

## 수질오염물질 시안, 페놀의 정도관리 향상에 관한 연구

박선구 · 이인선 · 류재근  
국립환경연구원 수질연구부

### Improvement of Quality Control for the CN, Phenol of Water Quality Pollutant

Sun Ku Park, In Seon Lee and Jae Keun Ryu  
National Institute of Environmental Research,  
Eunpyung-gu Bulkwang-dong 280-17, Seoul, 122-040, Korea

Quality control was carried out the two analytes, CN, phenol of high and low concentration for thirteen laboratories. Evaluation values of quality control was determined from the average value which were obtained from six times repeated and periodic test. This value had the error ratio of within 4% from prepared sample value and high precision of standard deviation, 0.05(CN, low concentration), 0.09(CN, high concentration), 0.06(phenol, low concentration), 0.43(phenol, high concentration). The evaluated result according to quality control chart which were made from Upper(Lower) Warning Limit(ULWL) and Upper(Lower) Acceptance Limit(ULAL). In CN of high concentration, three laboratories had values of 1.09, 1.11, 1.20 mg/L respectively which were over ULAL. In CN of low concentration, one laboratories had values which were over ULAL. while, other ten and twelve laboratories appeared reliable results of measuring and analysis, respectively. One laboratory had only a value of 0.78 and 0.40 mg/L which was over ULAL at low and high concentration phenol, respectively, while other twelve laboratories had reliable values of measurement and analysis which were almost equal of evaluation value.

**Key words** : Quality Control Chart, Upper(Lower) Warning Limit(ULWL), Upper(lower) Acceptance Limit(ULAL), reliability, CN, Phenol

#### 1. 서 론

실험실에서 수질오염물질에 대한 정확하고 신뢰성있는 측정분석 결과의 산출은 수질오염물질의 측정분석에 필요한 초자 및 기구와 시약의 완전한 준비, 측정분석방법의 적합성 및 타당성 검토, 분석장비 운영의 최적화 마련 등 측정분석 수행전에 치밀한 계획을 수립하는 효율적인 정도관리 체계 확립으로부터 이루어진다.<sup>1,2</sup>

페놀은 증류에 의한 전처리과정을 거쳐 안티피린계 색소를 만들어 정량하여 농도를 얻고 있다.<sup>3,4</sup> 페놀류 화합물은 목재저장, 펄프와 종이 제조, 금속주물, 석유정련, 수지, 플라스틱, 철과 강철, 직물과 유기화학물질 제조와 같은 다양한 업종의 방류수

에서 발생하는 주 오염물질로 알려져 있다.<sup>5</sup> 대부분의 페놀류 화합물은 독성을 가지고 있어<sup>6</sup> 유해화학물질로 분류되어져 왔으며, 이들 중 일부는 발암물질로 알려져 있으나 발암물질로 확실하지 않은 의심스러운 화합물도 있다.<sup>7</sup> 이들 물질을 함유하고 있는 혼합 수용액 또는 산업폐수로부터 페놀을 제거하기 위해서는 생물학적, 화학적 또는 물리적 처리과정이 사용되어져 왔다.<sup>8</sup> 그중에서 미생물에 의한 생물학적인 방법이 가장 효율적으로 처리되지만 저농도의 특별한 페놀류의 화합물은 제거하지 못하는 것으로 알려져 있어<sup>9</sup> 이들 물질이 완전하게 처리되지 않아 극미량이라도 호소나 하천으로 유입되었을 때 커다란 수질오염을 야기시킨다.

수중에 있는 시안화물 및 시안착화합물은 증류

에 의한 전처리과정을 거쳐 흡광광도법 또는 이온 크로마토그래피법으로 정량하고 있는 인체에 매우 유독한 유해물질이다.<sup>3,4</sup> 이들 두 항목에 대한 실험실에서의 측정결과는 수질기준의 적합성을 판정할 뿐만 아니라 수질의 상태가 용수목적에 맞게 사용될 수 있는지를 나타내 주므로 신뢰성 있는 측정분석 결과는 수질오염 관리를 위한 효과적인 연구뿐만 아니라 유용한 수질오염관리의 다당성 있는 올바른 평가와 환경경제 정책에 크게 기여하게 된다.

이들 항목은 현행 우리나라 호소, 하천 수질환경기준 항목일 뿐만 아니라 산업폐수의 배출허용기준 항목으로서 수질환경보전법에 따라 허용기준을 초과할 경우 사회적·법적 구속력을 받기 때문에<sup>10</sup> 정확하고 신뢰성 있는 측정분석 데이터를 산출해야 한다.

