ton/10a)

생체무게의 경우 각 처리에 따른 상추의 증수 효과는 생체무게를 기준으로 B사 퇴비(6ton/10a), J사 퇴비(6ton/10a), B사 퇴비(3ton/10a), J사 퇴비(3ton/10a), 무처리 순으로 증수효과가 관찰되어 B사 퇴비(6ton/10a) 처리구가 무처리에 비해 188%의 증수효과가 있었다.

던칸다중검정법에 의해 각 처리구 사이에 5% 수준에서 그 유의성을 검토한 결과 B사 퇴비(6ton/10a)와 J사 퇴비(6ton/10a)를 처리하였을 경우 5% 수준에서 그 유의성이 인정되어 부식산 함량이 다른 퇴비 시용시에 작물 생육에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

여 백

참고문헌

여 백

- Amari, M., A. Abe, S. Kawano, and R. K. Cho. 1991. Near infrared reflectance spectra of fibrous constituents in forages and rice straw, Rep. Natl. Inst. Anim. Indust., Japan, 51 : 17-27
- Bae, M. J., E. S. Han, and S. H. Hong. 1998. Use of NIRS in quality control of red pepper powder, J. Near Infrared Spectrosc., 6 : A333-A335
- Ben-Dor, E. and A. Banin. 1995. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties, Soil Sci. Soc. Am. J., 59(2) : 364-372
- Bernstein L. 1975. Effect of salinity and sodicity on plant growth, Ann. Rev. Phytopathol. 13 : 295-312
- Bertoldi, M. D., Citemesi, U. and Griselli, M. 1980. Bulking agent in sludge composting. Compost Science, 21 : 32-36.
- Chen, Y. and T. Aviad. 1990. Effect of humic substances on plant growth. In: P. MacCarty, C. E. Clapp., R. L. Malcolm and P. R. Bloom (eds.). Humic Substances in Soil and Crop Sciences : Selected Readings. Proceedings of a symposium cosponsored by the International Humic Substances Society, Chicago, IL, :161-186.
- Chen, Y., H. Magen, J. Riov. 1994. Humic Substances Originating from rapidly decomposition organic matter : properties and effects on plant growth. In: N. Senesi, and T. M. Miano (effs.), Humic Substances in the Global Environment and Implication on Human Health. Elsevier Science B.V., London, pp. 427-445.
- Chen, K. S., Lo, Y. G., Chang, C. H. and Yang, S. S. 1997. Utilization of thermophilic actinomycetes in agricultural waste treatment. In:

- Abstracts of the 2nd International Conference on Environmental Chemistry and Geochemistry in the Tropics. p.24. Ed. by Tahir, N. M. Kuala Lumpur, Malaysia.
- Cheng, R. S. 1990. Effect of organic fertilizers on the yield and quality of bean. In: Experiment Report of Soil and Fertilizer, pp. 208-222. Department of Agriculture and Forest, Taiwan Provincial Government, Nan-tou, Taiwan, ROC.
- Cho, R. K., Y. K. Kwon, and K. H. Lee. 1995. Application of near infrared spectroscopy for quality evaluation of an intact apple, Proc. 7th Inter. NIRS Conf., pp. 629-631
- Cho, R. K., M. R. Sohn, and J. J. Ann. 1991. Rapid determination of seed and stem content in red pepper powder by near-infrared reflectance spectroscopic analysis, Korean J. Food Sci. Technol., 23(4) : 447-451
- Choi, C. H., K. J. Lee, and B. S. Park. 1997. Prediction of soluble solid and firmness in apple by visible/near-infrared spectroscopy, J. Korean Soc. Agric. Machi., 22(2) : 256-265
- Chung, Y. R., H. A. J. Hoitnik, W. A. Dick, L. J. Herr. 1988. Effects of organic matter decomposition level and cellulose amendment on the innoculum potential of *Thizoctonia solani* in hard wood bark media. *Phytopathology*. 78 : 836-840
- De Bertoldi, M., Vallini, G. and Pera, A. 1985. Technological aspects of composting including modelling and microbiology. In. *Composting of Agricultural and Other Wastes*, pp. 27-41 Ed, by Gasser, J. K. R., Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Daudin, D. and Michelot, p. 1985. Experimental use of organic by-products

