

계분을 원료로 한 퇴비의 퇴비화 과정 중 동물용 항생물질 농도저감

권순익 · 장연아 · 김계훈¹ · 김민경 · 정구복 · 홍성창 · 채미진 · 소규호 · 김권래^{2*}

국립농업과학원 농업환경부 기후변화생태과, ¹서울시립대학교 환경원예학과
²경남과학기술대학교 농학한약자원학부

Decline in Extractable Veterinary Antibiotics in Chicken Manure-Based Composts during Composting

Soon-Ik Kwon, Yeon-A Jang, Kye-Hoon Kim¹, Min-Kyeong Kim, Goo-Bok Jung,
Seung-Chang Hong, Mi-Jin Chae, Kyu-Ho So, and Kwon-Rae Kim^{2*}

Academy of Agricultural Science, RDA, 150 Suin-ro, Kwonson-gu, Suwon, 441-707, Republic of Korea

¹Department of Environmental Horticulture, University of Seoul, Seoul, 130-743, Republic of Korea

²Department of Agronomy and Medicinal Plant Resources, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, 660-758, Republic of Korea

Release of veterinary antibiotics (VSs) to agricultural environment through application of animal manure and/or animal manure-based composts to soils is of concern. The current study was conducted to examine decline of VAs during composting the chicken manure. For this, antibiotics free chicken manure (20 kg) and sawdust (10 kg) were added to the bench-scale composting apparatus and then the mixed material was spiked simultaneously with three VAs (chlortetracycline, CTC; sulfamethazine, SMZ; tylosin, TYL) at two different levels (10 and 20 mg kg⁻¹). Then the decline of VAs was determined using Charm II system during 53 composting period. For comparison, composting only chicken manure was included at VAs concentration of 10 mg kg⁻¹. During composting, the concentration of all three different VAs declined below the prospective guideline values (0.8 mg kg⁻¹ for CTC, 0.2 mg kg⁻¹ for SMZ, and 1.0 mg kg⁻¹ for TYL) except CTC at 20 mg kg⁻¹ spiking when the chicken manure was composted together with sawdust. Interestingly, CTC at 10 mg kg⁻¹ spiking appeared to be declined under the guideline value without sawdust while SMZ was resistant to be declined without sawdust. Unlike CTC and SMZ, TYL showed immediate decline right after spiking TYL to composting materials regardless the spiking concentration and existence of sawdust. Appropriate composting procedure of chicken manure was able to decline the residual VAs in the manure below the prospective guideline value and the importance of organic substances on this decline was perceived.

Key words: Manure, Compost, Chlortetracycline, Sulfamethazine, Tylosin

서 언

국내외적으로 산업화와 기술화가 진행되면서 환경에 잔류하는 신흥오염물질에 대한 관심이 증대되고 있는데, 인간과 동물의 질병 치료 목적으로 이용하는 항생물질 또한 신흥오염물질로서 환경부하 저감을 위해 관리되어야 할 필요성이 대두되고 있다. 항생물질이 환경으로 유입되는 경로는 여러 가지가 있는데, 그 중 가장 주된 경로는 사람과 동물의 분뇨를 통한 환경유입이다 (Kim et al., 2012). 인간과 동물에게 투여된 항생물질의 대부분은 약물동력학적 특징으로

인하여 분뇨를 통해서 대부분 체외로 배출되고 이 분뇨의 처리과정에서 분뇨에 포함되어 있는 잔류 항생물질이 환경으로 유입된다 (Bouwman and Reus, 1994; Burkhardt et al., 2005).

환경에 유입되어 잔류하는 항생물질에 대한 연구는 30년 전에 영국의 하천에서 최초로 몇몇 항생물질이 검출되면서 시작되었다 (Watts et al., 1982). 이 후 유럽의 여러 나라와 미국은 환경 중 잔류하는 항생물질에 대한 모니터링 사업과 더불어 항생물질이 환경에 미칠 영향에 대한 연구를 강도 높게 진행하였다 (Kolpin et al., 2002; Sarmah et al., 2006). 환경에 노출된 항생물질에 대한 가장 큰 우려는 항생물질 저항성 내성균의 발현이며, 이미 많은 연구사례에서 저항성 내성균의 출현이 보고되었다 (Boxall et al., 2003; Hirsch

접수 : 2012. 6. 29 수리 : 2012. 8. 10

*연락처 : Phone: +82557513223

E-mail: Kimkr419@gntech.ac.kr

et al., 1999; Khachatourians, 1998; Witte, 1998). 또한 몇몇 종류의 항생물질은 인간에게 알러지 반응과 독성을 나타내기도 한다고 보고되고 있다 (Kumar et al., 2005; Patterson et al., 1995).

우리나라에서도 최근에 항생물질의 환경 노출에 대한 우려가 증가하고 있다. 특히 가축용 항생물질의 환경유입에 대한 우려의 목소리와 함께 정부에서는 동물용 항생물질에 대한 사전/사후 관리 방안을 모색하기 위한 움직임을 보이고 있으며, 이와 관련된 연구들이 진행되고 있다. 우리나라의 축산용 항생물질의 사용량은 2011년 현재 약 956톤으로 집계되고 있으며 2007년 1526톤을 사용한 이후 매년 감소 추세를 보이고 있다 (APFQIA, 2012). 이는 각 농가에서 자가 처방의 방식으로 오남용 하고 있는 항생물질에 대한 정부의 관리와 함께 2012년 이후 사료에 성장촉진용으로 사용되고 있는 항생물질의 사용규제에 의한 효과로 분석할 수 있다. 축산용 항생물질의 사용 저감에도 불구하고 우리나라는 여전히 유럽 및 호주 등 다른 나라에 비해서 적게는 수배, 많게는 수십 배에 달하는 축산용 항생물질을 사용하고 있는 것으로 보고되고 있다 (Kim et al., 2011). 따라서 축산용 항생물질 사용량에 비례해서 가축분뇨 단위 kg당 잔류 항생물질의 농도 또한 외국의 경우에 비해 높을 것으로 예상된다.

