

## 고농도 고품 유기물질을 포함하는 가축 분뇨의 TOC 분석방법 평가

이윤희\* · 어성욱\*† · 김용석\*\* · 박지형\*\*

\*우송대학교 철도건설환경공학과

\*\*국립환경과학원

### Assessment of TOC Analysis Method for Livestock Manure including High Strength Solid Organics

Yunhee Lee\* · Seong-Wook Oa\*† · Yongseok Kim\*\* · Jihyung Park\*\*

\*Department of Railroad, Civil & Environmental Engineering, Woosong University

\*\*National Institute of Environmental Research

(Received 3 July 2014, Revised 21 August 2014, Accepted 22 August 2014)

#### Abstract

Two different methods for TOC (Total Organic Carbon) analysis of livestock manure including high strength solid organics were evaluated. Firstly, an analyzing method by dilution after pre-treated by Ultrasonicator and 100 mesh sieve for homogenization was defined as TOC 1; and secondly method divided by particulate organic carbon (POC) and dissolved organic carbon (DOC) was defined as TOC 2. 116 samples collected from 56 farms were analyzed in TOC1, TOC2, BOD and VSS. TOC1 method showed higher accuracy at less than 30,000 mg/L of TOC while TOC2 method presented significant reliability at over that concentration. Regarding to the sample with the same VSS concentration, the correlation between TOC 2 and VSS ( $\rho$ : 0.806) was slightly higher than that between TOC 1 and VSS ( $\rho$ : 0.784), resulted from a relatively low loss of solids and a low error probability (dilution and homogenization effects) in the analyzing procedures. In addition, the reliability between POC and VSS in TOC2 was high and the POC was about 4.4 fold that of the VSS. Consequently, TOC 2 without dilution effect was assessed as a proper method to increase the analyzing accuracy of swine manure including high solid organics.

**Key words** : Dissolved organic carbon (DOC), Particulate organic carbon (POC), Swine manure, Total organic carbon (TOC)

### 1. Introduction

보편적으로 유기물질을 측정하는 방법은 BOD (biochemical oxygen demand), COD (chemical oxygen demand), TOC (total organic carbon)가 널리 사용되고 있고, 이 중 TOC는 수생 시스템에서 유기물질 존재의 양을 측정하기 위해 사용되는 가장 포괄적인 방법이다(Leenheer and Croue, 2003; NIER, 2009). 그 동안 공공수역 및 배출원에 대한 유기물질 관리 정책 지표로써 BOD를 중심으로 관리와 규제를 통한 저감 및 제어를 위해서 환경기초시설에 대한 집중적인 투자를 수행하여 왔다. 그 결과 공공수역의 BOD 오염도는 지속적으로 개선되고 있으나, COD 오염도는 주요 상수원을 포함하여 전국적으로 정체하거나 증가하고 있어 이에 대한 대책 마련의 필요성이 제기되었다(MOE, 2006; MOE 2008). 이에 따라 COD 증가유발물질의 주요 원인으로 지목된 난분해성물질을 관리하고 농도를 저감시키기 위해서 원인 규명 연구사업과 함께 관리를 시행하였다. 하지만 “2011년 전국 수질평가” 결과 여전히 하천 및 호소의 경우에 전반적으로

BOD는 감소 추세였으나 COD는 증가 추세로 나타났다(NIER, 2012a). 또한 2011년 4대강 내 보 건설이 마무리됨에 따라 기존 하천 구간의 수리 특성의 변화와 기후변화에 따른 수온 증가, 집중적인 강우와 강우강도의 변화, 극심한 가뭄의 도래 등 전반적인 환경변화에 따라 기존의 유기물질 생성과 특성에 커다란 변화가 지속적으로 진행되고 있다. 따라서 이러한 수계의 변화에 대응하면서 난분해성 물질을 저감시키고 유기물질의 총량을 관리하기 위해 공공수역의 유기물질 환경기준 지표로서 TOC를 도입하기 위한 연구 수행과 함께 유기물질 관리지표 선진화 추진계획이 마련되었다(NIER, 2012b; NIER, 2013).

