

## 총유기탄소 분석의 산화방법 비교

변주대 · 김태동<sup>†</sup> · 이석기\* · 김현욱\*\* · 김재령\*  
안동대학교, \*동일시마즈, \*\*서울시립대학교 환경공학부

## Comparison of Oxidation Methods in Analyzing Total Organic Carbon

Joo-Dea Byun, Tae-dong Kim<sup>†</sup>, Seok Ki Lee\*, Hyunook Kim\*\*, Jae Lyeong Kim\*

National Ahn-dong University, Ahn-dong, Korea

\*Dongil Shimadzu, Seoul, Korea

\*\*The University of Seoul, Seoul, Korea

Received September 1, 2009, accepted September 23, 2009

In analysis of total organic carbon (TOC), efficiency of organic oxidation is critical. There are two most well-known methods to oxidize TOC in the analysis. They are the thermo-oxidation method, and the UV-persulfate oxidation. In the thermo-oxidation method, organics in water samples is thermally oxidized to CO<sub>2</sub> which is sequentially analyzed. In the UV-persulfate oxidation, organic material in water samples is photo-oxidized in the presence of persulfate. In this study, oxidation efficiencies of these two different methods for TOC quantification were compared by applying them to a number of water samples; some of them contained easily degradable organic carbon and some of them did hardly-degradable organic carbons. As a result, the TOC values quantified by the UV-persulfate method were about 10-20% smaller than those quantified by the thermo-oxidation method. When the water samples with large amount of organics were analyzed for TOC, the difference became larger.

**Key words:** TOC, Oxidation, 연소산화, UV-과황산

### 1. 서 론

국내에서도 총유기탄소(TOC)를 생물학적산소요구량(BOD), 화학적산소요구량(COD)과 함께 대표적인 유기물질 지표로 활용하고자 추진하고 있다. 특히 BOD, COD의 측정방식이 갖는 화합물별 산화효율의 차이 및 이에서 기인하는 오차 때문에 TOC에 대한 관심을 키우고 있다. 현재 TOC 분석을 위해서 여러 가지 방법들이 개발되어, 보급되고 있다. 그 중에서도 특히, 백금연소(680°C) 산화방법과 UV-과황산 산화방법이 대표적으로 적용되고 있다.

백금연소 산화방법은 고열(680°C)로 유기물질을 산화하는 방식으로 할로겐화합물, 질산화물의 발생이 적으며 낮은 바탕값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라

서 다른 온도의 연소 산화법에서 측정하기 어려운 1 mg C/L 이하의 농도를 갖는 시료 분석에 적용이 가능하다. 이 방식을 갖는 분석기기는 초순수, 먹는물 중에 포함된 아주 낮은 농도의 TOC 측정에도 활용이 되고 있다. 또한, 부유물질(최대지름 0.28 mm)을 포함한 시료의 TOC 측정에도 활용되고 있다. 현재까지 이 산화방법에 뚜렷하게 분석을 방해하는 화합물들이 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 해수와 같이 다량의 염분을 함유한 시료, 강산성 혹은 강알칼리 시료 등의 TOC도 측정할 수 있다.

UV-persulfate 산화방법을 이용한 TOC 분석방법은 수은증기램프에 의해 발생된 자외선(254 nm, 184 nm)에 의해서 생성된 라디칼을 이용하여 시료중에 함유된 유기물을 CO<sub>2</sub>로 산화하여 정량한다. 즉, 과황산염은 254 nm의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

Tel: 82-(0)54-820-5895, Fax: 82-(0)54-820-6187, E-mail: tdkim@andong.ac.kr

자외선을 흡수하여 황산염을 생성하고, 황산염은 물과 반응하여 라디칼을 생성한다. 또한 184 nm의 자외선에 의해 물도 광분해 되어 라디칼을 생성한다. 이렇게 발생한 라디칼은 강력한 산화제로 유기물을 산화할 수 있다. 수중에 존재하는 유기물질은 자외선에 의해 여기상태의 유기물질이 되며 황산염과 라디칼에 의해 분해되어 이산화탄소와 물로 산화된다. 발생한 이산화탄소는 검출기로 보내져 유기탄소로 정량된다. 이 방식을 활용한 TOC 분석 방법은 간편한 조작방법을 강점으로 하며, 주로 음용수 중에 함유된 TOC의 정량에 적용되고 있다.

