

부유물질 포함 시료의 총 유기탄소(TOC) 분석을 위한 시료 전 처리 방법에 대한 연구

김소희¹ · 박후원² · 정현미³ · 정동환³ · 허진⁴ · 신현상^{1,†}

¹서울과학기술대학교 환경공학과, ²(주)그린텍환경컨설팅,

³국립환경과학원, ⁴세종대학교 환경에너지융합학과

A Study on the Pretreatment for TOC Determination in Suspended Solid-Containing Samples

So-Hui Kim¹, Hoowon Park², Hyen-Mi Chung³, Dong-Hwan Jeong³,
Jin Hur⁴, and Hyun-Sang Shin^{1,†}

¹Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology, Seoul 01811, Korea

²Greentech Environmental Consulting Co., Anyang 14072, Korea

³National Institute of Environmental Research, Incheon 22689, Korea

⁴Department of Environment and Energy, Sejong University, Seoul 05006, Korea

Received March 7, 2016/Revised March 23, 2016/Accepted March 25, 2016

This study investigated the effect of pretreatment on TOC measurement for samples containing high concentration of suspended solid organics. The experiment was performed in various treatment conditions (ultrasonic type and sonication time, dilution ratio and particle size for sieving etc.) with influents and effluents of eight sewage and/or livestock manure samples having a range of suspended soil (SS) concentrations (10~6,500 mg/L). At TOC concentration range over 200 mg/L, the probe-type sonicator (for 5 min in 200 mL) was more effective in reducing particle sizes of SS and increasing measured TOC value, compared to bath-type one (for 60 min in 2.0 L). TOC of the samples sieved by particle size of 200 μm was 10~20% higher than that of 100 μm , but similar to that of 300 μm , which suggest that either of 200 or 300 μm in size for sieving could be applied. Dilution of samples followed by sieving produced higher TOC values than the dilution after sieving procedure, and the difference was widen as the dilution ratio decreased (1/50 \rightarrow 1/200). From the results, we suggest that the pretreatment procedures with ultrasonic crushing, dilution and sieving can effectively be applied to analyze TOC for high concentration of suspended solid-containing samples.

Key words: Total organic carbon, Pretreatment, Suspended solid, Ultrasonic, Sieving

1. 서 론

유기물(organic matter)은 수질오염의 원인물질 중의 하나로 수중에서 유기물의 농도가 높아지면 미생물의 증식이 활발해지면서 수중의 용존산소량을 낮추기 때문에 수질을 악화시킨다. 유기물은 단백질, 탄수화물, 지방과 휴믹물질(humic substances) 등 다양한 물질로 구성되어 있으며 유기물 지표로서 산소요구량(BOD₅, COD_{Mn})을

사용하여 수중 유기물의 농도를 간접적으로 판단하고 있다.^{1,2)} 그러나 최근 들어 도시화와 산업화로 인한 비점오염물질 및 독성물질의 증가와 부영양화로 인한 수계 내 난분해성 유기물의 증가가 지속되고 있어, 기존 BOD와 COD_{Mn} 중심의 수질관리지표는 오염원의 총량이나 다양한 성상의 유기물 특성을 반영하지 못한다.^{3,4)}

이에 반해 총 유기탄소(TOC, total organic carbon)는 탄소량을 직접 측정함으로써 기존 간접 측정의 유기물

[†]To whom correspondence should be addressed.

관리정책을 보완하고 수 생태계 내에서 난분해성 물질을 포함한 유기물이 수질에 미치는 영향을 직접적으로 평가하는데 사용될 수 있다.^{5,6)} 독일, 미국 등은 수질 관리에서 COD_{Cr}을 대체할 수 있는 유기물 지표로 TOC를 활용하고 있으며, 스위스는 지표수 수질 기준으로 DOC를 적용하고 있다.⁷⁾ 국내에서도 2012년 이미 공공수역 유기오염물질 관리지표항목으로 총 유기탄소(TOC)를 선정하였으며, 2017년 이후 배출기준에 확대 반영하려는 정책을 추진하고 있다.^{7,8)} 이처럼 유기물질 관리지표가 TOC로 변환에 따라서 공공수역의 오염원으로 작용하는 하·폐수처리시설 및 분뇨처리시설 방류수의 TOC 현황에 대한 정확한 조사와 관리가 필요한 시점이다.

현재의 TOC 수질오염 공정시험기준은 제정 당시 먹는 물과 하천·호수 수에 중점을 두고 마련되었기 때문에 최근에는 하수와 폐수와 같이 부유물질 형태로 존재하는 유기물(즉, POC, particulate organic carbon)을 다량 포함하는 시료의 TOC 분석을 위한 시료 균질화 방안 등에 대한 보완노력이 진행되고 있다.⁹⁾ 따라서 고형의 유기물 농도를 포함하여 보다 신뢰성 있는 TOC 자료 확보를 위해서는 시료 균질화 방법에 따른 TOC 측정값 영향 평가 등을 통한 구체적인 시료 전처리 방안에 대한 검토가 필요하다. 본 연구에서는 다량의 부유물질을 포함하는 하수·분뇨처리시설의 유입수 및 방류수를 대상으로 TOC 측정값에 미치는 시료 전처리 영향을 평가하였다. 주요 검토 항목으로는 초음파 장치의 종류(probe-type, bath-type)와 처리시간, 회석과 체 거름 입경크기(100~300 µm)의 영향 등을 평가하였다. 또한, 회석과 체 거름 처리 순서에 따른 영향과 반복 시료채취에 따른 TOC 측정값의 재현성 등을 평가함으로써 부유물질 포함 시료를 위한 적정 TOC 분석절차를 제안하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 유입수 및 방류수 시료