최근에는 측정분석기관들 혹은 분석자들 사이에 측정분석결과가 상이하게 제시되어 분석기관들의 측정분석능력에 문제점이 제기되어왔다. 이 같은 이유로 측정분석 데이터에 대한 신뢰성이 실추되고 사회적인 문제로 부각되어 환경오염현황의 정확한 비교·평가를 하는데 많은 문제점이 제기되었고, 환경정책 의사 결정에 있어서 장애요소로 작용하게 되어 많은 혼란을 야기시키게 되었다.<sup>11</sup>

본 연구에서는 측정분석 데이터의 신뢰도를 확립하고 향상시키기 위해서 현행 호소, 하천의 수질환경기준, 산업폐수의 배출허용기준으로 규제하고 있는 CN, Phenol 항목에 대해 국내의 측정분석기관들을 대상으로 측정분석 데이터의 신뢰도 및 정확도를 비교하고 평가하는 정도관리를 수행하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 분석기기 및 시약

UV-VIS Spectrophotometer는 미국 Varian社의 Cary 3E를 사용했으며, CN, Phenol를 증류하기 위한 증류장치는 pyrex 재질로 특수제작된 것을 사용했으며, 각 항목별 조제에 사용되는 시약은 독일 Merck社의 특급시약을 사용하였다. 모든 초자와 기구는 동일한 외국산 제품을 3차 증류수로 씻어준

후 고압멸균하고 건조하여 사용하였으며, 증류수는 1차적으로 증류된 것을 다시 탈이온화시킨 17.8 M $\Omega$ -cm 이상의 3차 초순수 증류수를 사용하였다.

### 2.2. 표준시료의 조제

각 항목별로 저농도 시료와 고농도 시료의 농도 값을 설정하고, 표준시료 조제를 위한 시약은 3회 이상 반복측정한 평균한 값을 무게로 한 다음, 설정농도의 100배가 되도록 표준시료를 Clean Room에서 조제하여 보존액을 첨가한 후, 코드번호로 분류된 유리앰플에 25 mL를 넣고 밀봉 한 다음 해당 업소별로 박스에 포장한다. 정도관리용 2 개 시험항목(CN, Phenol)에 대한 표준시료 조제 농도는 호소, 하천 수질환경기준 수준의 농도와 폐수배출허용기준 수준의 농도를 근거로 조제하였다.

### 2.3. 시험방법

정도관리용 표준시료(CN, Phenol) 분석은 현행 수질오염공정시험방법<sup>4</sup>에 따라 하였으며, 표준시료는 수령 즉시 실험하여야 하며, 즉시 실험하지 못할 경우에는 4°C 이하의 냉장소에 보관하여야 한다. 단, 시료앰플을 개봉한 상태에서는 즉시 실험하여야 한다. 모든 표준시료는 앰플 상부를 주의하여 절단하고 10 mL를 정확히 취하여 1L 부피 플라스크에 넣고 증류수로 표선을 맞춘 다음, 잘 흔들어 섞어서 측정용 표준시료로 희석한다.

### 2.4. 실시방법

국내의 국공립기관, 자가측정대행업소 등 측정분석관련 기관에 대해 CN, Phenol 2 개의 표준시료에 대한 개봉 및 희석배출 방법, 각 항목별 분석과정의 중요성 및 주의점, 분석결과의 데이터 처리, 시험일지 작성요령 등 측정분석 전반에 관해 이론적이고 실제적인 교육을 실시하고, 표준시료를 각 기관에 직접 공급한 후 분석기간 30-45일 후 그 결과를 통보하도록 한 다음<sup>7</sup> 설정된 농도로 조제한 표준시료를 6회에 걸쳐 주기적으로 반복측정한 평균값을 평가값으로 설정하고, 표준편차, 허용상하

한, 경고상하한값을 구하여 얻은 작성된 정도관리 차트에 따라 기관별 측정분석 결과에 대한 신뢰도를 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

WHO(World Health Organization)의 GEMS(Global Environmental Monitoring System)/WATER 프로그램 사업<sup>12</sup>에 따라 국내 최초로 수질오염물질 BOD등 45개 항목<sup>13</sup>에 대한 측정분석 정도관리 (Analytical Quality Control, AQC)를 실시하였으며, 이를 계기로 환경부에서는 정도관리 법적근거<sup>14,15</sup>를 마련하여 국내의 자가측정대행업소 등 측정분석 기관들을 대상으로 1983년부터 측정분석결과에 대한 신뢰도 및 정확도를 시험하고 있다.