TOC 측정법은 상대적으로 긴 분석시간과 방법이 복잡한 BOD 및 COD법의 단점을 해결할 수 있으며, 미량 유기물질의 측정이 가능하다. 또한, 분석 결과의 재현성이 우수하고, 자동화 시스템으로 다량의 분석을 짧은 시일 내에 할 수 있어 인건비 절감이 가능한 장점이 있다. 따라서 많은 국가에서 TOC는 도시 및 산업폐수 관리를 위한 가장 적합한 지표로써 인식되고 있다(El-rehaili, 1995; Lasagni et al., 1997; Visco et al., 2005). 하지만 BOD, COD는 물속의 탄소의 양을 산소의 소모율로 환산하여 측정하는 간접적인 방법인 반면에 TOC는 탄소의 양을 직접적으로 측정하는

\* To whom correspondence should be addressed.

swoa@wsu.ac.kr

방법이기 때문에 유기물질에 대한 동일한 종류(농도)의 정보를 제공하지는 않는다(APHA, AWWA, WEF, 2005).

유기물질은 실험조건에 따라 완전히 산화되는 경우가 있는 반면, 가벼운 실험 조건에서도 쉽게 분해되는 분자들과 강력한 산화조건에서도 분해되지 않는 물질이 섞여 있는 경우가 많다. 이렇듯 다양한 물질들이 혼합되어 수체 내 TOC를 구성하기 때문에 유기물을 완벽하게 산화시켜 CO<sub>2</sub>로 변환시키는 장비와 분석 기술들이 요구되고 있다. 수중 물질들은 무기탄소(용존성 CO<sub>2</sub>, 중탄산염, 탄산염)를 포함하며, 따라서 시료에서 유기물질의 산화로부터 생성되는 무기탄소와 CO<sub>2</sub>를 분류해야 한다(Visco et al., 2005). 이때 TOC는 총 탄소(TC)에서 총 무기탄소(total inorganic carbon, TIC)를 제함으로써 구할 수 있거나, 또는 유기탄소를 측정하기 전에 시료 속의 TIC를 제거해야만 한다. 시료에 남은 유기물질은 CO<sub>2</sub>로 산화시키고 TOC는 비정화성 유기물질(non-purgeable organic carbon, NPOC)로서 정량된다. NPOC는 다시 입자성 물질인 POC (particulate organic carbon)와 용존성 유기탄소인 DOC (dissolved organic carbon)로 구분된다(Visco et al., 2005).

가축 분뇨는 고행물 농도가 매우 높은 원수 특성을 가지며(사육방식에 따라 SS 10,000 ~ 100,000 mg/L), 분석시 이에 따른 회석 오차 발생 확률 또한 매우 크다(RDA, 2009). 특히 BOD 분석에 있어서는 10,000배 이상 회석해야 하는 경우가 발생하기도 한다. 또한 양돈 분뇨는 고행분 중 유기 성분 비율이 70~85% 정도로 매우 높고, NBD COD 함량 또한 매우 높아 BOD 측정만으로는 정확한 유기물 함량을 도출해내는데 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 초음파에 의한 고행물 균질화에 의한 TOC 측정법(TOC1)과 고행분의 POC와 여과액의 DOC를 합산하는 방법(TOC2)으로 각각 분석하여 고농도 고행분을 포함하는 양돈 분뇨의 정확한 유기 성분 측정을 위한 적정 TOC 분석법을 제안하였다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. 시료채취

우리나라 4대강 유역(한강, 낙동강, 금강, 영산강)의 등분포된 총 56개의 농가를 선정하여 분석에 필요한 양돈 분뇨를 원수, 처리수, 퇴비로 구분하여 직접 샘플링하였다. 조사 대상 농가의 총 샘플수는 116개였다.

