

유기물 산화율과 부유물질이 총 유기탄소(TOC) 분석방법 (고온연소와 UV/과황산)에 미치는 영향 비교

김소희^{1,4} · 이한샘¹ · 허진² · 최배진³ · 신현상^{1,†}

¹서울과학기술대학교 환경공학과, ²세종대학교 지구환경융합학과,
³(주)에스알테크, ⁴국립환경과학원 금강물환경연구소

Comparison of the Efficiency of Organic Oxidation and the Effect of Suspended Solid Particles in the High Temperature Combustion and UV/Persulfate Oxidation Methods for TOC Analysis

So-hui Kim^{1,4}, Han-saem Lee¹, Jin Hur², Bae-jin Choi³, and Hyun-sang Shin^{1,†}

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

²Department of Environment and Energy, Sejong University, Seoul 05006, Korea

³SRTech Co. Ltd., Yongin 135-928, Korea

⁴Geum River Environment Research, Okcheon 29027, Korea

Received July 18, 2016/Revised August 26, 2016/Accepted August 30, 2016

In this study, we investigate some differences and similarities between the two widely used TOC oxidation methods, ultraviolet persulfate (UVP) and high temperature combustion (HTC) oxidation method in terms of standard parameters, the oxidation efficiency of organic compounds and the effect of suspended solid (SS) particles. The UVP method yields about 2~3 times better precisions with lower detection limits and showed higher values of TOC (>13%) in the sewage effluent samples (TOC = 2~6, SS = 2~6 mg/L), compared to HTC. On average, both UVP and HTC methods yield good TOC recoveries (>95.8%) for 12 organic compounds, except some chemically recalcitrant molecules (Congo red, Caffeine, Lignin *etc.*). Comparison of TOC values for the water samples containing sewage sludge particles (SS = 10~50 mg/L) confirmed that the HTC method is preferred in the TOC analysis for the samples containing more than 10 mg/L of SS particles, in which the TOC recoveries (%) for the samples are 61.5±3.8% for HTC and 22.6~51.6% for UVP, respectively. The results of this study demonstrate that the two different TOC oxidation methods yield comparable results when analyzing typical environmental water samples containing low concentration of SS (*i.e.*, <~6 mg/L), and the effect of SS particles was discussed with regard to improving the measurement efficiency of particulate organic carbon (POC) in water.

Key words: Total organic carbon, Oxidation method, Organic compounds, Suspended solid

1. 서 론

총 유기탄소(total organic carbon, TOC) 분석은 국내 외에서 상·하수 및 폐수 처리시설의 운영관리 및 공공 수역에서의 독성물질과 난분해성 유기물의 수계 모니터링 등에의 활용도가 증가하고 있다. 미국에서는 2003년

이후 the Stage 1 D/DBR Rule에 따라 지표수를 원수로 이용하는 모든 공공용수는 TOC를 정기적으로 모니터링하도록 하고 있으며, EPA(40 CFR 133.104(b))에서도 소독부산물 전구물질로서의 TOC 분석의 중요성을 강조하고 있다.^{1,2)} 국 내에서도 수계 내 난분해성 유기물의 증가와 수질오염 총량제 도입, 배출수와 방류수 처

[†]To whom correspondence should be addressed.

리방법의 고도화 등 수질과 관련한 새로운 이슈가 제기되면서, 기존 BOD와 COD 중심의 수질관리지표를 TOC로 전환하고 있다. 환경부는 2012년 공공수역 유기오염물질 관리지표항목으로 총 유기탄소(TOC)를 추가하였으며, 2015년 12월 수질 및 수생태계 생활환경 기준 중 목표기준 평가항목을 기존의 COD에서 TOC로 변경하는 개정안을 고시하였다.^{3,4)}

TOC는 수중의 유기탄소를 이산화탄소(CO₂)로 산화시켜 정량하는 직접 측정 방법이다. TOC는 COD에 비교한 높은 산화력으로 수계 유기물 부하량에 대한 보다 정확한 산정이 가능하며, 측정값의 정확성과 재현성 및 신속한 분석 등에서 장점을 가진다.⁵⁾ 그러나 TOC 측정값은 시료 매트릭스(matrix)에 따라 민감한 특성을 가진다. 특히, 시료 중 부유물질(suspended solid, SS)에 의한 매트릭스 효과는 TOC 분석의 정확성과 재현성에 크게 영향을 미친다.^{6,8)} 이 등⁹⁾은 TOC 불확도 산출 연구를 통해 고형물질로 인한 매트릭스 효과가 가장 큰 불확도 유발 요인을 보고하였고, ISO method 8245¹⁰⁾ 및 EN method 1484¹¹⁾ 등에서는 부유물질이 포함된 시료의 TOC 분석을 위해서는 적절한 전 처리를 통한 시료 균질화의 필요성을 명시하였다. 특히, Urbansky 2001²⁾은 자연수 시료를 대상으로 TOC 측정에 미치는 주요 인자를 조사하였고, TOC 측정 시 유기물의 난분해성 정도와 시료 성상(농도, 산화도 등)에 따른 적절한 산화 방식의 선정 및 시료 취급(균질화, 시료 주입량 등)의 중요성을 강조하였다.