본 연구에서는 국공립기관, 자가측정대행업소 등 13개 기관의 CN, Phenol 2개 항목에 대한 정도관리<sup>16,17</sup>는 WHO에서 실시하는 정도관리 측정분석방법<sup>18</sup>과 거의 동일한 수질오염공정시험방법에 따라 실시하였으며 그 결과는 다음에서 비교·분석하고 평가하였다.

조제한 표준시료 CN 3-C-A(저농도), CN 3-C-B(고농도), POL 1-P-A(저농도), POL 1-P-B(고농도)(각 항목의 코드번호)에 대한 정도관리 평가값은 각 항목별로 6회에 걸쳐 주기적으로 반복측정하여 얻은 평균값으로 정하였으며, 이 평균값은 실제 조제한 참값으로부터 오차율이 폐놀의 저농도만 6%이고 그 외는 4% 이내였으며 표준편차도 0.05, 0.09, 0.06, 0.43으로 정밀도가 아주 우수한 것으로 나타났다. 또한 허용상하한, 경고상하한값을 구한 후 이들로부터 정도관리차트<sup>19</sup>를 작성하여 계속해서 주기적으로 5회씩 더 반복측정한 결과 경고상하한값 범위에 들어오는 것은 물론 평균값과 거의 일치되는 결과를 산출하여 정확도와 정밀도가 아주 우수한 것으로 나타났다. 각 항목별 CN 3-C-A, CN 3-C-B, POL 1-P-A, POL 1-P-B의 평가값은 각각 0.24, 1.75, 0.53, 3.43 mg/L으로 하였다(Fig. 1).

독성이 강한 시안화합물의 시안 측정분석에 대한 정도관리 실시결과를 살펴보면 저농도(CN 3-

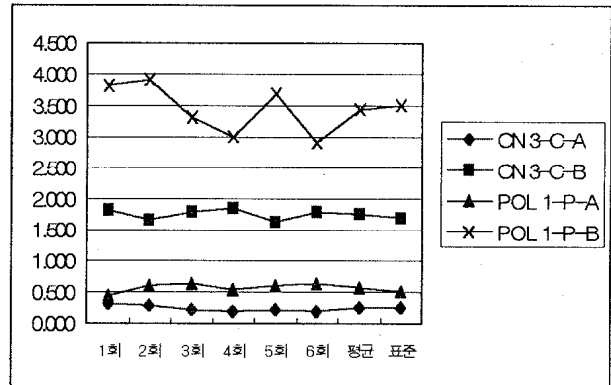


Fig. 1. The Measured Results of Standard Concentration CN 3-C-A 0.25 mg/L, CN 3-C-B 1.70 mg/L, POL 1-P-A 0.5 mg/L, POL 1-P-B 3.5 mg/L by Korea Official Method of Water Quality Field.

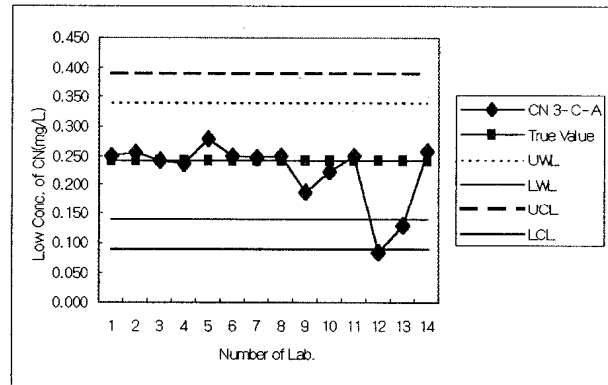


Fig. 2. Quality Control Chart of CN 3-C-A for Low Concentration 0.24 mg/L by Korea Official Method.

C-A)와 고농도(CN 3-C-B)의 표준시료를 주기적으로 6회 반복측정하여 허용상하한(0.39-0.09, 2.02-1.48 mg/L), 경고상하한(0.34-0.14, 1.93-1.57 mg/L) 값으로부터 정도관리차트를 얻었으며, 이 정도관리 차트에 따라 13개 기관을 평가한 결과 저농도의 경우 12번째 실험실만 0.084 mg/L로 허용하한값의 범위를 약간 벗어났으며, 그 외 12개 실험실 중 13번째 실험실만이 0.13 mg/L로 경고하한값의 범위를 벗어났고 평균값에 가까운 데이터를 산출하여 측정분석방법 및 데이터 처리 등 정도관리가 잘 수행되었음을 알 수 있었으며, 이는 실제 호소수, 하천수, 산업폐수 등에 저농도로 존재하는 시안의 측정분석 결과에 대한 신뢰도가 있을 것으로 판

단되었다. 고농도의 경우 3 개 기관의 실험실(10, 12, 13)만 1.09, 1.11, 1.20 mg/L로 허용상한값을 벗어났지 그 외의 10 개 기관은 신뢰할 수 있는 측정분석 결과를 산출하였다(Fig. 3, 4).