- as culture substrates. In: *Composting of Agricultural and Other Wastes*, pp. 216-226. Ed. by Gasser, J. K. R., Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Finstein, M. S. and F. C. Miller. 1985. Principles of composting leading to maximization of decomposition rate, odor control, and cost effectiveness. In: *Composting of Agricultural and Other Wastes*, pp. 13-26. Ed. by Gasser, J. K. R., Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Finstein, M. S. and Morris, M. L. 1975. Microbiology of municipal solid waste composting. *Advances in Applied Microbiology*, 19 : 113-151
- Green way H. and R. Munns. 1980. Mechanisms of salt tolerance in nonhalophytes. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 31:149-190
- Guthrie, J. B.. 1998. Wedding, and K. Walsh, Robustness of NIR calibrations for soluble solids in intact melon and pineapple, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 6 : 259-265
- Hänninen, K. I., J. T. Kovalainen, J. Korvola. 1995. Carbohydrates as chemical constituents of biowaste compost and their humic and fulvic acids. *Compost Science & Utilization*, 3(4):51-68
- Hadar, Y., Y. Inbar, Y. chen. 1985. Effect of compost maturity on tomato seedling growth. *Scientia Horticulturae* 27 : 199-208
- Hara, M. (1991) Simple method for estimating the maturity of swine waste composts by detection of free amino acids. *New Technologies of Agriculture in Kanto and Tokai region*. 93-97 (in Japanese)
- Harada, Y. 1995. Practical aspects of animal waste composting. In: *International Training Course on Microbial fertilizers and Composting*,

- pp. 67-89 Rural Development Administration and food and Fertilizer Technology Center, Suwon, Korea.
- Harada, Y. and Haga, K. 1983. Maturity of cattle waste compost - Decomposition of organic matter during the composting. In: Proceedings of the 5th World Conference on Animal Production. pp.833-834.
- Hayes M. H. B. 1985. Extraction of Humic Substances from Soil, in G.R. Alken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, and P. MacCarthy, Eds., Humic substances in soil, sediment and water, Wiley, New York, pp. 329-362
- Hildrum, K. I., T. Isaksoonn, T. Næs, B. N. Nilson, M. Rodbotten, and P. Lea. 1995. Near infrared reflectance spectroscopy in the prediction of sensory properties of beef, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 3 : 81-87
- Hoitinik, H. A. J., and P. C. Fahy. 1986 Basis for control soilborne plant pathogens with composts, *Ann. Rev. Phytopathol.* 24 : 93-114
- Hwang, H. G., R. K. Cho, J. K. Sohn, and S. K. Lee. 1994. Rapid evaluation of chemical components of rice grain using near infrared spectroscopy, *J. Crop Sci.*, 39(1) : 7-14
- Inbar, Y., Y. Chen, Y. Hadar. 1990a. Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54 : 1316-1323
- Inbar, Y., Y. Chen, Y. Hadar, H. A. J. Hoitink 1990b. New approaches to compost maturity, *BioCycle*, 64-68
- Iwamoto, M., R. K. Cho, J. Uozumi, and K. Iino. 1984. Near infrared reflectance spectrum of red pepper and its application to determination of capsaicin content, *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 31(2) : 120-125
- Kano, Y., W. F. McClure, R. W. Skaggs. 1985. A near infrared reflectance soil moisture meter, *Transactions of ASAE*, pp.1852-1855