아직까지 우리나라의 가축 분뇨 중 잔류 항생물질에 대한 조사 연구 결과는 보고된 사례가 없다. 다만, Kim et al. (2011)은 가축분뇨 발생량, 항생물질 사용량, 항생물질 체외 배출률 등을 이용하여 우리나라 가축 분뇨 중 잠재 항생물질 잔류량을 추정하여 보고하였다. 이 보고에 따르면, 우리나라 가축 분뇨 중 항생물질 잔류 농도는 머크로라이드계는 $0.07\text{--}2.1\text{ mg kg}^{-1}$, 설폰아미이드계는 $0.49\text{--}8.44\text{ mg kg}^{-1}$, 테트라사이클린계는 $1.65\text{--}16.56\text{ mg kg}^{-1}$ 에 달하는 수치로, 외국의 실제 분뇨 분석결과 보다 높은 수치를 나타내고 있다 (Kim et al., 2011). 우리나라에서 발생하는 가축분뇨는 대부분 퇴비/액비로 제조되어 농경지로 유입되는데, 이 과정에서 가축분뇨에 잔류하는 항생물질이 퇴비/액비를 통해 농경지로 유입되고 표면유거 및 지하수로 유입되어 주변 환경으로 확산될 우려가 있다. 따라서 Kim et al. (2011)은 가축 분뇨를 원료로 하는 퇴비가 농경지에 투입되기 전에 퇴비화 과정에서 항생물질의 잔류량을 저감시킬 수 있는 방안을 모색해야 한다고 제안하였고, 실제로 정상적인 퇴비화 과정에서 돈분뇨 중 항생물질의 농도가 사료 중 항생물질 기준 농도 (머크로라이드계 1 mg kg^{-1} , 설폰아미이드계 0.2 mg kg^{-1} , 테트라사이클린계 0.8 mg kg^{-1}) 이하로 저감함을 보여주는 연구결과를 발표하였다 (Kim et al., 2012). 이와 같은 연구 결과는 축산용 항생물질이 농업 환경으로 유입되기 이전에 사전 저감관리가 가능함을 보여주며, Kwon et al. (2011)은 이와 관련해서 퇴비 중 항생물질 잔류 허용 기준치

와 같은 관리 규정을 마련할 필요가 있다고 하였다. 하지만, 관련 규정 마련을 위해서는 Kim et al. (2012)이 수행한 돈분과 톱밥을 원료로 한 퇴비화 과정 중 항생물질 저감 결과만으로는 부족한 면이 있다. 따라서 우리나라에서 많이 사용되고 있는 계분 및 축분에 대한 퇴비화 과정 중 항생물질 저감 및 톱밥 이외의 부재료를 이용한 퇴비화 과정 중 항생물질의 저감에 대한 연구가 추가로 진행되어야 할 필요가 있다. 특히, 항생물질의 퇴비 혹은 토양 중 화학적 거동은 pH, 유기물 함량, 양이온 함량, 수분함량 등 매질의 성상에 큰 영향을 받기 때문에 (Kulshrestha et al., 2004; Lunestad and Goksoyr, 1990; Sithole and Guy, 1987) 성상이 다른 각 축종별 분뇨 중 항생물질의 퇴비화 과정 중 농도저감에 대한 연구는 매우 중요하다.

따라서 본 연구는 Kim et al. (2012)이 진행한 선행 연구와 연계하여 계분을 원료로 하는 퇴비 중 항생물질 저감 정도를 알아보기 위하여 진행하였으며, 이를 위해서 간이퇴비화장치로 퇴비화 과정을 진행하면서 머크로라이드계, 설폰아미이드계, 테트라사이클린계 항생물질의 농도 저감 및 영향인자들에 대한 조사를 실시하였다.

재료 및 방법

퇴비화 실험 퇴비화 과정을 진행하기 위한 간이퇴비화장치 및 톱밥은 본 연구진이 이전 연구에서 사용하였던 장치와 톱밥을 이용하였으며 (Kim et al., 2012), 계분은 원주에서 항생물질을 사용하지 않고 계란을 생산하는 무항생제 농가에서 확보하였다. 실험 대상 항생물질은 테트라사이클린계(클로르테트라사이클린, CTC), 설폰아미이드계(설파메타진, SMZ), 머크로라이드계(타이로신, TYL) 항생물질이었으며, 각 물질별 100 mg L^{-1} 의 표준용액을 만들어 농도 처리에 사용하였다. 계분과 톱밥 혼합물의 수분함량이 약 60%가 되도록 60 L 아이스박스 6개에 각각 계분 20 kg과 톱밥 10 kg을 넣고 잘 혼합한 후에 각 혼합물질에 각각의 항생물질의 농도가 10 mg kg^{-1} 과 20 mg kg^{-1} 이 되도록 두 수준으로 3반복 처리하였다. 동일한 크기의 아이스박스 3개에는 계분만 20 kg을 넣고 각 항생물질의 농도가 10 mg kg^{-1} 이 되도록 처리하였다. 또한 데이터의 비교 검토를 위해서 톱밥과 항생물질을 넣지 않은 순수한 계분 20 kg만을 넣은 처리구도 준비하였다. 이와 같이 총 10개의 처리구를 준비하고, 각 아이스박스의 뚜껑에는 환기 구멍을 뚫고 혼합물질 내로 3 L min^{-1} 의 공기가 지속적으로 주입되도록 공기펌프를 연결하여 53일간 퇴비화 과정을 진행하였다. 53일간의 퇴비화 과정 중 혼합물질 내 온도변화를 데이터 로거 (Model 450 WatchDog Data Logger, Spectrum Technologies, USA)를 이용하여 5분 단위로 모니터링 하였고, 적절한 퇴비화 진행을 위해서 실험 시작 시점에서 7일과 14