본 연구에서의 시료는 고 농도의 고형 유기물질을 포함하는 분뇨처리시설 및 상대적으로 낮은 부유물질 농도의 공공하수처리 시설 유입수와 방류수를 채취하여 사용하였다. 시료는 500 m³/일 이상의 시설용량을 가진 국내 8곳의 하수처리장 및 분뇨처리장의 유입수와 방류수를 채취하여 사용하였다. 하수 유입수는 부유물질(SS) 농도에 따른 영향을 고려하여 SS 기준 30~300 mg/L 범

위의 시료를 선정하였으며, 고 농도 SS(6,500 mg/L) 시료로는 분뇨처리시설의 유입수를 사용하였다.

2.2. 초음파 장치 및 분석기기

시료 균질화를 위한 초음파 장치는 Probe 형태의 초음파 파쇄기(ultrasonic crusher, JY92-IIN, China) 및 용기 세척 등에 흔히 사용된 Batch 형태의 초음파 세척기(ultrasonic cleaner, SD-D400H, Korea)를 사용하였다. 초음파 조사 시간에 따른 TOC 측정값의 영향은 probe 형태의 초음파 장치(probe diameter: 22 mm, 500 W)를 사용하였다. 초음파는 200 mL의 시료부피에서 25 kHz에서 5~30분 동안 처리시간을 증가시키며 조사하였고, 초음파 처리를 하지 않은 시료를 대조군(control)으로 하였다. 체 거름 입경(sieve diameter size, µm)에 따른 영향은 초음파 파쇄 처리(5분)된 시료를 대상으로 각각 100, 200 및 300 µm 크기의 체(Testing sieve, Cheong-gye Co.)로 분리하여 통과된 시료의 TOC를 측정하여 비교하였다.

TOC 분석은 수질오염공정시험 기준 중 총 유기탄소-고온연소산화법(ES 04311.1b)을 적용하였다.⁹⁾ 분석에 사용한 기기는 Vario TOC select(Elementar, Germany) 모델로서 백금(Pt) 촉매 존재 하에서 Furnace 온도 850 °C, 시료 주입량 0.25 mL로 설정하였다. TOC 측정은 시료에 인산(H₃PO₄) 적당량을 첨가하여 pH 2 이하로 조정후, 일정시간 탈기(purge)시켜 무기성 탄소(IC, inorganic carbon)를 제거한 후 측정하는 비정화성 유기탄소(non-purgeable organic carbon, NPOC) 방법을 적용하였다. 초음파 처리 후 시료 중 부유물질의 입도크기 분포는 레이저 산란 방식의 입도분석기(Model LS12320, Beckman Co.)을 사용하여 측정하였다.

검정곡선은 프탈산수소나트륨(potassium hydrogen phthalate, C₈H₅O₄K) 표준용액(1,000 mg/L)을 이용 0~10 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운 후 작성하였다. TOC 분석은 초순수와 QC용 표준용액(1, 2, 5, 10 mg/L)을 적절하게 배치하여 일정 주기 별로 측정기기의 재현성과 정확도를 확인하였다. 한편, NPOC 방법에서의 무기탄소 제거를 위한 적정 정화(purging)시간은 프탈산수소칼륨 50 mg/L와 탄산나트륨(sodium carbonate, Na₂CO₃) 50 mg/L의 혼합 용액(at pH<2)을 대상으로 평가한 본 연구에서의 실험결과를 토대로 5분으로 설정하였다.

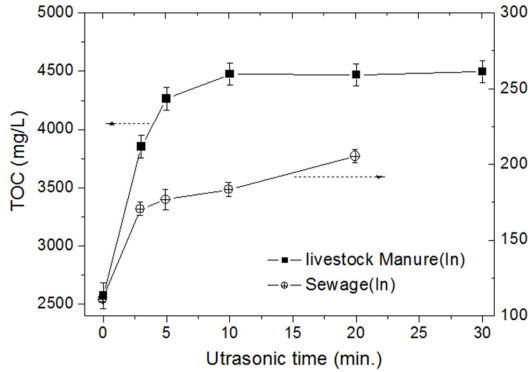


Fig. 1. TOC measurement values with respect to the ultrasonic time (with probe-type sonicator, 200 mL sample size, 200 μ m sieving).