TOC 시험방법으로는 고온연소산화법 (high temperature combustion oxidation, HTC)과 UV/과황산 산화법 (UV persulfate oxidation, UVP)이 널리 사용되고 있다. 국내에서도 두 산화방식이 수질분야 공인시험방법으로 지정되어 있다.¹³⁾ 일반적으로 고농도 부유물질 및 난분해성 유기물 포함시료의 TOC 측정은 HTC 방식이 유리하며 먹는 물과 같은 저 농도의 용존 유기탄소(DOC) 시료는 UVP 방식이 유리한 것으로 알려진다.^{6,7,12)} 예로서, Najm 등¹²⁾은 일정 탁도 이상의 자연수 시료는 HTC가 UVP 방식에 비교해 높은 TOC 회수율(recovery)을 보임을 제시하였고, 이 등¹⁴⁾은 입자성 유기탄소(POC) 비율이 높아지는 강우기 하천수 시료는 HTC 방식을 적용하는 것이 적절함을 제시하였다. 반면, Lane 등¹⁵⁾ 및 Analytical¹⁶⁾은 부유물질을 포함하는 강우 유출 수 및 호소 시료를 대상으로 TOC 산화방식에 따른 영향을 비교한 결과 기존 연구와 달리 두 산화방식이 유사한 TOC 측정값을 산출할 수 있음을 보고하였다. 이러한 연구결

과는 HTC 이외에 UVP 산화방식도 적정 조건(농도, 전처리 등)에서는 부유물질 및 난분해성 유기물 분석에 활용될 수 있음을 의미한다. 따라서 산화방식에 따른 기기의 활용도 제고 차원에서는 다양한 유기물 종류와 부유물질 특성을 가지는 환경시료를 대상으로 보다 체계적인 연구결과와 축적이 필요하다. 본 연구에서는 산화방식(HTC, UVP)에 따른 검출한계, 정밀도 등 정도 관리지표를 비교하였고, 자연유기물을 포함한 다양한 종류의 유기화합물 15종을 대상으로 유기물 회수율(recovery)을 조사하였다. 특히, 하수 유입수와 방류수, 카올린(kaolin) 및 하수 슬러지 입자시료 등을 대상으로 부유물질의 농도에 따른 두 산화방식에서의 TOC 측정효율을 비교 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

유기화합물은 TOC 측정용 표준 시료인 프탈산수소칼륨(potassium hydrogen phthalate, KHP)를 포함하여 총 15종의 다양한 유기물 시료를 구입하여 별도의 전처리 없이 사용하였다. 특히, 수중에서 흔히 발견되는 난분해성 자연유기물(NOM)은 Aldrich 사로부터 구입한 휴믹산(humic acid, AIHA) 및 국제휴믹학회(IHSS)에서 제공하는 수질기원 휴믹산 (SRHA, 1S101H)과 풀빅산 (SRFA, 1S101F) 표준시료를 구입하여 사용하였다.¹⁷⁾ Table 1은 이상의 유기화합물에 대한 분자식과 이론적 TOC 값(*e.g.*, TOC_i)을 나타낸다. 염분 물질로는 염화나트륨(NaCl, DC Chemical Co.)을 사용하였고, 탁도 유발 물질로는 카올린(Kaolin, Al₂Si₂O₅(OH)₄, Sigma-Aldrich Co.)를 사용하였다.

2.2. 하수 및 슬러지 시료

하수시료는 경기도에 소재하는 500 m³/day 이상의 시설용량을 가진 공공하수처리장 10개소의 유입수와 방류수를 채취하여 사용하였다. 부유물질(SS) 농도에 따른 영향을 고려하여 하수 유입수는 SS 농도 기준 40~150 mg/L, 하수 방류수는 < ~6 mg/L의 시료를 사용하였다. 수중 입자성 물질(particulate matters)이 산화방식별 TOC 측정결과에 미치는 영향을 조사하기 위한 입자 시료는 하수 처리장의 슬러지를 동결 건조시켜 얻은 분말상태의 입자를 사용하였다. 하수슬러지 시료는 동결건조에 앞서 증류수로 3회 세척하여 용존성 유기물질을 최대한 제거한 후 사용하였다. 입자에 존재하는 유기탄소(OC)