- Kawano, S., T. Sato, and M. Iwamoto. 1991. Determination of sugars in satsuma orange using NIR transmittance, Proc. 4th Inter. NIRS Conf., pp.387-393
- Kays, S. E., W. R. Windham, and F. E. Barton. 1996. Prediction of total dietary fiber in cereal products using near-infrared reflectance spectroscopy, J. Agric. Food Chem., 44(8) : 2266-2271
- Kim, B. J., E. H. Park, and C. S. Jung. 1996. Effects of chemical contents variation in covered barley seed on near infrared reflectance spectroscopy, Korean J. Corp Sci., 41(1) : 354-361
- Kim, Y. B. and I. J. Yoo. 1994. Non-destructive measurement of protein and moisture content of beef by NIR spectroscopy, Proc. 4th Inter. NIRS Conf., pp.296-299
- Lee, N. J. 1998. Application of near infrared spectroscopy in feed industry, International symposium of the Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. and Kor. Soc. Environ. Agric., pp. 222-226
- McGlone, V. A., H. Abe, and S. Kawano. 1997. Kiwi fruit firmness by near infrared light scattering, J. Near Infrared Spectrosc., 5 : 83-89
- Morra, M. J., M. H. Hall, and L. L. Freeborn. 1991. Carbon and nitrogen analysis of soil fractions using near-infrared reflectance spectroscopy, Soil Sci. Soc. Am. J., 55(1) : 288-291
- Morel, J. L., Colin F., Germon, J. C., Godin, p. and Juste, C. 1985. Methods for the evaluation of the maturity of municipal refuse compost. In: *Composting of Agricultural and Other Wastes*, pp. 56-72. Ed. by Gasser, J. K. R., Elsevier Applied Science Publishers, London.
- Oh, E. K. and D. Grossklaus. 1992. Studies on the near infrared diffuse

- reflection spectroscopy for meat components, Korean J. Food Sci. Technol., 24(5) : 404-407
- Ootake, Y. 1992. The applicability for measurement of japanese aplicot of organic acid by NIRS, Abstract of the 7th symposium on NIRS, Tokyo, pp.37-41
- Ozaki, Y., R. K. Cho, K. Ikegaya, S. Muraishi, and K. Kawauchi. 1992. Potential of near-infrared fourier transform raman spectroscopy in food analysis, Applied Spectroscopy, 46(10) : 1503-1507
- Parson, J. W. 1988. Isolation of Humic Substances from Soils and Sediments, in F. H. Frimmel and R.F. Christman, Eds., Humic substances and their role in the environment, Wiley, New York, 1988, pp. 3-14
- Paul, E. A. and F. E. Clark 1989. Soil microbiology and biochemistry. Academic press. N.Y.
- Poincelot, R. P. 1975. The biochemistry and methodology of composting, Conneticut Agr. Exper, Station, Bulletin. 754
- Richard, T. and M. Chadsay. 1990. environmental impact of yard waste composting. BioCycle 31 : 42-46
- Riffaldi, R., R. Levi-Minzi, A. Pera, 1983. Humic fraction of organic wastes. Agric. Ecosyst. 10(4) : 353-359
- Ryu, K. S.. 1998. Application of NIR Spectroscopy in measurement of soil characteristics, International symposium of the Kor. Soc. Agric. Chem. Biotechnol. and Kor. Soc. Environ. Agric., pp.227-233
- Saviozzi, A., R. Levi-Minzi, R. Riffaldi, 1988. Maturity evaluation of organic waste. BioCycle 29 : 54-56
- Shannon, M. 1997. Adaptation of Plants to salinity. Adv. in Agron. 60:

- Stevenson, F. J. 1982. Humus Chemistry: Genesis, composition and reactions. John Wiley & Sons, New York.
- Stevenson, F. J. 1965. Gross Chemical Fractionation of Organic Matter, in C.A. Blacks et al., Methods of soil analysis, American Society of Agronomy, Madison, pp. 1409-1421
- Sugahara, K., S. Koga, A. Inoko. 1984 Color change of straw during composting. Soil Sci. Plant Nutr. 30(2) : 163-173
- Sugahara, K., Y. Harada, A. Inoko. 1984 Color change of city refuse during composting. Soil Sci. Plant Nutr. 25 : 197-208
- Wilkin, D. R., I. A. Cowe, B. B. Thind, J. W. McNicol, and D. C. Cuthbertson. 1986. The detection and measurement of mite infestation in animal feed using near infrared reflectance, J. Agric. Sci., 107 : 439-448
- Zucconi, F., Monaco, A. and Forte, M. 1985. Phytotoxins during the stabilization of organic matter. In. Composting of Agricultural and Other Wastes, pp.73-86. Ed. by Gasser, J. K. R., Elsevier Applied Science Publishers, London.