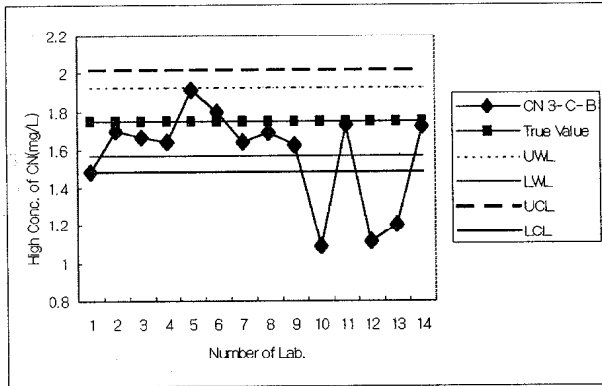


Fig. 3. Quality Control Chart of CN 3-C-B for high Concentration 1.75 mg/L by Korea Official Method.

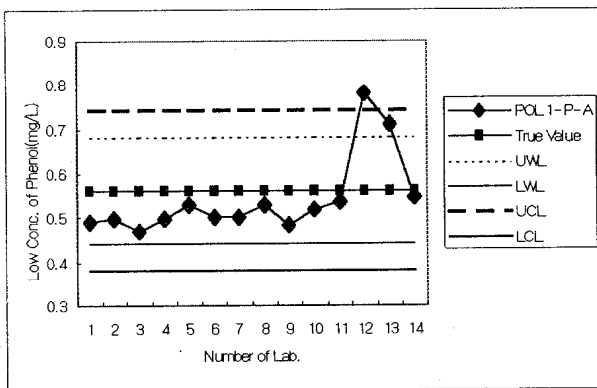


Fig. 4. Quality Control Chart of POL 1-P-A for Low Concentration 0.53 mg/L by Korea Official Method.

폐놀에 대한 저농도(POL 1-P-A)와 고농도(POL 1-P-B)의 경우 주기적으로 6회 반복측정하여 얻은 허용상하한(0.74-0.38, 4.72-2.14 mg/L) 경고상하한(0.68-0.44, 4.29-2.57 mg/L)값으로부터 정도관리차트를 작성하였으며, 이 정도관리차트에 따라 평가한 결과 저농도의 경우 1 개 기관의 실험실(12)만이 0.78 mg/L로 허용하한값을 벗어났으며, 그 외의 12 개 기관 중 11 개 기관은 거의 평가값에 가까운 우수한 측정분석 결과를 산출하였다. 고농도의 경

우 13 개 기관 중 1 개 기관의 실험실(12)만 6.40 mg/L로 허용상한값을 벗어났지 그 외의 12 개 기관은 거의 평균값에 가까운 결과를 산출하였다. 폐놀에 대한 정도관리 실시결과 신뢰도가 다른 항목에 비해 매우 우수한 것으로 평가되었는데, 이것은 90년대 초의 낙동강 폐놀사건에 의한 사회적인 파급효과, 정수장에서 염소소독 처리시 폐놀로부터 생성되는 유독한 2,4,6-트리할로페놀 부산물 처리에 대한 지대한 관심 등으로 폐놀의 측정분석방법에서 발생할 수 있는 오차요인들에 대한 검토 및 분석, 그리고 측정분석 전에 치밀한 계획하에 실시하여 풍부한 숙련도가 축적되었던 것으로 사료되었다(Fig. 4, 5). 12 번째 기관의 실험실은 자가측정대행업소로서 이들 2항목에 대한 측정분석 결과의 신뢰도가 좋지 않게 나타났다. 이것은 분석자의 잦은 교체에 따른 기술전수 미흡, 표준화된 시험일지 미작성, 측정분석과정에 대한 이해 부족, 측정분석장비 및 실험실 운영 관리 미흡 등의 원인으로 판단되었다.