Table 1. Organic compounds used in this study and their TOC recovery (%) obtained by the two oxidation methods (UVP versus HTC)

Organic compound	Molecular formula	TOC _t ^a (mg/L)	TOC _m ^b		TOC recovery(%) ^c	
			UVP	HTC	UVP	HTC
Potassium phthalate (KHP)	C ₈ H ₅ O ₄ K	470.1	474.8	474.4	101.2	101.1
Urea	CO(NH ₂) ₂	199.8	203.8	205.8	102.1	103.5
L-glutamine(L-Gt)	C ₅ H ₁₀ N ₂ O ₃	411.0	423.3	423.4	103.3	103.2
Glucose	C ₆ H ₁₂ O ₆	400.0	379.6	360.7	94.9	90.2
1.10-phenanthroline (1.10-Phe)	C ₁₂ H ₈ N ₂ ·H ₂ O	727.3	807.3	825.8	111.2	114.3
Sucrose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	420.7	401.3	386.5	95.4	91.8
L-glutamic acid (L-GA)	C ₅ H ₉ NO ₄	407.8	363.4	374.9	89.1	92.0
Congo red	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	551.2	399.6	477.5	72.5	86.6
Lignin	C ₉ H ₁₀ O ₂	720.0	413.3	651.6	57.8	90.5
Caffeine	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	494.4	415.8	549.4	84.1	111.4
Butyric acid (BA)	C ₄ H ₈ O ₂	544.8	561.1	574.7	103.3	106.2
Valeric acid (VA)	C ₅ H ₁₀ O ₂	587.5	585.1	609.5	99.6	104.1
Aldrich HA (AIHA)	47.8 ^d	531	374.9	444.0	70.6	83.6
Suwannee river HA (SRHA)	52.6 ^d	502	378.5	418.7	75.4	83.4
Suwannee river FA (SRFA)	52.4 ^d	452	474.6	452.0	105.3	100.1
Range of TOC recovery (%)					57.4~111.0	83.4~113.5
avg. ± sd. (%)					90.9±15.6	97.3±9.6

^aTOC_t: theoretical value of total organic carbon, ^bTOC_m: measured value of total organic carbon, ^cTOC recovery(%) = (TOC_m/TOC_t)×100: organic carbon contents(%)¹⁷⁾

함량은 원소 분석기(CHN analyzer, Vario Macro, Elementa, Germany)를 사용하여 측정하였다.

2.3. 시료 균질화 및 TOC 분석

TOC 분석은 수질오염공정 시험기준에서 제시하는 고온연소산화(high temperature combustion, HTC)법과 UV/과황산 산화(ultraviolet persulfate, UVP)법을 적용하였다.¹³⁾ 분석에 사용한 기기는 HTC 방식의 Vario TOC select (elementar, Germany)와 UVP 방식의 DE/multi N/C (Jena, Germany)를 사용하였다. Table 2는 두 분석

기기의 주요 특징과 사양을 나타낸다. HTC 기기는 Ash finger를 장착한 백금(pt) 촉매 존재 하에서 Furnace 온도 900°C, 시료 주입량 0.25 mL로 설정하였다. UVP 기기는 UVC 조사와 산화제로 Na₂S₂O₈(at 60°C)를 사용하였고, 시료 주입량은 5.0 mL로 설정하였다. 검량선은 비교를 위해 두 기기 모두 1~20 mg/L 범위에서 작성하였다. TOC 측정은 시료에 인산(H₃PO₄) 적당량을 첨가하여 pH 2 이하로 조정 후 탈기(purge)시켜 무기성 탄소(inorganic carbon, IC)를 제거한 후 측정하는 비정화성 유기탄소(non-purgeable organic carbon, NPOC)

Table 2. The settings of the TOC instruments used in this study

Instruments (Oxidation method)	UVP	HTC ^a
Digestion mode	Wet chemical oxidation by UV (254 nm)/Persulfate	High temperature catalytic combustion
Temperature	60°C	900°C
Carrier gas	High purity N ₂	High purity O ₂
Detector	NDIR	NDIR
Reactor	UVC radiation + Na ₂ S ₂ O ₈	combustion tube + Pt
Injection volume	5.0 mL	0.25 mL
Injection dwell time	10 s	10 s
Sample purge time(N ₂)	5 min	5 min
Tubing diameter (i.d.) for sample inlet	400 µm	400 µm

^aAsh finger installed to prevent the ash produced in the reactor from contacting Pt catalyst.

방법을 적용하였고, 탈기 시간은 이전 연구결과³⁾를 토대로 5분으로 설정하였다.