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파 균질화 시간 및 방법 비교

시료 균질화를 위한 적정 초음파 처리시간을 설정하고자, 초음파 조사 시간에 따른 TOC 측정값의 영향을 조사하였고, 그 결과는 Fig. 1에 제시하였다. 초음파 조사 장치는 Probe 형태의 초음파 파쇄기(ultrasonic crusher)를 사용하였고, 시료는 고 농도 부유물질을 함유하는 하수처리 유입수(SS=330 mg/L) 및 분뇨처리시설 유입수(SS=6,500 mg/L)를 대상으로 하였다. TOC 측정값은 시료가 고농도의 SS를 포함함을 고려하여 일정 시간 초음파 조사 후 일정 배율로 희석(약 50~200배)하였고 주입 전에 체 가름(200 μ m)을 실시하였다. 그 결과, TOC 측정값은 초음파 파쇄 0~5분 사이에서 급격하게 증가하였고, 이후 10~30분 사이에서는 오차 범위 내에서 유사한 값을 나타냈다. 즉, 초음파 조사 시료(5분)의 경우 전처리 과정을 거치지 않은 시료(0분)에 비교해 하수와 분뇨 처리 유입수에서 각각 30%와 70% 이상 높은 TOC 측정값을 나타냈다. 유사한 예로서, Jung 등¹⁰⁾은 산업폐수 시료를 대상으로 초음파 전 처리로 시료를 균질화할 경우 단순 교반에 비교해 10% 이상의 TOC 측정값 상승을 보고한 바 있다. 한편, 10분 이상의 초음파 조사 시 시간에 따른 일정한 TOC 측정 폭이 크지않은 반면, 시료 용액의 온도상승으로 인해 유기물의 분해와 휘발 등이 발생할 수 있음을 고려하여, 5~10분 범위가 적정 조사시간임을 알 수 있다.^{11,12)}

이상의 Horn 형태를 사용하는 초음파 파쇄방법(ultrasonic-probe method)은 처리 시간이 짧게(<10분) 소요

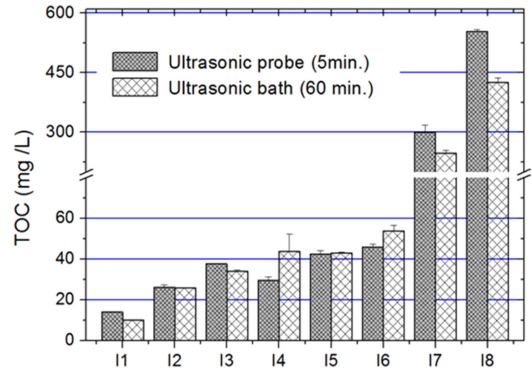


Fig. 2. TOC measurement values for sewage influent samples with different concentrations after homogenizing by different ultrasonic method.

되는 장점이 있으나, 일회에 한 개의 시료만이 처리 가능하다. 반면, 초음파 세척기 이용 방법(ultrasonic-bath method)에서는 처리시간은 길게 소요되나 여러 개의 시료를 동시에 처리할 수 있다는 장점을 가진다. 따라서 두 방법의 비교는 부유물질 포함 시료의 균질화 장치로서 기존에 시판되고 있는 초음파 장비의 적절한 활용에 대한 정보를 제공할 수 있다. Fig. 2는 다양한 부유물질 함량을 가진 하수 유입수 시료를 대상으로 두 초음파 조사 방식에 따른 TOC 측정값 결과를 비교한 것이다. 초음파 파쇄방식은 앞서 도출된 조건(5분 in 200 mL at 25 kHz)을 적용하였고, 초음파 세척방식은 기존 문헌에서 제시된 60분(35 kHz in 2.0 L)⁹⁾을 적용하였다. 그 결과 그림에서 볼 수 있듯이 상대적으로 저 농도 영역의 시료(I1~I6) (TOC <100 mg/L)에서는 두 초음파 조사 방식에 의한 TOC 측정값이 유사하였으나, 약 200 mg/L 이상의 TOC 농도에서는 초음파 파쇄방식(probe method)을 적용한 시료가 초음파세척기(bath method)를 이용한 균질화 방법보다 각각 17%(I7), 23%(I8) 높은 TOC 측정값을 나타냈다. 이는 고 농도 부유물질 입자를 포함하는 시료의 경우 부유물질의 균질화 처리 방법으로 초음파 probe 방식이 보다 효과적일 수 있음을 제시한다.¹³⁾

이상의 초음파 방법에 따른 고농도 부유물질 포함 시료의 입도 저감과 균질화 효과를 확인하기 위하여 유입수 시료(I8)를 대상으로 두 전처리 방법을 적용한 후의 부유물질 시료의 입도분석을 실시하였고, 얻어진 결과는 Fig. 3과 Table 1에 제시하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 원 시료(raw sample)의 부유물질 입도 크기는 약 1,000

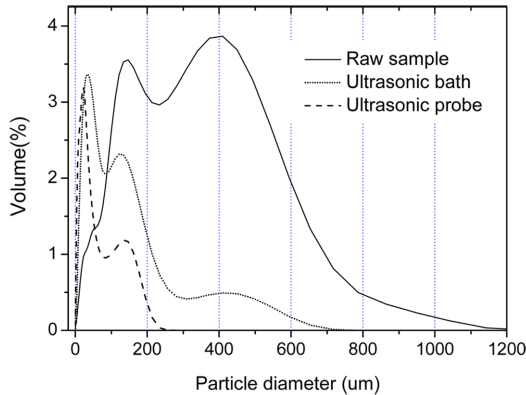


Fig. 3. Particle size distributions in the influent sample (I8) after homogenizing by different ultrasonication method.