### 2.2. TOC 분석방법

고농도 유기물질을 함유하는 양돈 분뇨의 TOC 분석을 위해 수질오염공정시험 기준 총 유기탄소-고온연소산화법(ES 04311.1a)을 사용하였고, DOC 분석을 위해 용존 유기탄소-고온연소산화법(ES 04316.1), 그리고 POC 분석을 위해 퇴적물 총유기탄소-원소분석법(ES 04861.1)을 사용하였다. 아직까지 고행물을 위한 TOC 분석법에 대해 정립되지 않은 상황이므로, 본 연구에서는 초음파 균질기를 이용하여 고행물을 균질화한 후 분석하는 방법을 TOC1으로 지칭하였고, GF/F 여과지로 여과한 후의 고행분(POC)과 여과액(DOC)을 각각 분석하여 합산하는 방법을 TOC2로 지칭하였다. TOC1과 DOC 분석을 위해 TOC-L(Shimadzu, Japan) 분석기기를 사용하였고, POC 분석을 위해 원소분석기(Vario, MAX CN-Elementar, Germany)를 이용하였다.

TOC1과 2의 분석절차를 아래 Table 1에 나타내었다. TOC1의 경우, 시료를 초음파 장치(frequency: 20.39 khz)를 이용하여 1분 48초 동안 파쇄한 후 100 μm 체에 걸러 균질화하고, 검량선 범위내로 적당량 희석하여 자동 시료 주입기를 통해 TOC-L로 분석하였다. 이때 초음파 장치의 적용 시간은 본 연구에서 다수의 실험 결과로부터 얻어진 최적값을 적용한 것이다. 자동 시료 주입기 내에서 분석되는 동안 부유물질이 침전되지 않도록 마그네틱 바를 이용하여 연속적으로 교반시켜 주었다. TOC2의 분석을 위해 시료를 원심 분리하여 상정액을 450°C에서 2시간 이상 회화한 GF/F 여지에 여과한 후, 여액을 적당량 희석하여 TOC-L로 DOC를 분석하였다. 그리고 GF/F 여지의 무게를 측정한 후 적당량의 시료를 여과한 뒤 무기탄소를 제거하기 위하여 1 N 염산 1~2 mL를 시료가 잠길 정도로 넣어 반응시킨 후 건조시켜 여지의 무게를 측정하였다. 이후 건조된 여지를 원소분석기에 주입하여 POC를 분석하였다.

### 2.3. 분석 장비 및 시료의 정도 관리

TOC 분석 및 원소분석법에 대하여 수질오염공정시험기준(ES 04001 정도보증/정도관리)에 의거하여 정도 관리를 실시하였다. 검정곡선은 결정계수(R<sup>2</sup>)가 0.99 이상 도출되었으며, 검정곡선 목표치에 따른 정도 관리 분석결과는 Table 2와 같다. TOC 분석의 경우 부유물질 시료의 정확도 및 정밀도에 대한 정도 관리도 동시에 수행하였다.

### 2.4. 그 밖의 분석

양돈분뇨에 대하여 총 부유물질(total suspended solid, TSS),

Table 1. Experimental procedure of TOC1 and TOC2

Procedure	TOC1	TOC2	
		DOC	POC
Step 1	Preparing mixed well sample of 50 mL	Centrifuging the sample	Weighting GF/F filter
Step 2	Homogenizing using Ultrasonicator	Filtering the supernatant using GF/F filter	Filtering the sample and check the volume
Step 3	Sieving 100 μm	Dilution with proper rate	React with 1N HCl of 1~2 mL
Step 4	Dilution with proper rate	Analysis using TOC-L (Shimadzu)	Drying
Step 5	Continuously mixing with stirrer bar in automatic sample injector	-	Weighting the dried filter
Step 6	Analysis using TOC-L (Shimadzu)	-	Analysis using Elemental Analyzer

**Table 2.** Quality control for TOC and elementary analysis

Quality control item		Criteria	Measurement in this study
TOC	Detection limit	Less than 0.3 mg/L	0.27 mg/L
	Precision	less than ±20% of RSD*	2.38%
	Accuracy	80% ~ 120%	92%
	Precision for suspended solid	80% ~ 120%	105%
	Accuracy for suspended solid	Less than ±20% of RSD*	6.8%
Elementary analysis	Detection limit	600 mg/kg	134 mg/kg
	Measurement of method blank sample	Less than 190 mg/kg	42 mg/kg
	Precision	Less than 25% of RSD*	1.28%
	Accuracy	75% ~ 125%	80%