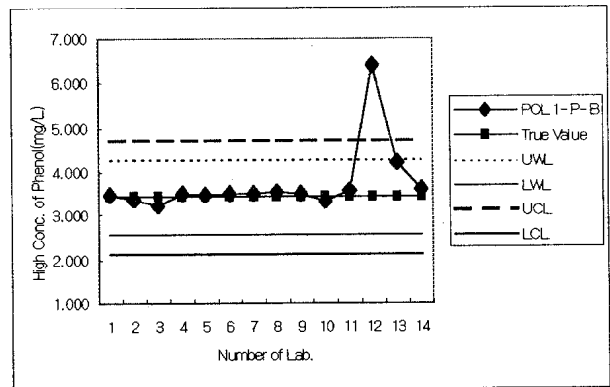


Fig. 5. Quality Control Chart of POL 1-P-B for High Concentration 3.43 mg/L by Korea Official Method.

#### 4. 결 론

국공립기관, 자가측정대행업소 등 13 개 기관의 CN, Phenol 2 개 항목에 대한 정도관리 실시 결과는 다음과 같다.

1. 조제한 표준시료 CN, Phenol의 저농도, 고농

도 각각에 대한 정도관리 평가값은 6회에 걸쳐 주기적으로 반복측정한 평균값으로 하였으며, 이 값은 실제 조제한 참값으로부터 4% 이내의 오차율을 나타냈으며, 표준편차도 0.05, 0.09, 0.06, 0.43으로 정밀도가 아주 우수한 것으로 나타났다.

2. CN 저농도의 경우 13 개 기관 중 12 개 실험실만 0.08 mg/L로 허용상하한값을 벗어났으며, 고농도는 경우 3 개 기관의 실험실(10, 12, 13)만 1.09, 1.11, 1.20 mg/L로 허용상하한값을 벗어났지, 그 외의 10 개 기관은 신뢰할 수 있는 측정분석 결과를 산출하였다.

3. Phenol 저농도의 경우 1 개 기관의 실험실만이 0.78 mg/L로 허용하한값을 벗어났으며, 그 외의 12 개 기관중 11 개 기관은 평가값에 가까운 우수한 측정분석 결과를 산출하였으며, 고농도는 13 개 기관 중 1 개 기관의 실험실을 제외한 거의 대부분인 12 개 기관이 거의 평가값에 가까운 아주 우수한 측정분석 결과를 산출하여 정도관리가 우수하게 수행되었음을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

- USEPA, 1979, "Handbook for Analytical Quality Control in Water and Wastewater Laboratories", pp 1.1-1.4, EPA-600/4-79-019, Cincinnati, U.S.A.
- 박선구, 장성기, 최덕일, 이문순, 1997, "환경오염물질 측정분석 정도관리 종합지침", p 3.
- 환경부, 1997, "수질오염공정시험방법", pp 208-216, 국립환경연구원.
- A. D. Eaton, L. S. Clesceri, and A. E. Greenberg, 1995, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Ed., pp 5.36-39, 4.106-114, 4.18-34, American Public Health Association, Washington DC, U.S.A.
- A. M. Klibanov, B. N. Alberti, E. D. Morris and L. M. Fleskin, *J. Appl. Biochem.*, 1980, 2, 414-421.
- A. M. Klibanov, *Enzyme Eng.*, 1982, 6, 319-323.
- K. Verschueren, 1977, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", pp 78, Litton Educational Publishing, Inc., U.S.A.
- J. W. Patterson, 1985, "Industrial Wastewater Treatment Technology", 2nd ed., pp 23.
- C. P. L. Grady and *J. Envir. Engrg.*, 1990, 116, 805-828.
- 박선구, 류재근, 신찬기, 박철진, 허인애, 1996, "수질측정정도향상을 위한 안내서", pp 1-17, 국립환경연구원.
- 환경부, 1998, "수질환경보전법(법시행령시행규칙)", pp 140-141.
- UNEP, 1990, "Environmental Data Report", 2nd ed., pp 1-2, GEMS Monitoring and Assessment Research Centre, London.
- Sun Ku Park and Seong Ki Jang, *Anal. Sci. & Tech.*, 1998, 11(5), 57A-64A.
- 환경부, 1996, "환경기술지원 및 개발에 관한 법률 시행규칙(환경부령 제21호)"제 3조의 12.
- 환경부, 1997, "환경측정기기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시 제 14조".
- J. K. Taylor, 1987, "Quality Assurance of Chemical Measurement", pp 1-5, 107-109, 111-112, 147-151, Lewis Publishers Inc., U.S.A.
- ISBN, 1995, "Qualifying Uncertainty in Analytical Measurement", 1st ed., pp 2, London.
- National Water Research Institute, 1992, "GEMS/WATER Operational Guide", Third Edition, Chapter III, Canada.
- Sun Ku Park and Jae Keun Ryu, *J. Korea Soc. for Environ. Anal.*, 1998, 1(1), 1-13.