본 연구에서는 백금연소 산화방식을 채택한 TOC 분석기와 UV-persulfate을 이용한 TOC 분석기기를 다양한 유기물을 함유한 물시료의 TOC 정량에 적용하여, 두 분석기 간의 특성을 비교하였다. 이를 통해서 이들 분석기기의 하천수, 처리장 방류수 중 TOC 정량에 적용성 평가에 활용하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험재료

총유기탄소 측정에 있어 난분해성 유기물질에 대한 산화율을 평가하기 위해 Humic acid와 지방을 함유한 우유를 적절히 희석하여 제조하여 산화율을 비교하고자 하였다. 또한 용존성 유기물질에 대한 총유기탄소 측정결과와의 차이를 확인하기 위해 시중에 판매중인 다양한 음료를 적절히 희석하여 준비하였다.

또한 실제 환경수에 대한 총유기탄소의 측정결과와의 차이를 알아보기 위해 폐수처리장 7곳, 생활하수처리장 1곳을 선정하여 시료를 채취하여 TOC를 분석하고, 그

결과를 비교하였다.

### 2.2 측정기기

산화방법에 따른 TOC 결과의 차이를 비교하기 위하여 백금연소 산화방법을 적용한 Shimadzu사의 TOC-V<sub>C<sub>PH</sub></sub>를 선택하였으며, UV-과황산 산화방법을 적용한 TOC-V<sub>WP</sub>를 선택하였다. 각 장비에 대한 내용은 Table 1에 정리하여 나타내었다.

### 2.3 측정방법

총유기탄소 측정방법은 크게 가감방법(TC-IC)과 비정화성유기탄소(NPOC)로 구분한다. 가감방법은 총탄소와 무기탄소를 측정하여 그 차이값을 유기탄소로 산출하는 방법이며, 비정화성유기탄소는 시료를 산성화한 후 무기탄소를 완전히 제거하고 남은 유기탄소를 측정하는 방법이다. 가감방법은 과거에 무기탄소를 효율적으로 제거하지 못할 때 적용하였으며, 현재에는 빠른 분석시간과 재현성 있는 결과를 나타내는 비정화성유기탄소 방법을 선택하고 있다. 따라서 본 연구에서는 비정화성유기탄소방법으로 총유기탄소를 산출하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 난분해성물질 산화시간 및 산화율 비교

Humic acid를 TOC가 각각 1 mg/L, 10 mg/L, 50 mg/L가 되도록 희석하였으며, 우유는 1,000, 2,500, 5,000배 비율로 희석하여 용액의 TOC를 측정하고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 우유의 TOC를 비교하면 UV-persulfate 산화는 5,000배에서 9.10 mg/L,

**Table 1.** Total Organic Carbon analyzers used in this study

	TOC-V <sub>C<sub>PH</sub></sub>	TOC-V <sub>WP</sub>
Measurement method	680°C combustion catalytic oxidation	Wet Oxidation
Detector	NDIR method	
Measured items	NPOC, TC, IC, TOC(TC-IC)	
Measurement range	TC 0~25,000 mg/L, IC 0~30,000 mg/L	TC 0~3,500 mg/L, IC 0~3,500 mg/L
Detection Limit	4 µg/L	0.5 µg/L
Measuring time	Approx. 3 min	Approx. 4 min
Sample injection volume	10~2000 µL	350~20400 µL
IC pre-treatment	Automatic internal acidification and sparging	
Automatic dilution	Dilution factor 2 to 50	
Carrier gas	High purity air	High purity nitrogen

**Table 2.** Comparison of TOC values measured by thermo-oxidation and UV-persulfate methods

Sample	Dilution factor	TOC (mg/L)	
		UV-Persulfate	Thermo-oxidation (680°C)
Milk	5,000	9.10	10.01
	2,500	18.35	20.33
	1,000	48.99	56.41
Humic acid	1 mg/L	1.02	1.01
	10 mg/L	9.73	10.07
	50 mg/L	45.48	50.53