Table 1. Selected properties of chicken manure and sawdust used in this study.

	Chicken manure	Sawdust
pH	7.6 ± 0.2	5.3
EC (dS m ⁻¹)	10.4 ± 0.2	0.6
Water content (% WM)	78 ± 0.5	10
Carbon content (% DM)	31.9 ± 0.1	48
Total-N (% DM)	3.52 ± 0.03	0.3
Initial counts per minute (CPM)		
For tetracyclines	2681 ± 118 (2450)	2415
For sulfonamides	879 ± 70 (2120)	2275
For macrolides	1701 ± 130 (1600)	1595

WM, wet mass; DM, dry mass

The numbers in parenthesis represent the CPM for antibiotic-free composts

일 째 되는 날 혼합물질을 고루 섞어 주었다. 최종 퇴비의 수분함량은 약 45% 수준으로 비료공정규격에서 정하고 있는 기준에 부합하였다. 항생물질의 농도 변화 모니터링을 위해서 매주 월요일과 목요일에 약 200 g의 시료를 각 퇴비화 장치에서 채취하여 Charm II 방법을 이용하여 항생물질의 농도를 측정하였다. 실험에 사용된 계분 및 톱밥의 항생물질 측정 수치를 Table 1에 나타내었다.

항생물질 추출 계분 및 퇴비시료 중 CTC와 SMZ 침출에는 0.1 M HCl과 메탄올을 50:50으로 혼합한 침출액을 이용하였고, TYL 침출에는 1% KH₂PO₄와 메탄올을 50:50으로 혼합한 침출액을 이용하였다. 시료는 건조하지 않고 젖은 상태 그대로 이용하였고, 침출과정은 시료와 침출액, 1:2(w/v)의 비율로 진행하였다. 계분 및 퇴비 10 g을 50 mL 원심분리관에 넣고 침출액 20 mL를 넣어 잘 혼합하여 10분 동안 초음파 처리 (PowerSonic 410, Hwashin, Korea)를 한 후 3500 r min⁻¹으로 10분 동안 원심분리하였다. 원심분리 후 상등액을 0.45 μm 시린지 필터 (DisMic-25, Toyo Roshi Kaishi Ltd., Japan)로 거르고 즉시 여액 중 항생물질 함량을 Charm II 로 측정하였다.

항생물질 측정 Charm II (Charm LSC 7600, Charm Science Inc., USA)를 이용한 항생물질 측정 방법은 이전 연구 논문에 자세히 설명되어 있으며 (Kwon et al., 2011), 간단히 기술하면, Charm II는 각 항생물질 별로 대상 항생물질만을 흡착할 수 있는 부위를 가지는 항체를 이용하는 방법이다. 계분 및 퇴비시료에서 추출한 일정량의 용액에 항체를 넣고 여기에 추적물질 (tracer)로써 동위원소 H³ 혹은 C¹⁴으로 표지된 동일 항생물질을 넣어 주고 반응시킨다. 먼저, 시료 내 대상 항생물질이 항체와 반응하고 항체의 반응하지 않고 남은 흡착 부위에 동위원소로 표지된 항생물질이 흡착된다. 그런 후에 용액에 남아 있는 H³ 혹은 C¹⁴의 함량을 발광시켜 Charm II로 측정하여 실제 시료 중 대상 항

생물질의 농도를 역으로 측정한다. Charm II에 의한 측정 수치는 count per minute (CPM)으로 표시되며, CPM 수치가 높으면 시료 내 대상 항생물질이 함량이 낮은 것을 의미하고 반대로, CPM 수치가 낮으면 항생물질의 함량이 높다는 것을 의미한다.

계분 및 퇴비의 이화학성 분석 pH와 전기전도도는 퇴비 5 g에 증류수 50 mL를 넣고 1시간 동안 교반한 후 pH-EC 측정기 (P25, EcoMet, Kroea)로 측정하였다. 계분 및 톱밥의 수분함량은 105°C에서 건조한 무게와 생중량과의 차이를 생중량 기준으로 표시하였다. 계분, 톱밥, 퇴비 시료의 총질소, 유기물, 양이온 함량을 측정하기 위해서 시료를 풍건 한 후에 막자사발로 분쇄하여 분석에 이용하였다. 전 질소와 총유기탄소 함량은 C/N 분석기 (VarioMAX CN, Elementar, Germany)로 측정하였다. 양이온 함량은 분쇄한 시료에 conc. HNO₃를 넣고 마이크로웨이브 분해기를 이용하여 분해한 후 여과하여 ICP (Integra XL, GBC Scientific, Australia)로 분석하였다. 실험에 사용된 계분 및 톱밥의 이화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

데이터 처리 및 분석 5분 단위로 측정된 퇴비화 과정 중 온도변화는 일평균으로 계산하여 그래프로 나타내고 항생물질의 잔류 농도 변화와 비교하였다. Charm II로 측정된 CPM 수치는 항생물질의 잔류 농도와 반비례 관계를 나타내기 때문에 비례 관계로 그래프에 나타내기 위해서 CPM의 역수 (Inverse CPM, IC)로 변환하여 이용하였다. 그래프 및 표에는 각 처리구의 3반복 측정 수치에 대한 평균값과 표준편차를 제시하였다.