µm까지 넓게 분포되어 있는 반면, 초음파 균질화 이후 부유물질의 입도 크기는 크게 감소하였다. 또한, 초음파 세척기를 사용하는 bath 방식보다는 Horn 형태의 probe 방식에서 상대적으로 더 낮은 입도 분포를 보였다. 즉, 원 시료의 평균 입도크기(Mean, µm)는 229.2이었으나, 초음파 균질화 처리 이후에는 각각 71.4(bath method)과 30.4(probe method)로 크게 감소하였고, 입도의 분산 정도를 나타내는 편차(S.D) 값(µm)도 원 시료(197.4)에 비교해 92.3(bath method)과 40.3(probe method)으로 크게 낮아졌다. 이상의 결과는 고농도 부유물질을 포함하는 시료의 입도 저감을 통한 균질화에는 초음파 방식이 유효할 수 있으며, bath 방식보다는 probe 방식이 보다 효과적일 수 있음을 제시한다. 그러나 보다 일반화된 결론을 도출하기 위해서는 하수 이외의 토양, 조류 등 다양한 성상의 부유물질 시료를 대상으로 한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 체 거름 입경 크기 영향

최근 개정된 수질오염공정시험 방법(2015.12월)에서는 부유물질을 함유한 시료의 경우 균질화 후 적용하는 체 거름 입경을 300 µm 이하로 포괄적으로 제시하고 있다.¹⁴⁾ 한편, 다양한 성상의 부유물질(POC 성분 포함)을 포함하는 시료는 초음파 균질화 이후에도 Fig. 3에서와 같이 다양한 입도분포를 보일 수 있으며, 적용하는 체 거름 입경은 TOC 측정값에 영향을 줄 수 있다.^{15,16)} 따라서 본 연구에서는 다양한 부유물질 농도를 가진 유입수 및 방류수 시료를 대상으로 Probe 방식의 초음파 균질화 처리(20 kHz, 5분) 후 적용하는 체 거름 입경 크기(100, 200, 300 µm)에 따른 TOC 측정값의 차이를 비교하였다. Fig. 4는 100과 200 µm의 체 거름 입경 적용 시 비교 결과로서, 100 µm에 비교해 200 µm 체 거름 입경 적용 시의 TOC 측정값 증가율(e.g., $TOC_{200\mu m} - TOC_{100\mu m} / TOC_{100\mu m} \times 100$)로 표현하여 해석한 자료이다. 그 결과, 유입수는 모든 시료에서 체 거름 입경 크기(µm) 200을 사용했을 때 100에서 보다 높은 TOC 측정값을 나타냈으며, 측정값의 증가율은 3.228%의 범위에서 시료에 따라 차이를 보였다. 이는 체 거름 입경 200 µm 적용 시, 기존 시험 법에서의 체 거름 입경(100 µm)에 비교해 더 많은 부유물질(e.g., 입자성 유기탄소)이 TOC 측정값에 포함되며, 그 정도는 시료에 따라 차이를 보임을 알 수 있다. 한편, 상대적으로 부유물질 함량이 낮은(SS <15 mg/L) 방류수 시료에서는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 100 µm에 비교한 200 µm 체 거름에서의 TOC 측정값의 증가가 일정한 경향성을 보이지 않았다. 이는 방류수 시료에서는 유입수와는 달리 초음파 파쇄 후 대부분의 부유물질 입도가 <100 µm 상태로 존재하여 체 거름 입경에 따른 차이를 보이지 않음을 제시한다. 그러나 높은 TOC 농도(>10 mg/L)를 가진 일부 방류수 시료(E1, E5 등)에서는 체 거름 입경 200 µm에서 약 10% 더 높은 TOC 측정값을 나타냈다. 따

Table 1. Comparison of the particle size distribution parameters of a sewage influent sample between the different ultrasonic treatment methods

Samples	Parameters (µm)				Fraction (%)	
	Mean	Median	Mode	S.D.	< 100 µm	< 200 µm
Raw sample ^{a)}	229.2	170.1	429.2	197.4	23.3	57.9
Treated sample in ultrasonic- bath ^{b)}	71.4	38.0	34.6	92.3	67.5	94.0
Treated sample with ultrasonic- probe ^{c)}	30.4	15.6	23.8	40.4	80.1	99.8

^{a)}livestock manure(I8) not treated by ultrasonic. ^{b)}after treatment the raw sample by ultrasonic cleaner for 60 min. ^{c)}after treatment the raw sample by ultrasonic crushing for 5 min.

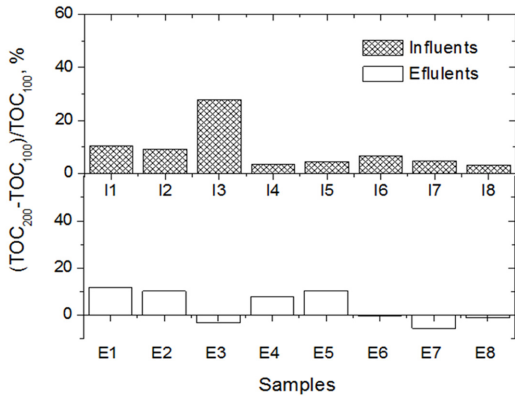


Fig. 4. Comparison of the increased TOC measurement values (sieving size of 200 versus 100 μm) between influent (I) and effluent (E) samples.