\*RSD: relative standard deviation

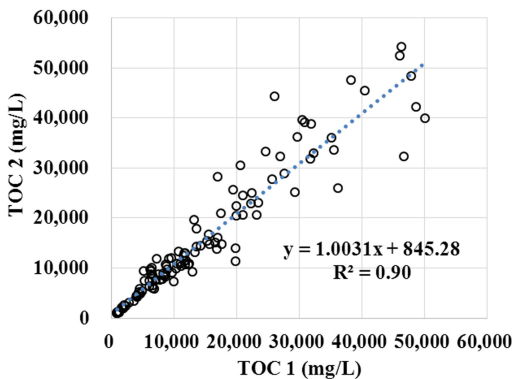
휘발성 부유물질(volatile suspended solid, VSS) 및 BOD를 분석하였으며, 각각의 시험방법은 수질오염공정시험법에 의거하였다(MOE, 2011).

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. TOC 분석방법에 따른 부유물질과의 상관성

양돈 분뇨에 대하여 고형물의 균질화 과정을 거쳐 분석한 TOC1방법과 입자성과 용존성 물질로 구분하여 분석한 TOC2방법간의 상관관계를 Fig. 1에 나타내었다. 두 분석방법에 의한 R<sup>2</sup>값이 0.90으로 두 방법에 의해 도출된 TOC 값이 유의하였으며, 저농도 구간(5,000 mg/L 이하, R<sup>2</sup>=0.97)에서 매우 높은 상관관계를 보였고 농도가 높아질수록 그 관계성이 다소 낮아지는 것으로 나타났다. 약 30,000 mg/L를 기준으로 저농도 시료는 TOC1이 1에 더 가까운 수치를 보였으며, 고농도에서는 TOC2가 1에 더 가까운 값을 나타내었다.

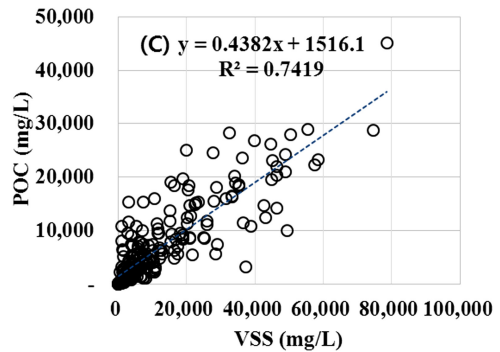
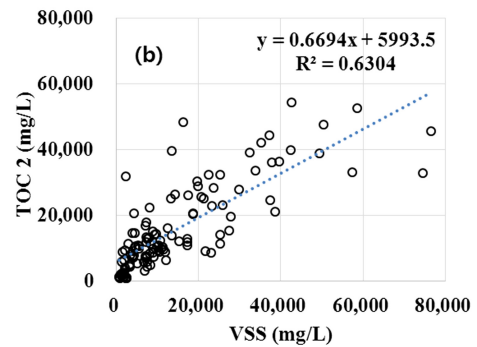
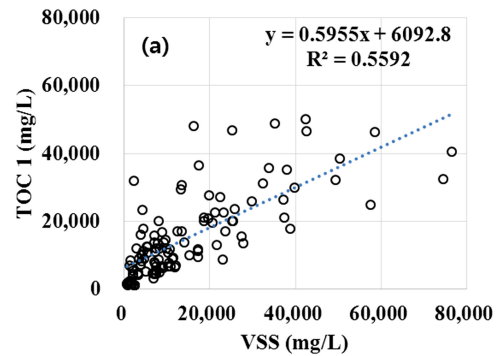
고형물질 농도와 TOC의 상관관계 분석을 위해 유기성 부유물질인 VSS와 TOC간의 상관관계를 Fig. 2(a)와 (b)에 나타내었다. TOC1과 2 분석법 모두 VSS의 농도가 높아질수록 연관성이 떨어지는 것으로 나타났으며, SPSS 통계프로그램을 통한 상관성 분석에서 TOC1과 VSS의 Spearman rho (ρ) 상관계수는 0.784 (유의확률 0.01)였고, TOC2와 VSS의 Spearman rho 상관계수는 0.806 (유의확률 0.01)로 분석되어 TOC2와의 상관성이 다소 높은 것으로 나타났다. 또한 Fig. 2(a) 및 (b)에서 두 관계식을 비교해 볼 때 y 절