결 과

부속 진행 모니터링 계분과 톱밥을 섞은 혼합물질의

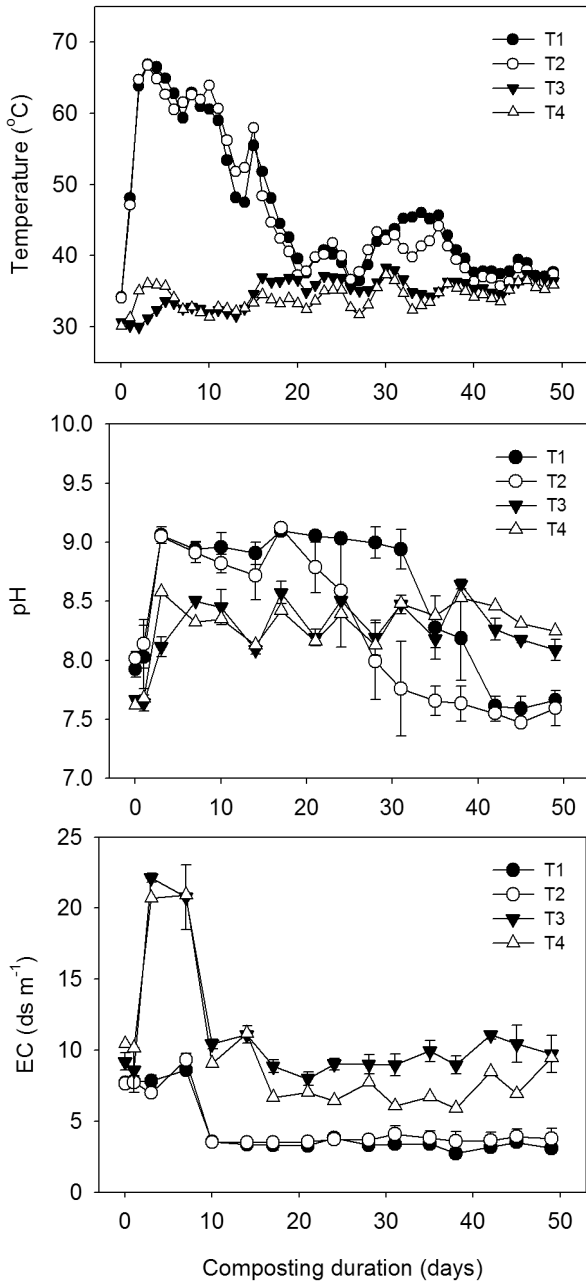


Fig. 1. Changes in pH, EC, and temperature during composting. (T1 - manure + sawdust at 20 mg kg⁻¹; T2 - manure + sawdust at 10 mg kg⁻¹; T3 - manure only at 10 mg kg⁻¹; T4 - manure only without spiking)

일평균 온도 변화를 볼 때, 간이퇴비화장치를 이용하여 진행했던 퇴비화 과정은 정상적으로 이루어진 것으로 판단된다 (Fig. 1).

T1과 T2 처리구에서 실험 시작 2일 후부터 온도는 65°C 이상까지 증가하였으며, 이 후 부숙이 진행되면서 온도가 점차 감소하여 약 20일 이후부터는 35-40°C 사이의 온도를 보이며 안정한 상태를 유지하였다. 또한 퇴비화 초기에 부숙이 잘 되도록 7일과 14일 쯤 퇴비를 섞어 주었을 때 일시적으로 온도가 다시 상승하는 경향을 보였는데, 이는 퇴비

화 과정에서 일반적으로 나타나는 현상이다. 정상적인 퇴비화 과정은 본 실험의 결과와 같이 고온부숙기와 이후 안정화 단계를 거치게 된다. 고온부숙기는 혼합물질 내 탄소와 질소를 이용하여 미생물의 개체 수 및 활동도가 급격히 증가하면서 발생하는데, 이 과정에서 혼합물질 내 유기물은 분해되어 부식을 포함한 다양한 형태의 유기성 물질로 변하고, 가축분뇨 내 영양염류들은 안정화되며 악취 및 병원성 미생물들은 사멸 되는 등 가축분뇨 퇴비의 안정성이 향상된다 (US Composting Council, 2000). 또한 퇴비화 과정 중 나타나는 고온부숙기는 동물용 향생물질의 잔류농도 저감에 큰 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 지금까지 동물용 향생물질의 농도저감은 미생물에 의한 생물학적 분해보다는 온도와 흡착에 의한 비생물학적 요인에 의한 저감으로 알려져 있는바 (Arikan et al., 2009; Aust et al., 2008; Bao et al., 2009), 고온부숙기 동안의 온도 상승과 유기물 분해로 발생하는 부식들에 의한 향생물질 흡착 능력이 증가할 것으로 판단된다 (Kim et al., 2012). 반면에, 톱밥을 섞지 않은 T3와 T4 실험구의 온도는 고온부숙기 과정이 나타나지 않고 퇴비화 과정 기간 내내 30-40°C 사이의 온도 범위로 유지되어 정상적인 퇴비화가 이루어지지 않았다.