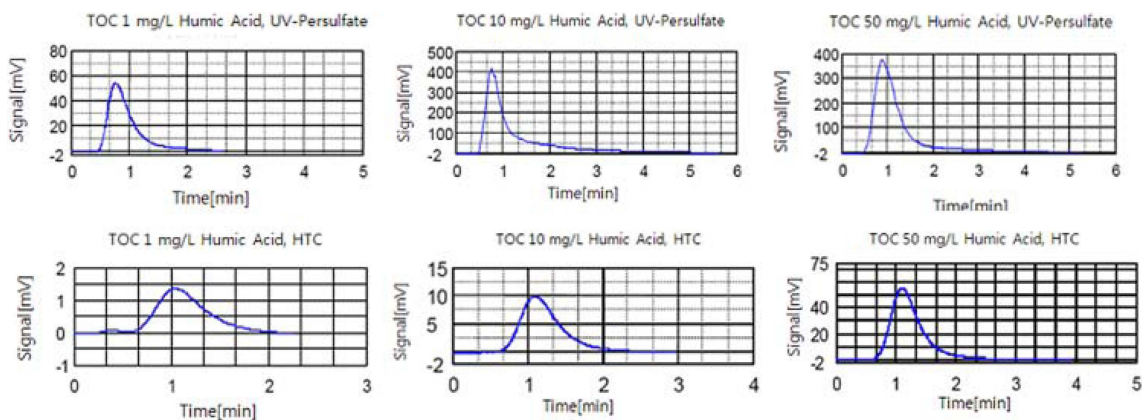
2,500배에서 18.35 mg/L, 1,000배에서 48.99 mg/L로 각각 검출되었고, 백금연소 산화법의 경우 10.01 mg/L, 20.33 mg/L, 56.46 mg/L로 나타나 백금연소 산화방법이 약 10-15% 높게 나타났다. Humic acid의 경우 UV-과황산 산화방법의 TOC 1, 10, 50 mg/L인 시료에 대해 1.02, 9.73, 45.48 mg/L로 각각 검출되었으며, 백금연소 산화법은 1.01, 10.07, 50.53 mg/L로 각각 나타났다. Humic acid의 경우도 우유와 마찬가지로 백금연소 산화방법에 비해 약 0-11% 낮게 측정되었다. 이는 조제된 표준용액의 농도에서 11%까지 벗어났음을 의미한다. 특히 고농도의 시료에 적용하였을 때에 그 차이가 커지는 것을 확인할 수 있다.

각 산화방법에 대한 산화시간을 확인하기 위해 Humic acid의 산화시간을 Fig. 1에 나타내었다. TOC 1 mg/L Humic acid의 각 산화 방법의 검출 그래프로 UV-persulfate 산화방법이나 백금연소(680°C) 산화방법 모두 비슷한 시간에 시작하여 약 2분 20초 정도에서 분석이 완료되었다. 그러나 TOC 10 mg/L Humic acid를 분석한 결과에서는 UV-과황산 산화방법이 약 6

분의 산화시간이 필요했으며, 백금연소(680°C)는 약 3분에 모두 산화되었다. TOC 50 mg/L Humic acid의 분석결과에서는 각각 6분과 4분으로 산화되었다. 따라서 산화시간은 TOC(특히, 난분해성 유기물)가 높은 시료일수록 길어지는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 UV-과황산 산화방법에 의한 TOC 분석은 산화 시간이 더 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 앞선 Humic acid의 회수율과 산화시간을 고려해 보면 UV-persulfate 산화방법을 통한 TOC측정은 충분한 산화시간과 산화제가 필요한 것으로 판단되었다. 또한, 유기물질 농도가 높은 용액의 TOC 측정을 위해서는 시료의 희석이 필요하다.

### 3.2. 음료수 중 TOC 비교

음료수 중 TOC를 두개의 산화방법으로 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다. 각 시료의 측정은 3회 반복한 측정하여 가장 근사값 2개를 평균하여 나열하였다. 곡자의 경우 100배 희석 하였으며, 식이섬유 음료는 5,000배, 비타민 음료는 5,000배, 매실 음료는 10,000배, 캔커피는 1,000배, 오렌지 주스는 2,000배, 요구르트는 2,000배, 우유는 2,500배, 커피크림은 2,500배를 희석하여 TOC 농도 수준이 50 mg/L 이하가 되도록 하였다. 측정결과를 살펴보면, UV-persulfate 산화법을 이용하여 측정된 시료의 TOC 값들이 백금연소(680°C) 방식을 이용하여 측정된 값들보다 5-50% 정도 낮은 것으로 분석되었다(Table 3). 가장 낮은 커피 크림을 제외하더라도 86~95% 산화율로 평균 91%로 산화율을 나타내었다. 특히 낮은 회수율을 나타낸 커피 크림은 우유의 포화지방산이 많이 포함되어 있기 때문에 UV-persulfate을 이용한 산화가 효율이 떨어졌을 것으로 판