라서 유입수와 방류수 모두에 대해 일관성 있는 측정값의 도출하기 위해서는 방류수 시료에서도 동일한 균질화 과정(초음파 조사와 체 거름)을 거치는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 체 거름 입경에 따른 영향을 보다 명확하게 비교하기 위하여 동일 하수처리장 유입수를 대상으로 체 거름 입경(μm) 200과 300에서의 TOC 측정값을 비교한 결과이다. 체 거름 입도에 따른 TOC 측정값은 오차범위 내에서 서로 유사하게 나타났다. 이는 초음파 처리(5분, 200 mL) 후 유입수 시료 중 부유물질 입자의 입경은 대부분 200 μm 이하 수준으로 유지되고 있음을 입증하며, 앞서 고 농도 부유물질 유입수 시료를 대상으로 얻은 입도 분포 결과(Fig. 3)와도 일치한다. 따라서 기기 도관(tube)의 막힘이나 회분 증가 등 기기의 유지관리 측면과 시료 균질성 제고 측면에서는 유사한 측정값을 보이는 경우보다 적은 체 거름 입경(200 μm)의 사용이 효과적인 수도 있을 것으로 판단된다. 그러나 부유물질 성상이 초음파 처리에도 불구하고 200 μm 이하로의 입도 저감이 용이하지 않은 경우 사용하는 기기의 부유물질 공급라인(tube)이 허용되는 범위에서는 300 μm 의 체 거름을 적용하는 것이 권장된다.

3.3. 시료 희석(dilution) 영향 평가

하수 유입수와 폐수 등 TOC 기기의 일반 측정범위(working range)를 벗어나는 고 농도 부유물질 포함 시료는 측정범위 이내로의 희석 과정이 필요하다. 이 경우 초음파 파쇄와 체 거름 과정은 희석배율과 희석과정의

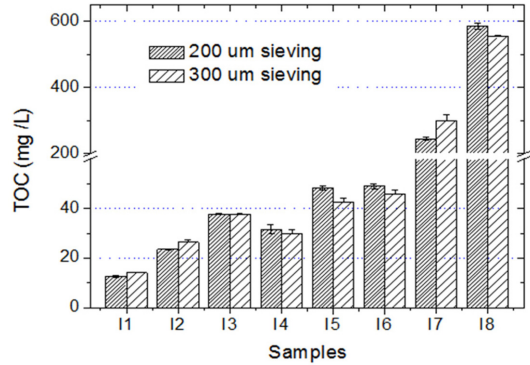


Fig. 5. Comparison of TOC measurement values at different sieving size between 200 and 300 μm in sewage influent samples of different concentrations.

순서 등에 영향을 받을 수 있다. Fig. 6은 분뇨 유입수를 대상으로 희석 배수($\times 50, 100, 200$) 및 희석과정의 순서(파쇄-희석-체 거름 vs. 파쇄-체 거름-희석)에 따른 TOC 측정값을 비교한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 희석 후 체 거름(200 μm) 과정을 거친 시료의 TOC 측정값이 체 거름 후 희석 과정을 거친 시료에 비교해 약 10~20% 높게 나타났다. 또한 이러한 TOC 측정값의 차이는 희석배율이 낮을수록 커졌다. 이는 초음파 처리과정을 통해 입도 저감과 균질화를 거친 시료라 할지라도 희석배율이 낮아 상대적으로 부유물질 농도가 높은 시료일수록 체 거름 과정에서 입자에 의한 체의 막힘(clogging) 증가 및 입자간 응결(aggregation) 증가 등으로 인해 다량의 입자가 체에 걸러지기 때문으로 판단된다. 즉, 부유물질의 농도가 높을수록 체 거름 시 손실되는 입자량이 증가하고 이로 인해 TOC 농도가 실제보다 낮게 측정될 수 있음을 알 수 있다. 따라서 고농도 부유물질 포함 시료는 초음파 조사 후 적정비율로 희석한 후 체 거름을 실시하여야 하며, 희석배율은 BOD(또는 COD) 자료 등을 토대로 추정하여 일정 TOC 농도 범위로 조정하는 것이 적절하다. 본 연구에서 최적의 TOC 측정효율을 보이는 적정 농도범위는 10~30 mg/L 이었다. 이러한 부유물질로 인한 체 거름 영향은 Fig. 7에서 제시한 희석배율에 대한 DOC(dissolved organic carbon)와 TOC 측정값의 비교 결과를 통해서도 확인할 수 있다. DOC는 희석배율에 관계없이 오차범위에서 일정한 측정값을 나타냈으나, TOC의 경우에는 희석배율이 클수록 측정값이 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 DOC 분석과는 달리 부유물질(즉, 입자성 유기탄

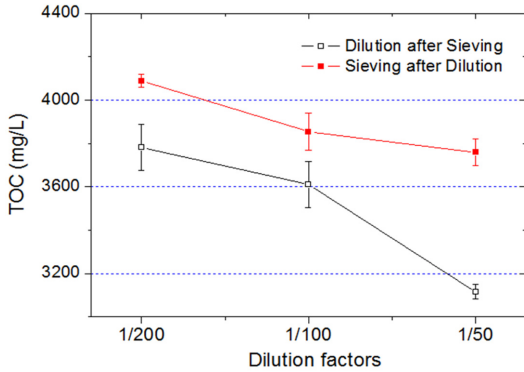


Fig. 6. Effect of TOC measurement values on the pretreatment sequence of dilution and sieving at different dilution ratios.