퇴비화 과정 중 pH와 전기전도도 변화도 톱밥을 부재료로 사용한 경우와 그렇지 않은 경우가 뚜렷한 차이를 보였다 (Fig. 1). 톱밥을 섞은 T1과 T2 처리구에서 pH는 고온부숙기가 시작되는 시점에 9까지 증가하였고, 이후 T1 처리구는 30일까지, T2 처리구는 20일까지 높은 수준을 유지하다 점차 감소하여 두 처리구에서 모두 약 7.5 수준으로 유지하였다. T1 처리구가 T2 처리구보다 pH 안정화기가 약 10일 정도 늦은 이유는 향생물질 처리 농도가 T2에서 두 배 높았던 원인인 것으로 생각된다. 두 처리구 모두 온도변화에서는 미생물 활성에 의해서 비슷한 수준의 고온부숙기를 보였지만, 향생물질에 의해서 돈분의 소화(digestion)가 느려진다고 보고한 Oh et al. (2011)의 연구 결과로 미루어 볼 때, 실제 미생물 활성 및 유기물 분해 속도에는 향생물질 농도에 따라 다소 차이가 있었을 것으로 판단된다. 톱밥을 넣지 않은 T3와 T4 처리구에서 pH는 최초 약 7.5 수준에서 온도 변화의 양상과 유사한 형태로 8에서 8.5 사이에서 변화하며 퇴비화 과정이 끝나는 시점에 약 8.0 수준을 보였다. 전기전도도는 톱밥을 섞은 T1과 T2 처리구에서 톱밥에 의한 희석의 효과로 최초 수치가 T3와 T4에 비해서 다소 낮았었고, 부숙 기간 10일이 지나면서 3.5 ds m⁻¹ 이하로 안정화되었다. T3와 T4 처리구에서도 부숙 초기에는 약 20 ds m⁻¹의 높은 수치를 보였지만, 10일 이후 7-10 ds m⁻¹ 수준으로 부숙 기간 내내 유지되었다.

향생물질 저감 모니터링 처리한 향생물질의 종류와 상관없이 계분의 퇴비화가 진행되면서 향생물질의 농도가

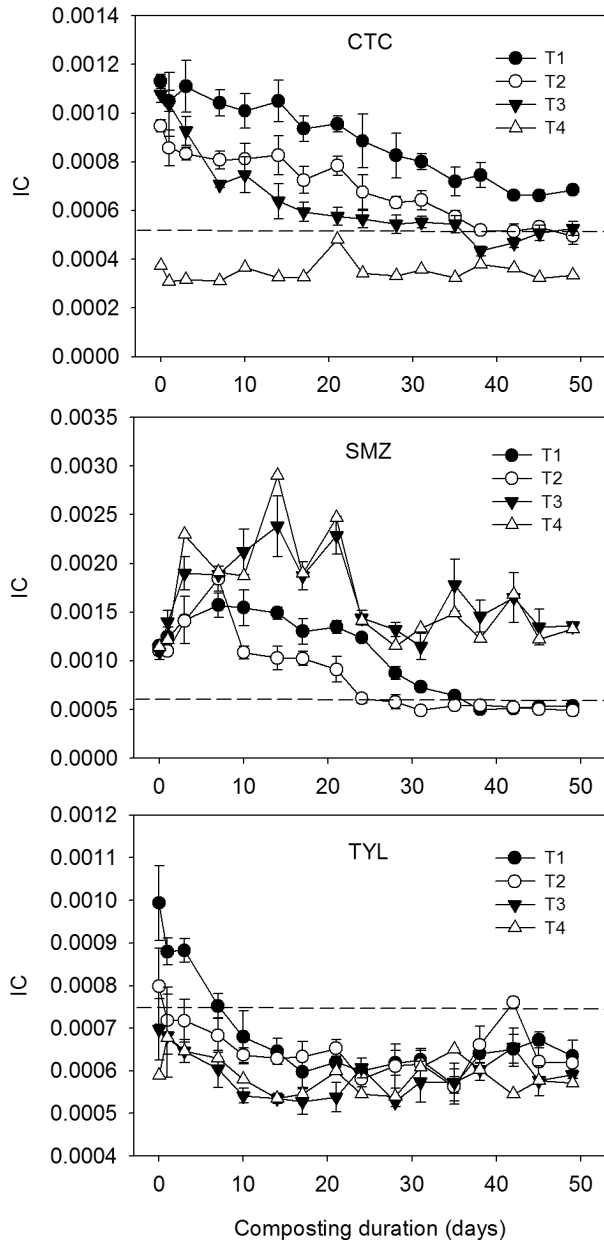


Fig. 2. Monitored inverse counts (IC) for CTC, SMZ, and TYL in composting materials during composting. (The dashed lines denote the guideline values of 0.8 mg kg^{-1} , 0.2 mg kg^{-1} , and 1.0 mg kg^{-1} for CTC, SMZ, and TYL, respectively; T1 - manure + sawdust at 20 mg kg^{-1} ; T2 - manure + sawdust at 10 mg kg^{-1} ; T3 - manure only at 10 mg kg^{-1} ; T4 - manure only without spiking)

감소하였고, 농도 감소 수준 및 속도는 항생물질의 종류, 처리 농도, 톱밥의 혼합 여부에 따른 영향을 받았다 (Fig. 2).