**Fig. 1.** Comparison TOC measuring time.

**Table 3.** TOCs of different beverages measured by thermo-oxidation method and UV-persulfate

Drink	Dilution factor	Measuring TOC (mg/L)		TOC (mg/L)		Rate %
		HTC	UV-S	HTC	UV-S	
Corn tea	100	16.51	14.99	1,651	1,499	91
Fiber	5,000	11.56	10.68	57,801	53,392	92
Vitamin	5,000	10.10	8.88	50,500	44,401	88
Maesilcha	10,000	6.12	5.27	61,166	52,658	86
Can coffee	1,000	39.77	37.59	39,774	37,593	95
Orange juice	2,000	31.09	28.35	62,187	56,691	91
Yoghurt	2,000	34.54	32.43	69,078	64,851	94
Milk	2,500	23.54	21.19	58,862	52,974	90
Coffee cream	2,500	51.24	24.55	128,107	61,385	48

HTC : thermo-oxidation(680°C), UV-S : UV-Persulfate

단된다.

**3.3. 하·폐수처리장 방류수 TOC 비교**

하·폐수처리장의 방류수 중에 포함된 TOC를 두가지 분석기기를 이용하여 분석한 결과를 Table 4에 나타내었다. 각 방류수의 측정범위가 최소 2 mg/L에서 최대 약 27 mg/L까지 측정되어 그룹을 2개로 구분하여 측정하였다. A 그룹은 최대 10 mg/L를 넘지 않는 시료로 폐수 처리장 1~5번까지이다. B 그룹은 10 mg/L를 초과하는 것으로 방류수 6, 7과 하수처리장 방류수가 이에 해당된다.

A 그룹의 하수처리장 5개 지점은 UV-persulfate 산화방법에 의해 하수처리장 방류수 1~5지점이 각각 5.00, 1.96, 5.67, 4.09, 5.91 mg/L로 측정되었으며, 백금연소 산화방법은 각각 4.79, 2.21, 9.02, 4.67, 6.24 mg/L로 측정되었다. 각 지점별 TOC를 비교해 보면 백

금연소 산화방법을 기준으로 폐수처리장 방류수 1은 104.5%, 방류수 2는 88.6%, 방류수 3은 62.9%, 방류수 4는 87.5%, 방류수 5는 94.7%로 나타났다. A 그룹 시료 분석결과를 통해서 알 수 있는 것은 UV-persulfate 분석 방법과 thermo-oxidation 분석 방법 간의 차이가 크게 날 수 있다는 것이다. 이 경우, thermo-oxidation 방법은 고온의 열을 통해서 유기물을 산화시키는 것으로 산화효율이 떨어지는 않을 것이다. 따라서, 두 분석간의 차이는 UV-persulfate 분석방법의 산화효율이 일정하지 않음을 의미할 수 있다.

B 그룹의 경우, 폐수처리장 방류수 6과 7의 TOC는 UV-persulfate 산화방법이 각각 24.41 mg/L와 16.16 mg/L로 측정되었으며, 백금연소 산화방법이 26.49 mg/L와 15.31 mg/L로 검출되었다. 하수처리장 방류수 1의 경우 UV-과황산 산화방법은 11.60 mg/L로 검출되었으며, 백금연소 산화방법은 12.59 mg/L로 검출되었다. 각

**Table 4.** TOCs of effluents measured by thermo-oxidation method and UV-persulfate

Sample	Range (mg/L)	TOC (mg/l)		Efficiency(%) (UV-S/thermo-oxid.)	
		UV-Persulfate	Thermo-oxidation		
Waste-water	Sample 1	5.00	4.79	104.5	
	Sample 2	1.96	2.21	88.6	
	Sample 3	0~10	5.67	9.02	62.9
	Sample 4		4.09	4.67	87.5
	Sample 5	5.91	6.24	94.7	
	Sample 6	0~100	24.41	26.49	92.1
	Sample 7		16.16	15.31	105.5
Sewage-water	Sample 1	11.60	12.59	92.1	

n=2

지점별 TOC를 비교해 보면, 백금연소 산화방법을 기준으로 폐수처리장 방류수 6은 92.1%, 방류수 7은 105.5%로 나타났으며, 하수처리장 방류수는 92.1%로 나타났다.