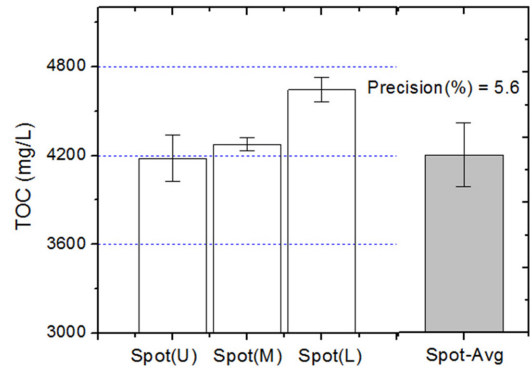


Fig. 8. Effects of sampling spots for TOC measurement values in a homogenized influent sample (livestock manure).

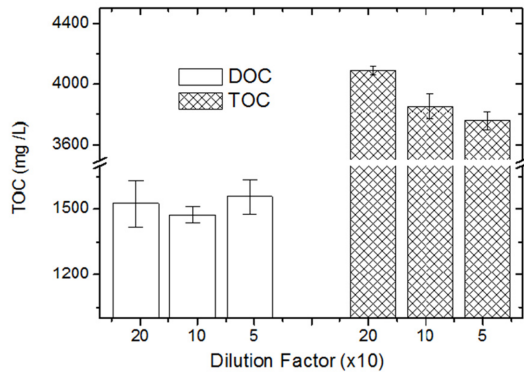


Fig. 7. Comparison of DOC and TOC measurement values at different dilution rates.

소(POC) 포함 시료에서는 부유물질의 농도가 TOC 측정값에 영향을 미칠 수 있음을 입증하며, 적정 측정 농도범위로의 희석과정이 필요함을 알 수 있다.

3.4. 시료채취의 불균일성 평가 및 TOC 분석절차 제시

부유물질을 포함하는 시료의 경우, 다량의 부유물질이 수중에 불균질(heterogeneous)하게 분포하는 관계로 최종 분석시료 채취에 따른 불확도(uncertainty)가 존재할 수 있다. 이에 균질화(ultrasonic-probe method)과정을 거친 시료를 대상으로 분석시료 채취에 따른 불확도(즉, 반복시료채취에 따른 재현성)를 평가하였다. Fig. 8은 분뇨 처리장 유입수를 대상으로 균질화 과정을 거친 후 시료 용기 높이(H)를 기준으로 상(upper, 4H/5), 중(middle,

Table 2. Results of TOC measurement values for influent samples repeatedly taken at different sampling spots

Sampling spot	Mean (mg/L)	S.D ^{b)} (mg/L)	Precision (%)
Upper(4H/5) ^{a)}	4,180.6	156.2	3.7
Middle(H/2)	4,276.5	44.4	1.0
Lower(H/5)	4,644.7	82.4	1.8
Total(avg.)	4,367.3	245.0	5.6

^{a)}height of sampling spot in the sample containing-bottle
^{b)}S.D; standard deviation

H/2), 하(lower, H/5) 각 지점에서 3회씩 반복하여 채취한 시료의 TOC 측정결과를 나타낸 것이다. 각 시료에 대하여 얻은 TOC 측정값의 평균(mean)과 편차(S.D)는 Table 2에 제시하였다. TOC 측정값은 시료 채취위치에 따라 다소간의 차이를 나타냈다. 용기 하부지점(lower) 채취시료의 TOC 측정값(mg/L)이 4,645로서 상부지점(upper) 시료(4,181)에 비교해 약 9% 더 높게 나타났다. 또한, 각 분석시료 채취 위치에서의 반복측정에 따른 측정값의 재현성(정밀도)도 중간(middle) 위치에서 1.04%로 가장 낮았다. 이러한 결과는 시료 용기 내에서 부유물질의 침강에 의한 것으로서 시료채취 시 지속적인 교반이 필요함을 제시하며, 반복 시료 채취는 일정한 위치(spot)에서 실시하는 것이 보다 신뢰성 높은 측정값을 얻는데 바람직함을 알 수 있다. 한편, 이러한 차이에도 불구하고 전체 측정값의 평균에 대한 편차는 5.61% 수준으로 양호한 재현성을 나타냈다. 이로부터 앞서 설정한 부유물질 포함시료의 균질화 전 처리가 효과적으로 이

루어진 것으로 평가할 수 있다.

Fig. 9은 앞선 검토 결과를 토대로 부유물질 포함 시료의 TOC 분석절차를 요약하여 제시한 것이다. 시료 균질화를 위한 주요 전 처리 과정은 초음파 조사, 희석 및 체 거름 등의 순으로 이루어진다. 전 처리 시료(200 mL)는 용기를 격렬하게 흔들어 주어 부유물질을 최대한 고르게 분산시킨 후 분석시료는 용기의 중간지점 위치에서 신속하게 채취한다. 희석은 시료의 부유물질과 유기물(즉, TOC) 농도 수준을 고려하여 선정한다. 본 연구 결과 부유물질 포함 하수 또는 분뇨처리 유입수 시료(TOC 기준 <4,000 mg/L)의 적정 TOC 희석 농도 범위는 10~30 mg/L 수준이었다. 희석 후 높은 TOC 농도(예를 들어 > 50~100 mg/L)를 유지하는 경우, 상대적인 희석오차는 줄일 수 있으나 저 농도 희석시료에 비교한 TOC 산화율 저하 및 다량 시료 분석 시 기기 산화부여의 회분 쌓임의 증가로 인한 촉매 교환 주기 단축 등을 유발할 수 있다.^{6,16)} 이 등¹⁷⁾은 TOC 30,000 mg/L 이상의 고 농도 양돈 분뇨시료의 경우, 균질화 전 처리와 희석과정을 거친 후 TOC를 측정하는 방식(직접법)보다는 원소분석법(elemental analysis)을 이용하여 입자성 유기탄소(POC)와 용존성 유기탄소(DOC)를 분리