부유물질을 포함하는 하수 유입수와 방류수 및 슬러지 입자시료의 분석은 측정에 앞서 초음파 파쇄, 체거름, 회석 등의 시료 균질화(homogenization)과정을 거쳤다. 초음파 처리는 probe-형태의 초음파 파쇄기(ultrasonic crusher, JY92-IIN, China)를 사용하였다. 처리는 시료부피 200 mL에서 25 kHz로 10분 동안 시행하였고, 파쇄 처리된 시료는 입경 200 µm 체(Testing sieve, Cheonggye Co.)를 통과시켰다. 시료 균질화에 대한 보다 자세한 시료 내용은 이전논문에 상세히 기술하였다.¹⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 정도관리 지표(standard parameters) 비교

Table 3은 표준시료(KHP) 및 하수처리 방류수 시료를 대상으로 산화방식에 따른 정도관리 지표(검출한계, 정확도 및 정밀도) 측정 비교결과를 나타낸 것이다. KHP를 대상으로 얻은 정확도와 정밀도는 각각 100±5%, < 5.0% 수준으로 모두 정도 관리 기준을 만족하였다.¹³⁾ 산화방식에 따른 비교에서는 UVP가 1.8%로 HTC 방식(4.2%)보다 더 낮은 상대표준편차(RSD)를 나타냈다. 하수 방류수 시료(TOC, 1.4~6.0 mg/L)에 대하여 얻은 정밀도 평가 비교에서도 UVP가 HTC보다 약 2~3배 정도 더 양호한 반복 측정값의 재현성을 보였다. 검출한계(method detection limit, MDL)의 비교에서도 전체적으로 UVP가 HTC 방식에 비교해 더 낮은 MDL 값을 나타냈다. KHP(~0.5 mg/L)를 대상으로 얻은 MDL 값(mg/L)은 UVP가 0.05로 HTC (0.14)에 비교해 약 2배 이상 낮았다. 방류수 시료에서도 산화방식 별 MDL값 비교는 유사한 결과를 보였다. 이는 표준용액(KHP)에서 뿐만 아니라 부유물질을 포함하는 환경시료에서도 저농도 영역에서는 UVP 방식이 HTC에 비교해 더 우수한 측정 효율을 보임을 확인한다.^{5,19,20)} 유사한 예로서, Wallace 등¹⁾은 동일한 시료 흐름도(flow path)를 가지는 두 산화방식의 기기를 대상으로 검출한계를 비교한 연

구에서, HTC 방식은 촉매 및 연소 관에 쌓이는 시료 회분으로부터의 바탕신호로 인해 분석 후 시료를 배출하는 UVP 방식에 비교해 더 높은 바탕신호를 가짐을 제시한 바 있다. 이 외에도 HTC는 Table 2에 제시된 바와 같이 UVP에 비교해 시료 주입량이 적어(0.25 vs. 5.0 mL) 응답신호의 세기가 작기 때문에 더 낮은 신호/잡음(S/N)비를 보였다. 따라서 하수 방류수와 같이 저농도 부유물질을 포함하는 환경 수 시료에서는 UVP 방식이 HTC에 비교해 더 우수한 검출한계와 정밀도를 보일 수 있음을 알 수 있다.

한편, 두 산화방식 모두에서는 표준시료인 KHP에 비교해 실제 방류수 시료에서 상대적으로 더 높은 MDL 값과 낮은 정밀도를 나타냈다. 이는 방류수 시료에 존재하는 부유물질(SS=0.8~6.0 mg/L)의 영향으로 판단된다.^{15,16)} 유사한 예로서 부유물질 정도 관리용 표준물질인 셀룰로오스 입자(20~100 µm) 시료(1.0 mg/L)를 대상으로 측정한 HTC 기기의 MDL 값과 정밀도는 각각 0.34 mg/L, 5.2%로서 용액상태의 KHP에 비교해 약 2배 정도 높았다. 따라서 부유물질을 포함하는 물 시료의 분석 시 입자시료 균질화를 통한 부유물질의 영향 최소화 및 바탕신호 저감이 정도 관리 지표의 개선과 관리에 도움이 될 것으로 판단된다.

