

Application News

No. SSK-ICP-2301

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICPE-9820

퇴비화, 액비화 가축분뇨 중 중금속 함량 분석

Analysis of Heavy Metals of Composted or Liquid Fertilized Livestock Excretions

■ 서론

축산농가에서 발생하는 가축 분뇨는 효과적으로 처리하여 비료로서 유용하게 활용하는데 함유율에 따라 퇴비화 또는 액비화라고 한다. 국내에서는 '가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률 시행령'에 따라 퇴비화 또는 액비화 한 가축 분뇨에 대해 부속도 시험과 함께 구리, 아연, 염분에 대한 시험이 요구되는데, 표 1은 이에 따른 부속도 검사 항목과 기준이다.^[1]

이와 함께, 가축 분뇨 처리와는 별개로 '비료관리법 시행령'에서는 보통의 화학비료 뿐만 아니라 퇴비를 포함한 부산물 비료에 대해서도 위해성을 평가하기 위한 중금속 기준이 마련되어 있는데, 표 2는 해당 법의 분류에 따른 가축분퇴비와 가축분뇨발효액의 중금속 위해성 기준을 보여준다.^[2]

이에 본 뉴스레터에서는 퇴비화 및 액비화 처리를 한 가축 분뇨에 요구되는 고농도의 구리, 아연, 염분 함량을 비롯하여, 일반 비료 중 가축분퇴비 및 가축분뇨발효액의 위해성 평가를 위한 미량의 중금속 항목을 포함한 8종 원소를 유도결합플라스마-원자 방출 분광기 (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, 이하 ICP-AES)를 이용해 분석한 결과를 소개하고자 한다.



그림 1. ICPE-9820 System

■ 분석방법

시료는 돼지사육농가 분뇨의 퇴비화, 액비화 시료를 각각 선정하였으며, 각 원소의 허용치에 근사한 표준용액을 첨가한 후 회수율을 통해 정확도를 확인하였다.

행정규칙 '비료의 품질검사방법 및 시료채취기준 중 [별표1] 비료의 이화학적 검사방법'에 따라 『유도결합플라스마 발광분석법에 의한 각종 비료(원소)의 정량법』을 이용하였고, 시료의 전처리는 『Microwave를 이용한 산분해법』을 그림 2와 같이 적용하였다.^[3] 시험 전, 1000 mg/L의 시판 표준용액 (AccuStandard社)을 각 원소별로 준비하였으며, 질산 및 불산은 전자급(EP-S, 케미탑社) 시약을 이용하였다.

표 1. 가축분뇨의 퇴비액비화 기준

구분	종류	항목	기준
퇴비화	모든 가축	부속도	환경부장관이 농림축산식품부장관과 협의하여 정하여 고시하는 기준에 적합할 것
		함수율	70 % 이하
	돼지	구리	500 mg/kg 이하
		아연	1200 mg/kg 이하
	소, 젖소	염분	2.5 % 이하
액비화	돼지, 젖소	부속도	환경부장관이 농림축산식품부장관과 협의하여 정하여 고시하는 기준에 적합할 것
		함수율	돼지: 95 % 이상 젖소: 93 % 이상
	구리	구리	70 mg/kg 이하
		아연	170 mg/kg 이하
		염분	2.0 % 이하

* 출처: 가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률 시행령 [별표3] 퇴비액비화 기준

표 2. 가축분뇨의 퇴비화 기준

비료의 종류	중금속	함유할 수 있는 중금속의 최대량
가축분퇴비	비소	1 kg당 비소의 함유량이 45 mg
	카드뮴	1 kg당 카드뮴의 함유량이 5 mg
	수은	1 kg당 수은의 함유량이 2 mg
	납	1 kg당 납의 함유량이 130 mg
	크롬	1 kg당 크롬의 함유량이 200 mg
	구리	1 kg당 구리의 함유량이 360 mg
가축분뇨 발효액	니켈	1 kg당 니켈의 함유량이 45 mg
	아연	1 kg당 아연의 함유량이 900 mg
	비소	1 kg당 비소의 함유량이 5 mg
	카드뮴	1 kg당 카드뮴의 함유량이 0.5 mg
	수은	1 kg당 수은의 함유량이 0.2 mg
	납	1 kg당 납의 함유량이 15 mg
	크롬	1 kg당 크롬의 함유량이 30 mg
	구리	1 kg당 구리의 함유량이 50 mg
니켈	니켈	1 kg당 니켈의 함유량이 5 mg
	아연	1 kg당 아연의 함유량이 130 mg