#### 4. 결 론

하천수나 폐수 중 총유기탄소를 측정함에 있어 백금연소 산화방법과 UV-persulfate 산화방법 모두 이론적으로 같은 결과를 나타내야 한다. 본 연구에서는 여러 가지 환경시료를 백금연소 산화방법과 UV-persulfate 산화방법으로 측정하여 그 결과를 비교하였다. 그 결과를 아래에 요약하였다.

1. 백금연소 산화방법과 UV-persulfate 산화방법으로 Humic acid가 포함된 시료와 우유를 희석한 시료의 TOC를 측정한 결과, 우유를 희석한 시료의 경우, UV-persulfate 산화방법이 약 10% 정도 낮은 결과를 나타냈다. Humic acid를 포함한 시료의 경우도 UV-persulfate 산화방법이 낮게 측정하였다. 특히, 분석시간에 있어서 백금연소 산화방법은 일정한 수준의 시간(약 3분)을 요구하지만 UV-persulfate 산화방법은 최대 2배 긴 시간(약 6분)을 요구하였다.

2. 일반적인 유기물질을 함유한 음료수의 경우, 산화방법에 따라 다소 큰 차이를 나타내었다. 일반적으로 UV-persulfate 산화방법이 백금연소산화보다 약 10%정도 낮게 측정하였다. 특히, 포화지방산으로 구성된 커피 크림의 경우 그 농도 차이가 2배 정도 나타났다.

3. 하·폐수처리장의 방류수의 경우 산화방법의 영향을 받지 않는 시료도 있었지만 일반적으로 UV-persulfate 산화방법이 백금연소 산화방법에 비해 낮은 분석 결과를 나타내었다. 이는 하수처리 공정을 통해서 쉽게 분해되는 유기물질들이 모두 분해되고, 쉽게 산화되지 않는 물질들만 남아 있기 때문으로 판단된다.

4. 본 연구결과를 통해서, UV-persulfate 산화방법은 유기물질 농도가 낮은 시료에 대해 제한적으로 적용하거나, 유기물질을 완전히 산화할 수 있도록 충분한 시간과 산화제를 공급해 줄 수 있는 조건하에서 적용하여야 할 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

김선진, 이은경, 김도희, 김수환, 이승윤, 조재원, Sarp Sarper, 전강민. 해수내 용존 유기탄소 분석세 가지

방법론의 비교, 2007년 공동 춘계학술발표, 2007.

김창수, 임병진, 이재관, 이준배, 최광수, 김재령, 이재윤, "담수중의 총유기탄소 분석법 연구", 2005. 국립환경과학원.

조수현, 강미아, 추용엽, 정교철, 정동희, 이준홍, 유기물오염도 지표를 이용한 하천수질영향평가-산업폐수의 방류수질을 기준으로-, 2006.

이석기, 수질모니터링에서의 유기물지표-TOC의 기준치에 관하여-, 첨단환경, 2007년 9월호 2007.

이석기, 황석만, 수질모니터링에서의 유기물 측정, 첨단환경 2007년 10월호, 2007.

한국표준협회, "고순도 물 중의 총유기탄소(TOC) 시험방법", 2002.

환경부, "수질오염공정시험방법", 2008.

Bureau of Laboratories Environmental Assessment section, *New and Alternative Analytical Laboratory methods*, 2002.

MWQI Summary and Findings from Data Collected August 1998 through September 2001, *Method for Converting TOC by Combustion to TOC by Oxidation* C. Rostad and C. Hwang, *New analytical techniques for dissolved organic mater*, 2002.

Deutsche Institut fur Normung, *Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC) in water*, 1997.

Brian Wallace, Mike Purcell, Joe Furlong, Total organic carbon analysis as a precursor to disinfection by products in potable water: Oxidation technique considerations, *The Royal Society of Chemistry* 2002.

Edward Todd Urbansky, *Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters*, 2000.

EPA Method, *Total organic carbon in water*, 1999.

EPA, *Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254nm in source water and drinking water*, 2003.

GE homepage, <http://www.geinstruments.com>, Sievers manual

Standard Method, *Total organic carbon(TOC) 5310*, 2004.

Shimadzu homepage, TOV-V manual

The American Society of Limnology and Oceanography, *Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters*, 1992.

The American Society of Limnology and Oceanography, Re-evaluation of high temperature combustion and chemical oxidation measurements of dissolved organic carbon in seawater, 1993.