3.2. 유기화합물의 산화를 비교

산화방식에 따른 유기물의 TOC 산화율(oxidation efficiency) 비교는 휴믹물질(HA, FA)과 Lignin, Urea 등 15종의 유기화합물을 대상으로 동일 농도조건(5.0 mg/L)에서 얻은 TOC 측정값을 사용하였고, 그 결과는 Table 1 및 Fig. 1에 제시하였다. Fig. 1은 UVP와 HTC에서의 TOC 측정값(mg/L)을 도시(plot)한 것으로서 기울기 1.0 인 기준선을 토대로 유기화합물에 대한 산화방식별 차이를 용이하게 비교할 수 있다. 대부분의 유기화합물은 기준선 상에 분포되어 산화방식별 측정값의 차이가 없었으나, Congo red, Caffeine, Lignin 및 HA 등은 기준선 위쪽으로 분포되어 HTC방식에서 더 높은 측정 효율을 보였다. 이들 화합물은 모두 분자 내

Table 3. Results of method detection limit, accuracy and precision evaluated for the two different oxidation methods

Instruments (Oxidation method)	Method detection limit (mg/L)		Accuracy (%)		Precision (%)	
	KHP ^a	Field ^b sample	KHP ^c	Field sample	KHP ^c	Field ^d samples
UVP	0.05	0.09	98.5	-	1.8	1.7~2.8
HTC	0.14	0.23	103.2	-	4.2	4.0~6.8

^aPotassium hydrogen phthalate (0.5 mg/L), ^bObtained from seven sub-samples of a sewage effluent (ca. 1.2 mg/L), ^cPotassium hydrogen phthalate (5.0 mg/L), ^dObtained from five samples of sewage effluent (1.4~6.0 mg/L).

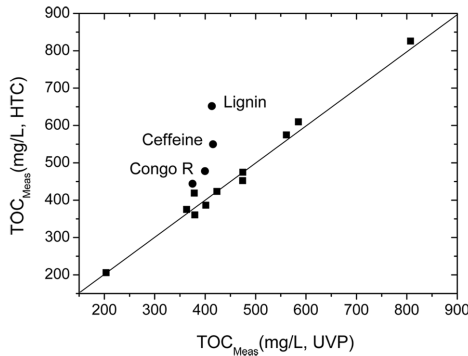


Fig. 1. Comparison of TOC values (mg/L) for the organic compounds (UVP versus HTC).

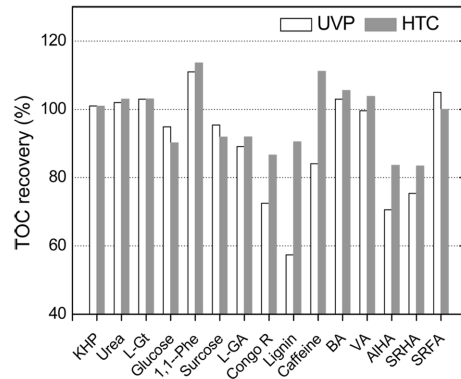


Fig. 2. TOC recovery (%) of the organic compounds.

단단한 방향족 고리 구조 특성을 가지는 난분해성의 물질로서 상대적으로 UVP 방식에서 산화율이 낮아짐을 의미한다. 유사한 예로서 최 등²¹⁾은 다양한 유기화합물(15종)을 대상으로 HTC를 이용한 산업폐수 유기물 지표의 산화를 평가 연구에서 주로 방향족 탄화수소류가 상대적으로 낮은 산화효율 보임을 보고한 바 있다.

산화방식에 따른 TOC 측정값의 영향을 보다 정확하게 비교하기 위하여 TOC 회수율(=TOC_m/TOC_t×100%)을 구하였고, 그 결과는 Table 1과 Fig. 2에 제시하였다. TOC 회수율은 각 유기물의 TOC 측정값(TOC_m)을 분자식에서 얻은 이론값(TOC_t)으로 나누어 계산하였다. 휴믹물질의 TOC_t 값은 원소분석기(EA)로 측정된 탄소 조성비(OC, %) 값을 사용하였다. Lignin, Congo red, caffeine 및 HA 등 난분해성 물질을 제외한 경우, 두 산화방식의 평균 TOC 회수율은 99.8% 이상을 나타냈다. 그러나, 이들 난분해성 물질을 포함하여 산정한 평균 TOC 회수율 비교에서는 UVP가 90.9%로 HTC(97.3%)에 비교해 약 6% 정도 낮았고, 회수율 편차(±s, %)도 더 넓게 나타났다 (UVP-15.6 vs. HTC-9.6). 이는 UVP 방식이 HTC에 비교해 TOC 측정 시 유기물의 구조적 특성에 상대적으로 더 민감함을 의미한다. 특히, Fig. 2의 산화방식에 따른 TOC 회수율 비교에서 볼 수 있듯이 Lignin과 Congo red 화합물의 경우 UVP 방식의 TOC 회수율은 각각 57.8, 72.5%로 낮았고, HTC 방식도 상대적으로 낮은 TOC 회수율(ca. ~88%)을 보였다. 따라서 이들 난분해성 물질을 포함하는 섬유, 염색 폐수 등의 TOC 분석은 HTC 방식이 선호되며, HTC 방식도 여전히 희석(dilution)이나 산화방식의 개선을 통한 산화를 향상이 필요함을 알 수 있다.