Charm II에 의한 클로르테트라사이클린의 최초 IC 수치는 처리 농도에 따라 T1에서 가장 높게 나타났고, T3와 T2가 이 보다는 다소 낮은 수치를 보였다. 이후 부숙이 진행되면서 T1과 T2의 IC 수치는 두 수준 간의 처리농도에 의한 차이를 보이며 점진적으로 낮아져 40일이 지난 후, T2에서는 잠정적으로 제시한 기준 0.8 mg kg^{-1} 이하로 감소하였

고, T1에서는 여전히 기준보다 높은 수준을 유지하였다. T3에서는 오히려 톱밥을 혼합한 시험구 보다도 빠른 저감 속도를 보였는데, 부숙 5일째 까지 급격히 감소하고 이후 점진적인 감소를 보이다가, 역시 T2와 같이 40일경에 기준보다 낮은 수준으로 감소하였다. 아무 것도 처리하지 않은 T4의 IC 수치는 제시한 기준 이하로 부숙 기간 내내 유지되었다.

설파메타진의 IC 수치는 톱밥을 혼합한 T1과 T2에서는 클로르테트라사이클린에서 보인 변화와 유사한 경향을 나타내어, 부숙 10일 이후 처리 농도에 의한 IC 수치의 차이를 보이며 점차 감소하여 35일 이후 잠정적으로 제시한 기준인 0.2 mg kg^{-1} 이하로 감소하였다. 반면에, 톱밥을 혼합하지 않고 설파메타진 10 mg kg^{-1} 을 처리한 T3 시험구에서 IC 수치는 톱밥을 혼합한 시험구 보다 월등히 높은 수준이었고, 20일 이후 감소하였으나 여전히 T1, T2, 및 기준보다 높게 유지되어 톱밥을 혼합하지 않았을 경우 설파메타진의 농도 저감 효과가 적은 것으로 나타났다. 또한 무항생제 농가에서 채취한 계분에 아무것도 처리하지 않은 T4에서도 설파메타진의 IC 수치가 양성으로 나타났는데, 이와 같은 결과는 본 연구진이 무항생제 농가의 돈분으로 실험했던 이전 연구에서도 나타났다 (Kim et al., 2012). T4에서 설파메타진에 대한 Charm II 측정이 양성으로 나타났다는 것은 최초 계분에 설폰아마이드계열의 항생물질이 이미 포함되어 있었다는 것을 의미하며, 앞서 Table 1에 제시한 최초의 CPM 값에서도 이를 명시하였다. 그리고 T4에도 톱밥을 섞지 않았기에 T3에서 보인 IC 수치와 유사한 변화 양상을 보였다.

타이로신에 대한 IC 수치는 부숙 기간을 거치면서 점차 잔류 농도가 감소한 클로르테트라사이클린과 설파메타진의 결과와는 다른 양상을 보였다. 타이로신은 계분 및 계분-톱밥 혼합물질에 처리했을 때, 퇴비의 부숙과정과는 큰 상관 없이, 즉시 잔류 농도가 감소하여 모든 처리구에서 잠정 기준치인 1 mg kg^{-1} 이하로 감소하였다.

고 찰

축산용 항생물질의 환경유출은 주로 가축분뇨, 혹은 가축분뇨를 원료로 만든 퇴비·액비를 농경지에 처리함으로써 발생한다. 따라서 가축분뇨를 통한 항생물질의 환경유출을 최소화하기 위해서는 퇴비·액비 제조 공정에서 잔류항생물질의 농도를 저감시켜야 한다. 이미 외국의 연구 사례에서 가축 분뇨 내 항생물질의 농도가 부숙 과정에서 저감된다는 사실이 확인되었고 (Arikan, 2008; Arikan et al., 2009; Dolliver et al., 2008), 본 연구진이 돈분을 이용한 이전 연구 (Kim et al., 2012)와 계분을 이용한 본 연구에서도 동일한 결과를 얻었다. 특히, 본 연구진은 우리나라에서 가축분 퇴비가 만들어지는 일반적인 방식을 모사하여 가축분과 부