**Fig. 1.** Correlation of TOC 1 and TOC 2.

편은 거의 유사하나 기울기는 TOC2에서 더 크게 나타나고 있으며 동일한 VSS를 가지는 시료에 대해 TOC2가 더 높은 농도를 가짐을 의미한다. 이는 TOC2가 분석 절차에 있어서 상대적으로 희석에 의한 오차 발생 가능성이 적고, 고형물질의 손실(TOC1의 경우 100 μm 체에 걸러 시료를 균질화 함)이 적기 때문이다.

따라서 고농도 시료일수록 희석 및 전처리의 영향을 줄



**Fig. 2.** Correlation of TOC 1 (a), TOC 2 (b), POC (c) and VSS.

이는 것이 정확한 TOC를 분석할 수 있는 방법으로 사료되며, 고농도의 고형물질을 포함하는 양돈 분뇨와 같은 시료에서는 상대적으로 적은 회석배율 혹은 무회석 고형물 분석이 가능한 TOC2 방법이 분석의 정확성을 더 높일 수 있는 방법으로 판단된다.

또한, VSS와 POC 사이의 회귀분석 결과(Fig. 2(c)), R<sup>2</sup> 값이 0.74로 가장 높은 상관성을 나타내었으며, 농도가 높아질수록 상관도가 좋아지는 것으로 나타났다. TOC2의 POC와 VSS 항목간의 신뢰도는 매우 높은 것으로 판단되며, POC는 VSS의 0.44배 정도의 값을 나타내었다.

결과적으로, TOC 30,000 mg/L 이상의 고농도 양돈 분뇨에서는 TOC 2 방법에 의한 분석의 신뢰도가 더 높게 나타나고 있다.

3.2. BOD와 DOC 및 POC와의 상관관계

Fig. 3에 양돈 분뇨 원수의 BOD와 DOC 및 POC와의 상관관계를 나타내었다. BOD 분석 특성상 상대적으로 용존 물질에 대한 분석이 신뢰성이 높으며, 특히 고농도 물질의 경우 회석의 영향으로 입자성 물질은 더욱 신뢰도가 떨어지게 된다. 고농도 양돈 분뇨 원수의 용존성 유기물질인 DOC와 입자성 유기물질인 POC에 대하여 BOD와의 상관성을 분석한 결과, DOC와의 상관성이 높게 나타난 반면, 상대적으로 BOD 측정시 회석 오차의 영향으로 POC와의 상관성은 떨어지는 것으로 판단된다.

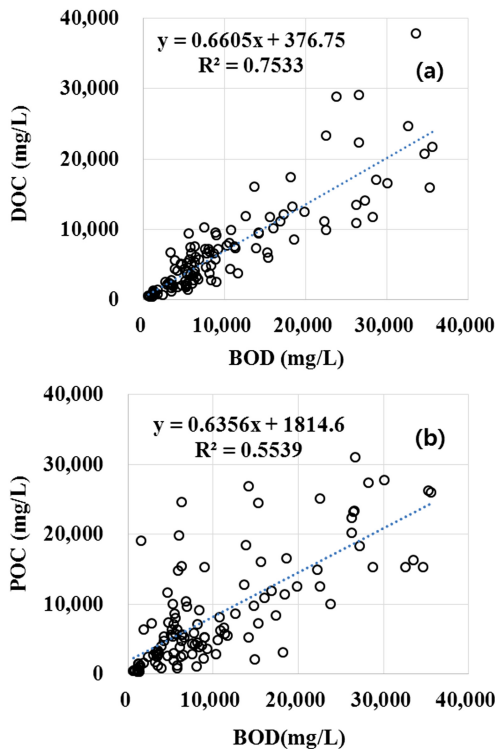


Fig. 3. Correlation of DOC (a), POC (b) and BOD.