변 등¹⁹⁾은 분석대상 유기물의 농도를 낮추거나 산화제 양의 조절을 통해 산화율을 높일 수 있음을 제안하였고, 정 등²²⁾은 반응온도를 높이는 것이 산화를 제고에 효과적임을 보고하였다. 한편, 대표적인 난분해성의 수계 자연유기물(NOM)인 펠빅산(FA)은 두 산화방식 모두에서 약 100%에 가까운 높은 TOC 회수율을 보였다. 그러나 휴믹산(HA)은 각각 83.5% (HTC)와 73.0% (UVP)로 FA에 비교해 회수율이 낮아졌다. 이러한 결과는 일반적으로 알려진 바와 같이 HA가 FA에 비교해 난분해성을 띠는 고분자성의 물질 특성을 갖기 때문으로 해석할 수 있으나,^{11,21)} NPOC 적용 시 무기탄소(IC) 제거를 위한 pH 조정(<2) 과정에서 소수성 HA의 침전물(precipitates) 형성²³⁾과도 관련될 수 있다. 향후 무기탄소 제거를 위한 pH 조절 및 시료 보관에 따른 유기물의 침전형성과 DOC, TOC 측정값에 미치는 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.3. 부유물질의 영향 비교

부유물질(SS)은 TOC 측정값의 정확성과 재현성에 영향을 미치는 주요 인자로 알려지며, 그 영향은 부유물질의 성상과 농도 및 기기의 산화방식에 따라 다르게 나타날 수 있다.^{10,14-16)} Table 4는 일련의 부유물질 농도를 가지는 하수 유입수(SS=34~116 mg/L)와 방류수(SS=1.0~6.0 mg/L) 시료를 대상으로 산화방식에 따른 TOC 측정값을 비교한 결과이다. 모든 시료는 TOC 분석에 앞서 초음파 파쇄와 체궤와 체거름(200 μm) 등의 부유물질 균질화 과정을 거쳤고 비교를 위해 유입수(TOC=28~78 mg/L)는 방류수(TOC=2.0~6.0 mg/L)와 유사한 농도범위로 희석(10배)하여 분석하였다.²¹⁾ 그 결과 유입수는

Table 4. Results of TOC analysis of the sewage influent and effluent samples

Samples	SS (mg/L)	UVP		HTC	
		TOC (mg/L)	TOC (mg/L)	DOC (mg/L)	POC ^c (mg/L)
^a I1	34.0	28.4±3.1	36.1±3.7	19.4±1.5	16.7(46.2) ^d
I2	48.6	41.5±2.8	52.2±4.1	27.1±2.0	25.1(48.2)
I3	54.0	51.7±3.5	66.2±3.0	32.1±1.8	34.1(51.5)
I4	116.1	49.4±2.2	77.8±2.9	25.0±2.1	52.8(67.8)
Avg±s.d(I)		42.8±10.5	58.1±18.0	25.8±5.2	32.2(53.4)
^b E1	2.4	2.8±0.2	2.3±0.3	1.8±0.2	0.5(21.3)
E2	2.0	4.3±0.3	3.2±0.4	2.9±0.1	0.3(10.0)
E3	4.8	5.0±0.1	5.1±0.3	3.8±0.1	1.4(26.4)
E4	5.5	6.3±0.2	5.6±0.4	4.1±0.2	1.5(27.4)
Avg±s.d(E)		4.7±1.5	4.1±1.6	3.1±1.0	0.9(21.3)

^aSewage influents, ^bSewage effluents, ^cCalculated by subtracting DOC from TOC, ^dThe parenthesis indicate percentage of POC.

HTC로 측정된 평균 TOC (mg/L) 값이 58.1로 UV P (42.8)보다 약 36% 더 높은 반면, 방류수는 오히려 UVP에서 약 15% 더 높은 TOC 값을 나타냈다(Table 4). 이러한 결과는 낮은 부유물질 함량을 가진 방류수 시료의 경우 UVP가 HTC와 유사하거나 그 이상의 TOC 측정효율을 보일 수 있음을 제시한다. 즉, UVP 방식은 시료 균질화와 희석을 통해 부유물질 농도를 적정 수준(SS < ~6.0 mg/L)으로 유지함으로써 부유물질 포함 시료에 대하여도 HTC와 동등하게 사용될 수 있음을 제시한다.