재료 (톱밥)를 혼합하여 실험을 진행하였고, 그 결과 클로르테트라사이클린의 농도 저감 정도는 10 mg kg⁻¹를 처리한 T2 처리구에서 부숙 기간동안 92% 이상을 나타냈다. 반면에 계분만을 30°C에서 인큐베이션시켰던 Gavalchin and Katz (1994)의 실험에서는 66%의 저감을 보였다. 이와 같은 결과는 톱밥이 고온부숙기를 거치면서 분해되어 클로르테트라사이클린이 흡착할 수 있는 부식과 같은 물질이 다량 생성되었기 때문인 것으로 판단된다. 연구 문헌에 따르면 가축분뇨 부숙에 의한 항생물질 저감은 흡착 및 열분해와 같은 온도의 영향을 받는 비생물화적인 원인에 기인한다고 하였다 (Arikan et al., 2009; Aust et al., 2008; Bao et al., 2009). 특히, 테트라사이클린계 항생물질은 분뇨 내 물질과 잘 결합하는 특징을 보이는데, 여기에는 분뇨의 부숙 과정에서 발생하는 이가양이온들과 (Chadwick and Chen, 2002) 부식(humus)과 같은 유기성 물질 (Martin, 1979)이 작용하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서도 톱밥을 섞지 않은 T3 시험구에서 클로르테트라사이클린이 부숙 초기에 급격히 감소하였는데 (Fig. 2), 이 시기에 급격히 높았던 전기전도도 수치로 미루어볼 때 (Fig. 1) 이가양이온을 포함한 높은 농도의 염류에 의한 영향으로 판단된다. 또한 T1과 T2에서의 농도 저감 결과도 계분에서 유래하는 이가양이온과 계분 및 톱밥의 부숙 과정에서 생산되는 유기성 물질의 흡착부위 증가에 의해서 추출되어 나오는 클로르테트라사이클린의 농도가 저감된 것으로 보인다 (Gu et al., 2007; Kulshrestha et al., 2004). 클로르테트라사이클린 10 mg kg⁻¹을 처리한 돈분뇨만을 부숙시켰던 연구에서 클로르테트라사이클린의 농도는 다소 감소하는 경향은 있었으나 부숙을 마치고도 여전히 높은 수치를 유지했던 반면 (Kim et al., 2012), 본 연구에서는 톱밥을 섞지 않은 T3 시험구에서도 제시한 기준 이하로 클로르테트라사이클린의 농도가 저감하였다 (Fig. 2). 이와 같은 결과도 역시 퇴비화 물질에 포함되어 있는 유기물의 함량 차이로 설명할 수 있다. 이전 연구에 사용했던 돈분의 수분함량은 97%로, 대부분이 수분으로 구성되어 있었고 항생물질을 흡착할 수 있는 고형 물질은 3%에 불과했던 반면, 이번 연구에서 사용한 계분은 수분함량이 78%로 상당부분 항생물질을 흡착할 수 있는 유기성 물질들을 포함하고 있었다. 이와 같은 결과는 60%의 수분함량을 가지는 돈분으로 실험한 Bao et al. (2009)의 연구 결과에서도 확인할 수 있었는데, 그들은 클로르테트라사이클린이 최초 879 mg kg⁻¹에서 부숙 후 640 mg kg⁻¹로 감소한 결과를 발표하며 돈분 내 포함되어 있는 유기성 물질에 의한 것이라고 하였다.

설파메타진은 클로르테트라사이클린과 타이로신에 비해서 환경 중 분해저항성이 커서 농도 저감이 잘 되지 않는 물질로 알려져 있는데 (Dolliver et al., 2008; Thiele-Bruhn, 2003), 이 때문에 톱밥을 넣지 않았던 T3과 T4에서 클로르

테트라사이클린이나 타이로신에 비해서 부숙 기간 동안 농도 저감이 잘 나타나지 않았다 (Fig. 2). 반면에, 톱밥을 처리한 T1과 T2에서는 최초 처리 농도에 의한 차이는 있었으나 최종적으로 제시한 기준 이하로 농도가 감소하여 톱밥의 분해와 더불어 생성되는 다양한 유기성 물질의 역할을 다시 한 번 보여주고 있다.

부숙 시작과 동시에 잔류 농도가 급격히 감소한 타이로신의 결과는 본 연구진이 돈분으로 진행했던 실험결과와 일치하였고 (Kim et al., 2012), 또한 돈분에 처리한 타이로신이 호기조건에서 12시간 이내에 60-85% 농도가 저감했다고 보고한 Kolz et al. (2005)의 연구 결과와도 일치하였다. 타이로신은 양이온 형태를 띠기 때문에 퇴비물질 내 양이온과는 결합하지 않고, 주로 음이온 형태로 하전된 유기성 물질들과 쉽게 결합하는데 (Loke et al., 2002), 이와 같은 성질이 타이로신의 급격한 농도변화에 관여하는 것으로 보인다.

결론

본 연구결과 계분에 포함되어 있는 항생물질(테트라사이클린계, 설펜아미이드계, 머크로라이드계)은 적절한 퇴비화 과정을 거치면 침출액으로 추출되어 나오는 농도가 임시 기준으로 설정한 농도 아래로 저감하여 안전성이 확보되는 것으로 판단된다. 항생물질의 농도 저감에는 계분 및 부재료로 첨가한 톱밥에서 부숙과정을 거쳐 유래하는 다양한 유기성 물질 및 이가양이온이 관여하는 것으로 보이며, 다양한 항생물질을 동시에 저감시키기 위해서는 톱밥을 섞어 퇴비화하는 것이 효율적인 것으로 판단된다. 하지만 본 연구는 계분과 부재료로써 톱밥만을 시험하였기에, 퇴비 중 항생물질에 대한 규제 농도를 제도화하기 위해서는 축종 별 분뇨, 부재료의 종류, 다양한 항생물질의 종류별 부숙 과정 중 항생물질 잔류농도 저감에 대한 시험연구가 지속적으로 이루어져야 할 것으로 사료된다.

사사

본 연구는 농촌진흥청 국립농업과학원 농업과학기술 연구개발사업(과제번호: PJ008507042012)의 지원에 의해 이루어진 것임.

인용문헌

Animal, Plant and Fisheries Quarantine and Inspection Agency. 2012. Livestock antibiotic usage survey. http://www.qia.go.kr/viewwebQiaCom.do?id=31506&type=6_18_1b dsm Accessed 23 May 2012.