* 출처: 비료관리법 시행령 [별표1] 비료와 그 원료에 함유된 중금속의 위해성 기준

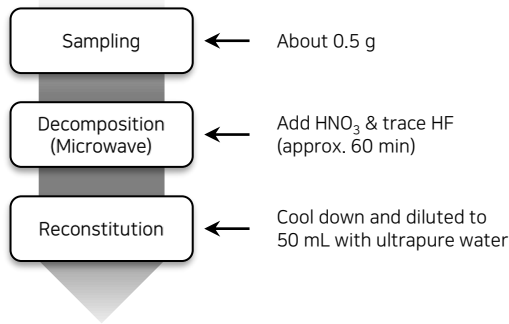


그림 2. 시료 전처리 (Microwave를 이용한 산분해법)

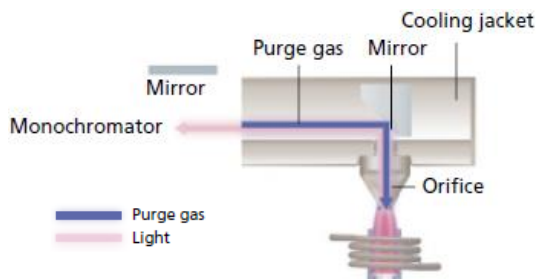
시료 분석은 그림 1의 ICPE-9820 Model로 진행하였으며, 분석 조건은 표 3과 같다.

표 3. ICP-AES 분석 조건

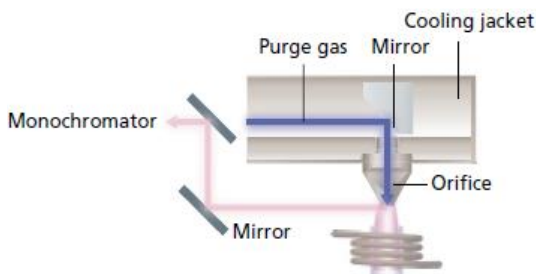
RF power	: 1.20 kW
Plasma gas flow	: 10.0 L/min
Auxiliary gas flow	: 0.6 L/min
Carrier gas flow	: 0.7 L/min
Torch type	: Mini torch
Exposure time	: 15 s
Repetition	: 3 times
View direction	: Multi view (Axial & Radial-Low)

■ 검정곡선 작성

각 원소별로 허용 수준이 다르기 때문에, 표 4과 같이 원소별로 검정곡선 작성 범위를 달리하여 혼합표준물질을 조제하였으며, 농도가 높은 염분 분석을 위해 소듐(Na)은 Radial 측광으로 분석하였다. ICPE-9820은 그림 3과 같이 측광모드 변환 기능을 설정하여 높은 함량의 염분과 미량의 중금속을 함께 분석한 후, 원하는 측광 방식을 선택할 수 있다.



(a) Axial view



(b) Radial view

그림 3. Axial & Radial view of ICPE-9820

표 4. 원소별 세부 분석 조건

원소	측정파장 (nm)	측광 방식	검정곡선 범위 (mg/L)
As	193.759	Axial	(0.01 - 1)
Cd	214.438	Axial	(0.000 5 - 0.1)
Pb	220.353	Axial	(0.01 - 2)
Cr	267.716	Axial	(0.025 - 5)
Ni	231.604	Axial	(0.005 - 1)
Cu	324.754	Axial	(0.05 - 10)
Zn	213.856	Axial	(0.1 - 20)
Na	588.995	Radial	(1 - 200)