한편, 유입수 시료는 방류수 TOC 농도범위로 희석하여 분석하였음에도 UVP보다는 HTC 방식에서 더 높은 TOC 측정값을 보였다. 일반적으로 하수 방류수 유기물이 생물학적 처리과정을 거치면서 보다 난분해성화됨^{3,19)}을 고려할 때, 이러한 결과는 하수 유입수 시료에 더 높은 농도로 존재하는 입자성 유기탄소(particulate organic carbon, POC)의 영향으로 판단된다. 즉, Table 4에서 볼 수 있듯이 본 연구에서 사용한 방류수 시료의 TOC 성분은 대부분 용존성 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)로서 POC 성분의 비율이 약 10~27%를 차지한다. 반면, 유입수는 POC 비율이 46~67%로 시료에 따라 2~5배 높았다.³⁾ 따라서 유입수의 높은 POC 성분이 UVP방식의 TOC 측정효율 감소에 주요한 영향을 준 것으로 판단된다. 유사한 예로서, 이 등¹⁴⁾은 강우 시 증가되는 총 유기탄소 중 POC 성분 비율은 약 45~50%를 차지하며, 이로 인해 강우 기간에는 HTC 방식이 UVP보다 높은 TOC 값을 산출함을 보고하였다.

POC 성분에 의한 영향을 보다 명확히 비교하기 위하여 하수 슬러지 입자로 조제한 부유물질 시료를 대상으

로 SS 농도 증가(5.0~50 mg/L)에 따른 TOC 측정값을 비교하였고, 그 결과는 Fig. 3와 Table 5에 제시하였다. 여기서 슬러지 입자는 용존성 유기물 성분(e.g., DOC)을 수회 세척하여 제거하여 사용하였다. 분석결과, SS 농도 5.0 mg/L에서는 두 산화방식이 오차범위 내에서 유사한 TOC 측정값(0.98±0.21 vs. 1.07±0.61)을 보였다. 이는 저 농도 입자 포함 시료(SS < 5.0 mg/L)에서는 두 산화방식에서 동등한 TOC 측정효율을 보임을 입증하며, 앞서 하수 방류수 시료의 산화방식에 따른 비교 결과와도 일치한다. 반면, SS 농도 10 mg/L 이상에서는 HTC 방식이 더 높은 측정값을 나타냈으며, 그 차이는 SS 농도가 증가하면서 크게 나타났다. 즉, HTC 방식은 SS 농도가 증가할수록 TOC 값이 선형적(slope=0.25, r²=0.99)으로 증가한 반면, UVP 방식은 Fig. 3에서 볼 수

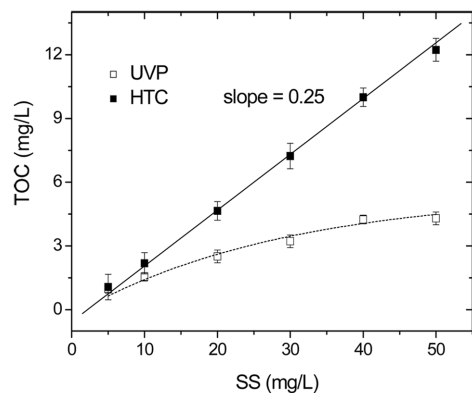


Fig. 3. Comparison of the TOC values with respect to the SS concentration with the sewage sludge particles (UVP versus HTC).

Table 5. TOC recoveries for the suspended sewage sludge particles in water (UVP versus HTC)

SS concentration (mg/L)	UVP			HTC ^a		
	TOC _m (mg/L)	SD (mg/L)	^a Recovery (%)	TOC _m (mg/L)	SD (mg/L)	^a Recovery (%)
5	0.98	0.21	51.6	1.07	0.61	57.9
10	1.55	0.18	40.8	2.19	0.54	57.6
20	2.51	0.30	33.0	4.65	0.44	61.2
30	3.22	0.33	28.2	7.23	0.60	63.4
40	4.25	0.27	28.0	10.0	0.43	65.8
50	4.30	0.31	22.6	12.2	0.54	64.4

^aTOC recovery(%): $(TOC_m/TOC_t) \times 100$, where TOC_t was obtained by multiplying SS concentration (mg/L) with the organic carbon contents (OC, 41.9%) of elemental analysis (EA) for the sewage sludge samples.