3.3. 부유물질 농도

양돈 분뇨는 사육방식 및 축사형태에 따라 배출되는 부유물질 농도가 다양하다. 모돈과 자돈을 함께 사육하는 일

Table 3. Ratios between TOC and BOD of raw swine manure by rearing type, effluent, and liquid fertilizer

Ratio	Raw swine manure by rearing type		Effluent	Liquid fertilizer
	Sows and piglets	Young sows		
TOC2/TOC1	1.05	0.96	-	0.98
BOD/TOC1	0.87	0.86	2.44	0.39
BOD/TOC2	0.86	0.76	2.68	0.25
BOD/DOC	0.94	1.45	0.83	2.86

관사육 농장의 경우 육성돈만을 사육하는 농장에 비해 상대적으로 물 사용량이 많아 배출농도가 낮은 편이다. 또한 축사형태에 따라 슬러지 방식 농가는 스크래퍼 방식에 비해 농도가 높은 분뇨를 배출한다. 따라서 유입 원수의 농도에 따라 TOC2/TOC1, BOD/TOC1, BOD/TOC2, BOD/DOC 비율을 비교하였으며, 정화처리 배출수 및 액비에 대해서도 동일한 방식의 비율을 도출하였다(Table 3). 사육방식에 따른 분석에서는 육성돈 원수의 BOD/DOC 비율을 제외하고 큰 차이점을 찾기 어려웠으며, 양돈 분뇨의 최종 처리수의 경우에는 NBD COD(Non-biodegradable COD)의 영향으로 인하여 BOD와의 상관관계를 찾기 어려운 것으로 나타났다. 양돈 분뇨의 처리수 중 NBD COD가 차지하는 비율은 약 90%까지 이르는 것으로 알려져 있다(Choi et al., 2005). 액비의 경우 TOC2/TOC1 비율이 0.98로 분석되어 분석방법에 따른 TOC 값에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났으나, BOD와의 상관관계에서는 BOD/TOC1 및 BOD/TOC2 모두 R<sup>2</sup>값이 0.14 정도로 나타나 그 상관성이 매우 떨어지는 것으로 분석되었다. 이는 처리수와 마찬가지로 호기성 생물학적 분해를 거친 액비내 난분해성 물질들의 영향으로 판단되며, 이러한 경우 유기물질의 지표로써 BOD 보다는 TOC에 의한 분석이 총 유기물질을 파악하는데 더 정확하고 유용할 것으로 판단된다.

3.4. 통계학적 분석

총 116개 대상 샘플의 원수에 대해 SPSS 통계 프로그램을 이용하여 TOC1과 TOC2에 대한 대응표본 통계량, 상관계수 및 검증을 수행한 결과, 전처리 및 분석절차의 영향으로 TOC1에 비해 TOC2의 평균 농도가 더 높게 나타났으며, 통계량을 바탕으로 한 상관관계 분석 결과, 양쪽 유의 확률이 0.011로 0.05보다 작게 나타나 표본값들 사이에 유의한 선형의 상관관계가 있는 것으로 해석되었다(Table 4). 또한 피어슨(Pearson) 상관계수가 0.1~0.3 사이면 약한 양의 선형관계, 0.3~0.7 사이면 뚜렷한 양의 선형관계 그리고 0.7~1.0 사이면 강한 양의 선형관계에 있는 것으로 해석할 수 있는데, TOC1과 TOC2 사이의 피어슨 상관계수는 0.945로 강한 양의 선형관계에 있는 것으로 분석되었다.