- Arikan, O.A. 2008. Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves. *J. Hazard. Mater.* 158:485-490.
- Arikan, O.A., W. Mulbry, and C. Rice. 2009. Management of antibiotic residues from agricultural sources: Use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals. *J. Hazard. Mater.* 164:483-489.
- Aust, M.O., F. Godlinski, G.R. Travis, X. Hao, T.A. McAllister, P. Leinweber, and S. Thiele-Bruhn. 2008. Distribution of sulfamethazine, chlortetracycline and tylosin in manure and soil of Canadian feedlots after subtherapeutic use in cattle. *Environ. Pollut.* 156:1243-1251.
- Bao, Y., Q. Zhou, L. Guan, and Y. Wang. 2009. Depletion of chlortetracycline during composting of aged and spiked manures. *Waste Management* 29:1416-1423.
- Bouwman, G.M. and J.A.W.A. Reus. 1994. Persistence of medicines in manure. *Centre for Agriculture and Environment, CLM* 163:26.
- Boxall, A.B.A., D.W. Kolpin, B. Halling-Sorensen, and J. Tolls. 2003. Are veterinary medicines causing environmental risks? *Environ. Sci. Tech.* 37:286-294.
- Burkhardt, M., C. Stamm, C. Waul, H. Singer, and S. Muller. 2005. Surface runoff and transport of sulfonamide antibiotics and tracers on manured grassland. *J. Environ. Qual.* 34:1363-1371.
- Chadwick, D.R. and S. Chen. 2002. Manures. p. 57-82. *In* Haygarth, P.M. and S.C. Jarris (ed.) *Agriculture, Hydrology and Water Quality*. CABI Publishing, Wallington UK.
- Dolliver, H., S. Gupta, and S. Noll. 2008. Antibiotic degradation during manure composting. *J. Environ. Qual.* 37:1245-1253.
- Gavalchin, J. and S.E. Katz. 1994. The persistence of fecal borne antibiotics in soil. *J. AOAC Inter.* 77: 481-485.
- Gu, C., K.G. Karthikeyan, S.D. Sibley, and J.A. Pedersen. 2007. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. *Chemosphere* 66:1494-1501.
- Hirsch, R., T. Ternes, K. Haberer, and K.L. Kratz. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225:109-118.
- Khachatourians, G.G. 1998. Agricultural use of antibiotics and the evolution and transfer of antibiotic-resistant bacteria. *Canadian Med. Association J.* 159:1129-1136.
- Kolpin, D.W., E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, and H.T. Buxton. 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Tech.* 36:1202-1211.
- Kolz, A.C., T.B. Moorman, S.K. Ong, K.D. Scoggin, and E.A. Douglass. 2005. Degradation and metabolite production of tylosin in anaerobic and aerobic swine-manure lagoons. *Water Environ. Res.* 77:49-56.
- Kulshrestha, P., R.F. Giese Jr, and D.S. Aga. 2004. Investigating the molecular interactions of oxytetracycline in clay and organic matter: Insights on factors affecting its mobility in soil. *Environ. Sci. Tech.* 38:4097-4105.
- Kumar, K., S.C. Gupta, S.K. Baidoo, Y. Chander, and C.M. Rosen. 2005. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *J. Environ. Qual.* 34:2082-2085.
- Kim, K.R., G. Owens, Y.S. Ok, W.K. Park, D.B. Lee, and S.I. Kwon. 2012. Decline in extractable antibiotics in manure-based composts during composting. *Waste Management* 32:110-116.
- Kwon, S.I., G. Owens, Y.S. Ok, D.B. Lee, W.T. Jeon, J.G. Kim, and K.R. Kim. 2011. Applicability of the Charm II System for Monitoring Antibiotic Residues in Manure-Based Composts. *Waste Management.* 31: 39-44.
- Kim, K.R., G. Owens, S.I. Kwon, D.B. Lee, and Y.S. Ok. 2011. Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. *Water Air Soil Pollut.* 214(1-4):163-174.
- Loke, M.L., J. Tjornelund, and B. Halling-Sorensen. 2002. Determination of the distribution coefficient ($\log K_d$) of oxytetracycline, tylosin A, olaquinox and metronidazole in manure. *Chemosphere* 48:351-361.
- Lunestad, B.T. and J. Goksoyr. 1990. Reduction in the antibacterial effect of oxytetracycline in sea water complex formation with magnesium and calcium. *Dis. aqua. org.* 9:67-72.
- Martin, S.R. 1979. Equilibrium and kinetic studies on the interaction of tetracyclines with calcium and magnesium. *Biophys. Chem.* 10:319-326.
- Oh, S.Y., N.B. Park, W.K. Park, M.Y. Chun, and S.I. Kwon. 2011. Effects of antimicrobials on methane production in an anaerobic digestion process. *Korean J. Environ. Agri.* 30(3): 295-303.
- Patterson, R., R. DeSwarte, P. Greenberger, L. Grammer, J. Brown, and C.A. Choy. 1995. Drug allergy and protocols for management of drug allergies. OceanSide Publisher, RI, Providence
- Sarmah, A.K., M.T. Meyer, and A.B.A. Boxall. 2006. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 65:725-759.
- Sithole, B.B. and R.D. Guy. 1987. Models for tetracycline in aquatic environments. *Water Air Soil Pollut.* 32:315-321.
- Thiele-Bruhn, S. 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils-a review. *J. Plant Nutri. Soil Sci.* 166:145-167.
- US Composting Council, 2000. Field guide to compost use. available via http://www.compostingcouncil.org/pdf/FGCU_3.pdf. Accessed 13 July 2012.
- Watts, C.D., B. Crathorne, M. Fielding, and S.D. Killops. 1982. Nonvolatile organic compounds in treated waters. *Environ. Health Perspect.* 46:87-89.
- Witte, W. 1998. Medical consequences of antibiotic use in agriculture. *Science* 279:996-996.