측정 후 합산하는 방식(즉, TOC = DOC + POC)이 유리함을 제시한 바 있다. 그러나 본 연구에서와 같은 TOC 범위(10~5,000 mg/L)에서는 별도의 원소분석을 통한 POC 측정 후 DOC와의 합산 방식보다는 Fig. 9와 같이 전처리 후 직접 TOC를 분석하는 방식이 효과적일 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

최근 들어 하·폐수 등 다량의 부유물질을 포함하는 시료에 대한 TOC 분석의 필요성이 높아지고 있다. 이에 본 연구는 기존 시험법에 제시된 TOC 분석과정 중 부유물질을 포함하는 시료의 균질화 전 처리 방법에 대한 개선방안을 제시하고자 수행하였다. 본 연구에서는 하수 및 분뇨처리장 유입수와 방류수를 대상으로 초음파를 이용한 적정 균질화 조건과 방법을 조사하였고, 이로부터 TOC 측정값에 미치는 희석과 체 거름 입경 영향 등에 대한 유용한 정보를 도출하였다. 얻어진 주요결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 초음파 균질화 방식으로 Horn 형태의 탐을 사용하고는 Probe 방법(5분, 25 kHz in 200 mL)과 초음파 세

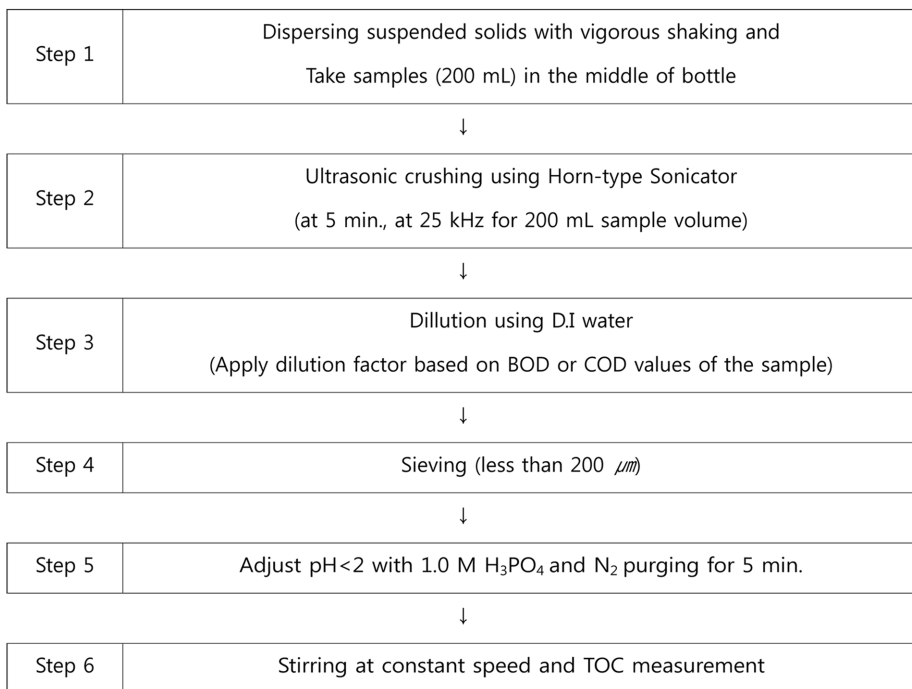


Fig. 9. Flow chart of pre-treatment procedure for TOC analysis of water samples containing high strength of suspended solids.

척기를 이용한 Bath 방법(60분, 35 kHz in 3.0 L)을 비교한 결과, 저 농도의 시료에서는 두 방법에 의한 TOC 측정값이 유사하나 고농도(TOC >약 200 mg/L)시료에서는 Probe 방법에서 유의미하게 높은(17~30%) 측정값을 보였다. 이로부터 Probe 방식이 고농도 부유물질 시료에 더 적절함을 알 수 있었으며, 적정 초음파 처리 시간은 5~10분 범위이었다.

2) 초음파 처리 후의 체 거름 입경의 영향을 평가한 결과, 유입수 모든 시료(8종)에서 체 입경(μm) 100에 비해 200 적용 시 TOC 측정값이 약 3.228% 높았고, 200과 300 사이는 오차범위에서 유사하였다. 또한, 상대적으로 부유물질 농도가 낮은 방류수의 경우 TOC 농도가 높은(>10 mg/L) 일부 시료를 제외하고는 대부분 체 입경(μm) 100과 200에서 유사한 TOC 측정값을 보였다. 이로부터 유입수 대비 방류수 TOC 비교를 위해서는 일관성을 유지하기 위해 방류수도 동일한 초음파 처리 과정을 적용하는 것이 바람직하며, 체 거름 입경(μm)은 대상 시료의 성상과 사용 중인 기기 조건을 고려하여 200 또는 300의 적용도 가능할 것으로 판단된다.