- 김기덕. 1997. 음식물쓰레기 중 NaCl 함량. 미발표자료.
- 고병구. 1997. 가축분 퇴비 제조를 위한 톱밥대체물질 선발. 농업과학논문집. 39(1):37-42.
- 권순익, 정광용. 1998. 유기성 폐기물 장기 연용 토양의 오염도 해석. 농업과학기술원 시험 연구보고서(농업환경부편)
- 권순익, 정광용, 정구복, 박백균. 2000. 피혁폐기물 연용에 따른 토양 및 식물체 내 크롬 분포. 한국환경농학회지. 19(1) : 20-25.
- 남궁완, 정준교, 황의영. 1996. 음식쓰레기 퇴비의 숙성도 평가를 위한 물리화학적 지표의 적합성 연구. 한국폐기물학회지. 13(6) : 793-799.
- 남궁완, 김정대, 박준석. 1997. 난지도 퇴비화 시범시설에서의 퇴비화 과정 검토. 유기성폐기물자원화학학회지. 5(2) : 7-16.
- 농업과학기술원. 1996. 비료의 품질 검사 방법 및 시료 채취 기준
- 농촌진흥청 농업기술연구소. 토양화학 분석법 pp. 51-55
- 민경범, 조현숙 이진일, 남윤규, 1995. 톱밥 돈분 발효 퇴비가 하우스 재배 토마토의 수량 및 양분 흡수에 미치는 영향. 한토비지, 28(1) : 88-94
- 비료연감. 2000. 비료공업협회
- 서명철, 黒田和孝, 花島大. 1998. 돈분 퇴비화 과정에서 악취물질에 대한 고온성 암모니움 내성균 접종 효과. 한토비지. 31(1):77-84.
- 서명철, 소규호, 박원목. 1999. 가축분 퇴비화 과정에서 부숙도 및 퇴비의 항균 활성 검정. 한토비지. 32(3):285-294.
- 손보균 홍지영, 박금주 1996. 우분뇨와 왕겨 혼합물의 퇴비화에서 정치식과 통기 퇴적식의 비교 연구. I. 퇴비 재료의 이화학적 환경변화. 한국토양비료학회지 29(4) : 403-410.
- 신제성, 임동규 1983. 산업폐기물의 비료화에 관한 연구. II. 수도에 대한 주정 오니비료 시험. 한토비지. 16(3):256-259

- 신제성 1984. 산업폐기물의 비료화에 관한 연구. III. 전작물에 대한 석탄첨가의 비효시험. 한토비지. 17(1):51-54.
- 양재의. 1998. 농업부산물 비료의 품질 판정을 위한 기준설정. 한국과학재단 보고서
- 엄대익, 한강완. 1983. 미원유기질비료(아미노산발효부산비료박) 시용에 의한 인삼 재배에 관한 연구 I. 미원유기질비료 시용이 인삼의 발아와 생육 및 토양의 이화학적 성질에 끼치는 영향. 한토비지. 16(3):274-279.
- 엄대익, 한강완, 안병구. 1985. 미원유기질비료(아미노산발효부산비료박) 시용에 의한 인삼 재배에 관한 연구. I. 미원유기질비료 시용이 인삼예정지 토양의 이화학적 성질 및 인삼생육에 끼치는 영향. 한토비지. 18(4):392-406.
- 오왕근, 조병련, 이기의, 1971. 토양의 첨가가 부숙 및 비효에 미치는 영향에 관하여, 한토비지. 4(2):137-141.
- 오왕근, 오재섭, 이규하. 1975. 아미노산 발효 부산물의 농업적 이용에 관한 연구. 한토비지. 8(2):97-103.
- 오왕근, 이춘수, 곽한강. 1984. 답토양에서 부숙오니시용이 벼 수량성에 미치는 영향. 한토비지. 17(2):134-140.
- 육창수, 조성진. 1985. 고추에 대한 맥류오니 시용과 시험(제1보). 한토비지. 18(2):113-120
- 윤정희, 정병간, 김유학. 1997. 밭토양에서 시용 가축분중 무기성분 유효도 평가 방법 연구. 농업과학기술원 시험연구보고서(농업환경부편). 652-659
- 이상민, 유인수, 이춘수, 박양호, 엄명호. 1999. 논토양에서 돈분 톱밥 퇴비 시용량 결정에 관한 연구. 한토비지. 32(2):182-191.
- 이주삼, 장기운, 조성현, 김종윤. 1996. 유기농산물 생산을 위한 퇴비시용이 배추의 수량과 무기성분 및 토양의 이화학성에 미치는 영향. 한토비지. 29(4) 365-370.