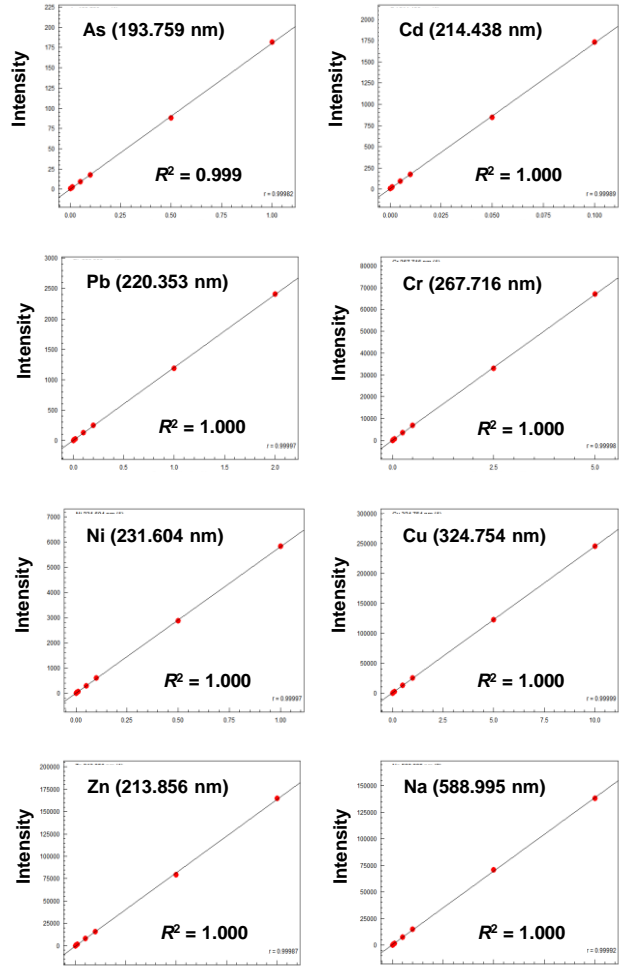


그림 4. 원소별 검정곡선

작성된 검정곡선은 그림 4와 같이 결정계수(R^2) 0.999 이상으로 양호한 직선성을 보이는 것으로 나타났다.

■ 분석 결과

대상시료의 3회 반복 평균 분석 결과는 퇴비 및 액비화 기준을 만족하였으며, 비료관리법에 따른 일반비료의 중금속 기준도 동시에 만족하고 있음을 표 5에서 확인할 수 있다.

표준물질을 첨가하여 진행한 회수율 시험의 경우, 퇴비화 시료는 (95 ± 3) %, 액비화 시료는 (102 ± 4) % 의 회수율을 보였으며, 3회 반복 시험에 따른 상대표준편차는 (1.6 ± 1.3) % 수준으로 나타났다.

표 5. 퇴비화 및 액비화 시료의 첨가 회수율 시험 결과

시료 종류	분석 원소	첨가 회수율 시험 결과 (mg/kg) (n = 3)					허용 기준 (mg/kg 이하)	
		미첨가시료	첨가시료	표준물질 첨가량	회수율 (%Recovery)	재현성 (%RSD)	부산물 비료 중금속 기준	퇴비액비화 처리 기준
퇴비화 시료 (가축분 퇴비)	As	ND**	18.6	20	93 %	2.7 %	45	-
	Cd	0.245	2.10	2	93 %	1.2 %	5	-
	Pb	1.53	39.4	40	95 %	0.7 %	130	-
	Cr	7.78	104.2	100	96 %	0.6 %	200	-
	Ni	4.27	23.3	20	95 %	0.7 %	45	-
	Cu	88.5	285	200	98 %	2.2 %	360	500
	Zn	786	1 145	400	90 %	1.3 %	900	1 200
	NaCl*	4715	14 604	10 168	97 %	4.2 %	-	25 000
액비화 시료 (가축분노발효액)	As	ND	5.07	5	101 %	3.2 %	5	-
	Cd	ND	0.491	0.5	98 %	1.0 %	0.5	-
	Pb	ND	10.1	10	101 %	0.5 %	15	-
	Cr	ND	25.3	25	101 %	0.7 %	30	-
	Ni	ND	4.83	5	97 %	0.7 %	5	-
	Cu	ND	53.4	50	107 %	0.5 %	50	70
	Zn	5.0	106	100	101 %	0.1 %	130	170
	NaCl*	402	3 114	2 542	107 %	1.7 %	-	20 000

* NaCl: Na 분석 결과로부터 분자량 계산에 의해 산출된 값으로 표기. (Na측정값 × 2.5421)
 **ND: 검출한계 미만

■ 결론

본 뉴스레터는 가축분뇨를 퇴비화, 액비화 처리하는 경우 부속도 시험과 더불어 국내에서 규제하는 중금속 및 염분 함량을 만족하는지 확인하고, 또한 비료로 사용하는 경우 비료관리법에 따른 중금속 허용치에 적합하지 확인하기 위해 ICP-AES를 이용하여 분석한 결과를 소개하였다. 그리고, 대상시료에 대해 함께 진행한 첨가 회수율과 반복 시험의 결과로부터 ICPE-9820을 이용해 고함량의 염분과 미량의 중금속을 동시에 정밀하고 정확하게 분석할 수 있음을 확인하였다.

■ 참고문헌

- 1) 가축분뇨의 관리 및 이용에 관한 법률 시행령, 대통령령 제33192호, 2022-12-30 시행.
- 2) 비료관리법 시행령, 대통령령 제33192호, 2022-12-30 시행.
- 3) 비료의 품질검사방법 및 시료채취기준 '[별표1] 비료의 이화학적 검사방법', 농촌진흥청고시 제2011-38호, 2011-11-08 시행.