3) 희석과정(배율, 순서)이 TOC 측정값에 미치는 영향을 조사한 결과, 희석 후 체 거름 과정을 거친 시료의 TOC 측정값이 체 거름 후 희석과정을 거친 시료에 비해 약 10~20% 높게 나타났으며, 이러한 차이는 희석배율이 낮을수록 크게 나타났다. 이는 용존성 유기물(DOC) 측정 시료와는 달리 부유물질(즉, 입자성 유기탄소(POC))을 포함하는 시료는 부유물질의 입자의 농도가 체 거름 과정에 영향을 미침을 입증한다. 따라서 고 농도 부유물질 포함 시료는 체 거름 전 적정비율의 희석 과정을 거쳐야 하며, 본 연구결과에서 도출한 하수 또는 분뇨처리 유입수 시료의 적정 희석범위는 최종 분석시료의 TOC 농도로 10~30 mg/L 수준이었다.

4) 균질화 시료를 대상으로 시료채취에 따른 불확도를 평가한 결과, TOC 측정값은 분석시료 채취위치(용기 상, 중, 하)에 따라 유의미한 차이(약 9%)를 보였으나, 동일 위치에서의 반복시료 채취에 따른 재현성은 1.5~3.7%로 양호하게 나타났다. 이로부터 앞서 설정한 부유물질 포함시료의 균질화가 효과적으로 이루어진 것으로 평가할 수 있었으며, 일정 위치에서의 분석시료 채취와 부유물질 입자의 고른 분산이 중요함을 알 수 있었다.

이상의 연구를 통해 얻은 부유물질 균질화 방법과 절차는 하·폐수와 같은 고 농도의 입자성 고형 유기물을 포함하는 불균질 시료의 TOC 측정효율 및 신뢰도 제고 방안 마련을 위한 유용한 기초자료로 활용 가능할 것으

로 기대한다. 이러한 균질화 전처리 방법의 보다 일반화된 적용을 위해서는 향후 다양한 성상의 폐수 시료와 토사 또는 조류 포함 하천 시료 등 다양한 기원의 부유물질 입자 특성을 가지는 시료를 대상으로 한 연구 자료의 확보와 평가가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 하수처리시설 방류수 TOC 기준설정을 위한 조사연구(2013-0716~2014-0792) 사업의 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

1. 조수현, 강미아, 추용엽, 정교철, 정동희, 이준홍, “유기물오염도 지표를 이용한 하천수질영향평가-산업폐수의 방류수질을 기준으로-”, *대한지질공학회*, **2006**, 16(4), 373-379.
2. D. L. Russell, “Practical Wastewater Treatment”, **2006**, 92-94, John Wiley & Sons, Publishing, Canada.
3. E. R. Rene, and M. B. Saidutta, “Prediction of Water Quality Indices by Regression Analysis and Artificial Neural Networks”, *Int. J. Environ. Res.* **2008**, 2(2), 183-188.
4. Ministry of Environment (MOE), “A study on policy direction of assessment and management in the public watershed”, **2008**.
5. J. A. Leenhee, and J. P. Croue, “Characterizing aquatic dissolved organic matter”, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37(1), 18A-26A.
6. G. Visco, L. Campanella, and V. Nobili, “Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements”, *J. Microchem.* **2005**, 79, 185-191.
7. 국립환경과학원, “하수처리시설 방류수 TOC 기준 설정을 위한 조사연구(II)”, **2014**.
8. Ministry of Environment (MOE), “Supplementary measures of environmental criteria for water qualities and water ecosystem (Healthy protection and TOC)”, **2012**.
9. 국립환경과학원, “Standard Method (ES 04311.1a)”, **2014**.
10. 정명숙, 허인애, 이철구, 신진수, 김재훈, 노동혁, 김용석, “TOC 장비별 산화율에 따른 산업폐수의 유기물 특성”, *대한상하수도학회 · 한국물환경학회 공동출판 학술발표논문집*, **2013**, 131-132.
11. K. S. Suslick, Y. Didencko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara III, M. N. Mdeleleni, and

- M. Wong, "Acoustic cavitation and its chemical consequences", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **1999**, 357, 335-353.
12. T. Lesko, A. J. Colussi, and M. R. Hoffmann, "Sonochemical Decomposition of Phenol: Evidence for a Synergistic Effect of Ozone and Ultrasound for the Elimination of Total Organic Carbon from Water", *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40(21), 6818-6823.
 13. 김응기, 이승현, 이영선, 김재훈, 임종권, 유순주, "초음파 전처리 방법에 의한 산업폐수의 TOC 농도 변화에 대한 연구", *한국물환경학회 공동 춘계학술발표회 발표논문집*, **2014**, 608-609
 14. 수질오염공정시험기준 개정(환경부고시 제2015-238호, 2015.12.28.), Standard Method (ES 5310B, High-Temperature Combustion Method), **2015**.
 15. J. Lane, Lipps, W. Lipps, G. Engelhart and F. Honold, "Total organic carbon (TOC) influence of particulate matter on analysis of environmental water samples", IWA World Water Congress Exhibition, **2012**.
 16. Waste Water Ordinance-AbwV (2004), "Pre-treatment, homogenization and division of heterogeneous water samples (DIN 38402-A 30)", 1998, DIN EN 1482 (appendix 502), Germany.
 17. 이윤희, 어성욱, 김용석, 박지형, "고농도 고형 유기물질을 포함하는 가축 분뇨의 TOC 분석방법 평가", *한국물환경학회지*, **2014**, 30(5), 512-516.