- 임동규, 신제성 1991. 우분의 유기질 비료화 연구. I. 부숙조건에 관한 연구. 한토비지. 24(2):130-136.
- 임동규, 문운호, 신제성, 우기대. 1991a. 우분의 유기질 비료화 연구. II. 속성 부숙 방법. 한토비지. 24(3):192-199.
- 임동규, 정이근, 신제성, 한기. 1991b. 우분의 유기질 비료화 연구. III. 부숙도 기준설정. 한토비지. 24(4):278-285
- 장기운 1995. 부산물비료 품질 고급화를 위한 금후 발전방안. p.70-112. 유기성 폐기물 비료의 문제점과 대책 심포지움 자료집
- 장기운, 이인복, 임재신, 임현택 1996. 부숙과정중 음식물찌꺼기의 식물 독성 평가. 한토비지. 29:312-320.
- 정갑영, 신제성, 한기. 1981. 산업폐기물의 비료화에 관한 연구 I. 자원조사. 한토비지, 14(2): 83-87.
- 정광용. 1995. 유기질 및 부산물 비료 활용상의 실제. 유기성 폐기물 비료화의 문제점과 대책 심포지움. 한국토양비료학회. P17-45
- 정광용. 1996. 퇴비공장 운영실태 분석. 농업과학기술원. 농업환경부 시험연구 보고서. 53-65
- 정광용. 1998. 유기성 폐기물 비료화 한토비지. 31(S.I) : 113-120.
- 정광용, 엄명호, 1999. 유기질 퇴비 시용기준과 금후 발전 방향, 유기질비료의 품질 및 시비관리의 문제점과 대책 심포지움, 한국토양비료학회, 23-51.
- 정이근. 1995. 유기성 폐기물 퇴비화 정책의 문제점과 대책. 유기성 폐기물 비료화의 문제점과 대책 심포지움. 한국토양비료학회. P46-69.
- 정준교, 황의영, 최정영, 남궁완. 1996. 물용출성분 분석에 의한 음식쓰레기 퇴비의 속성도 평가. 유기성폐기물자원화학회지 4(1):43-51
- 정연구, 김진수. 2000. 음식물쓰레기 퇴비의 속성 특성, 한국폐기물학회지 17(4) 438-446.

- 河田 弘. 1981 樹皮堆肥, 博友社
- 한기. 1978. 유기질 비료 자원으로서의 산업폐기물. 한토비지. 11(3):195-206.
- 환경부. 1996. 전국폐기물발생 및 처리현황 환경부
- 환경부. 1996. 전국폐기물발생 및 처리현황
- 홍종운, 정이근, 박천서, 김영섭, 1973a 구르타민산 발효잔사 첨가물의 성질과 비효. I. 그 성질과 옥수수에 대한 비효. 한토비지. 6(3):159-163.
- 홍종운, 정이근, 박천서, 김영섭, 1973b, 구르타민산 발효잔사 첨가물의 성질과 비효. II. 토양의 이화학적 성질 개량. 한토비지. 6(4):227-230.
- 황경숙, 장기운. 1996. 축산폐기물의 퇴비화 과정중 미생물상의 변동. 한토비지. 29(3):303-311.