4. Conclusion

TOC 측정에 의한 고농도 유기물 분석에 있어서 기존의 BOD 및 COD 분석법 보다 낮은 회석율 등의 영향으로 상

**Table 4.** Statistical analysis of TOC1 and TOC2 via paired t-test

Item	Number of sample	Average	Standard deviation	Standard error of the average	95% confidence level	
					Lowest limit	Upper limit
TOC1	116	15,027	12,253	1,138	12,773	17,280
TOC2	116	16,037	12,973	1,204	13,651	18,423
TOC1-TOC2	116	-1,010	4,231	393	-1788	-232

대적으로 신뢰도가 높게 나타났으며, TOC1과 TOC2의 분석 결과, TOC 30,000 mg/L 이하의 농도에서는 TOC1 방법이 더 높은 정확성을 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 TOC2 방법이 상대적으로 더 높은 신뢰도를 나타내었다. 또한, TOC2의 POC 항목과 VSS 항목간의 신뢰도는 매우 높게 나타났으며, VSS의 0.44 배 정도의 POC 값을 나타내었다. 그러므로 본 연구를 통하여 고농도의 고형물질을 포함하는 양돈 분뇨와 같은 시료에서는 희석배율 등의 영향이 없는 TOC2 방법이 분석의 정확성을 더 높일 수 있는 방법인 것으로 분석되었다.

### Acknowledgement

2013년 한강, 낙동강, 금강, 영산강·섬진강 수계기금으로부터 지원받아 “총량관리 대상물질 확대를 위한 축산계 오염원 원단위 기반연구(I)”를 통해 수행되었습니다.

### References

- American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation (APHA, AWWA, WEF). (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st ed., American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation, Washington D.C, USA, pp. 5-18~5-24.
- Choi, E., Kim, D., Eum, Y., Yun, Z., and Min, K. S. (2005). Full-scale Experience for Nitrogen Removal from Piggery Waste, *Water Environmental Research*, 77(4), pp. 381-389.
- El-rehaili, A. M. (1995). Response of BOD, COD and TOC of Secondary Effluents to Chlorination, *Water Research*, 29(6), pp. 1571-1577.
- Lasagni, M., Collina, E., Ferri, M., Tettamanti, M., and Pitea, D. (1997). Total Organic Carbon in Fly Ash from MSW Incinerators as a Potential Combustion Indicator: Setting Up of the Measurement Methodology and Preliminary Evaluation, *Waste Management & Research*, 15(5), 507-521.
- Leenheer, J. A. and Croue, J. P. (2003). Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 37(1), 18A-26A.
- Ministry of Environment (MOE). (2006). General Plan for Water Environmental Management: *General Plan for Water Quality Control of 4 Major River Basins*, Ministry of Environment, pp. 12-24. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2008). *A Study of Direction of Policy to Evaluate and Control of Organic Compounds in Public Water*, Ministry of Environment, pp. 7. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2011). *Standard Methods for the Measurement of Water and Wastewater*, No. 2011-103, pp. 87 & 137. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2009). *A study of Proper Control Direction of Organic Matters for Watershed Management and Discharge Sources*, National Institute of Environmental Research, pp. 11-16. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2012a). *The National Water Quality Assessment 2011*, National Institute of Environmental Research, No. 2012-160, pp. 2-7. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2012b). *The Study on the Background TOC Levels and Accomplishment Rate of Target Water Quality in 4 Major River Basins*, National Institute of Environmental Research, NIER-RP2012-185, pp. 1-2. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2013). *The study on the background TOC levels and accomplishment rate of target water quality in 4 major river basins (II)*, National Institute of Environmental Research, NIER-RP2013-291, pp. 1-2. [Korean Literature]
- Rural Development Administration (RDA). (2009). *Study to Re-establish the Amount and Major Compositions of Manure from Livestock*, Rural Development Administration, 11-1390000-002309-01, pp. 102-105. [Korean Literature]
- Visco, G., Campanella, L., and Nobili, V. (2005). Organic Carbons and TOC in Waters: An Overview of the International Norm for Its Measurement, *Micro-chemical Journal*, 79, pp. 185-191.