있듯이 높은 SS 농도로 갈수록 TOC 값이 낮아지는 비선형성을 보였다. 이는 높은 농도의 부유물질을 포함하는 시료일수록 HTC 방식이 선호됨을 입증하며, 하수 슬러지 입자의 원소분석 (EA) 자료로부터 얻은 TOC 값 ($TOC_t = OC(\%) \times SS(mg/L)$)으로 도출한 TOC 회수율 (%) 비교 결과를 통해서도 확인할 수 있다. 즉, HTC의 TOC 회수율(%)은 SS 농도에 관계없이 평균 $61.5 \pm 3.8\%$ 로 일정한 값을 보인 반면, UVP에서는 $22.6 \sim 51.6\%$ 의 범위(평균 $34.0 \pm 10.5\%$)에서 SS 농도 증가에 따라 회수율이 일정하게 감소하였다(Table 5). HTC 방식에서의 Fig. 3과 같은 SS 농도 vs. TOC (e.g., POC) 선형관계식 도출은 유사 기원의 슬러지 고품입자의 유기물 함량(OC,%) 측정에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 부유물질의 TOC 측정 시 무기물질이 미치는 영향을 조사하기 위해 KHP(5.0 mg/L) 표준용액에 카올린(Kaolin)의 농도(SS=0~500 mg/L)를 증가시키면서 TOC를 측정한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 두 산화방식 모두 TOC 값은 4.8~5.2 mg/L의 범위에서

SS 농도 증가에 관계없이 일정한 값을 나타냈다. 이는 부유물질 중 무기물질(e.g., 탁도) 자체가 TOC 측정에 미치는 영향이 HTC와 UVP에서 미미한 수준임을 의미한다. 따라서 TOC 측정 시 부유물질에 의한 매질 영향은 주로 부유입자 상태의 POC 성분에 의한 것으로서 대부분 POC 성분이 무기물질과 강하게 결합 또는 응결된 상태로 존재함에 따라 촉매 및 산화제와의 반응성이 저하되었기 때문으로 해석된다.²⁴⁾ 따라서 부유물질을 포함하는 시료에서의 POC 회수율 향상을 위해서는 부유물질 입도 저감과 균질화 및 화학적 전 처리(무기물질과의 분리) 등을 통한 부유입자의 영향을 최소화하는 방향에 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 수중 유기물질 농도 정량을 흔히 사용되는 두 가지 TOC 분석방법 (고온연소 및 UV/과황산)을 대상으로 시료 특성을 고려한 분석기기의 활용도 제고를 목적으로 유기물 및 매질 특성에 따른 차이점을 조사하였고, 두 산화방식의 정도관리 지표, 유기물 산화율 및 부유물질의 존재에 따른 영향 등에 대한 유용한 자료를 도출하였다. 본 연구를 통해 수계 주요 NOM 성분인 FA를 포함한 다수 유기물은 UVP와 HTC 모두 높은 회수율(>~95%)을 보이며, 저 농도의 TOC와 부유물질(SS <~6 mg/L)을 포함하는 환경수 시료에서는 UVP 방식이 HTC와 동등하거나 양호한 TOC 측정효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 단단한 방향족 고리 구조 화합물(예, Congo red, Caffeine, Lignin, HA 등) 및 상대적으로 높은 부유물질(SS > 10 mg/L)을 포함하는 경우에는 SS농도가 증가할수록 HTC 방식이 선호됨을 확인하였다. 이러한 부유물질의 영향은 주로 시료에 존재하는 입자성유기탄소(POC) 성분에 기인하며, 향

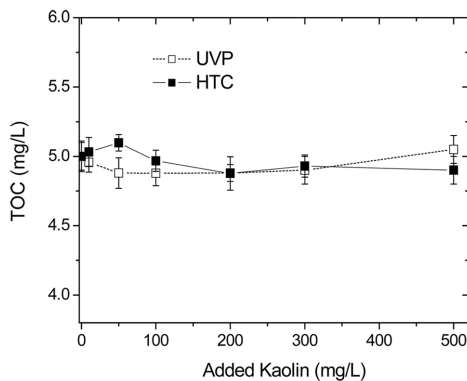


Fig. 4. Effect of the presence of Kaolin on the TOC values of KHP solution (5 mg/L).

후 다양한 기원의 입자시료를 대상으로 한 물리적(입도 저감, 회석) 또는 화학적 전 처리(무기물질과의 분리) 등을 통한 TOC 회수를 제고 방안이 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비 지원에 의해 이루어졌음.

참고문헌

1. B. Wallace, M. Purcell, and J. Furlong, "TOC as a precursor to DBPs: Oxidation technique considerations", **2011**, TOC_AP-005.doc., Teledyne Instrument.
2. E. T. Urbansky, Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters. *J. Environmental Monitoring*, **2001**, 3 102-112.
3. 국립환경과학원, "하수처리시설 방류수 TOC 기준 설정을 위한 조사연구", **2014**.
4. 환경부, <http://www.me.go.kr>, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 (환경부공고 제2015-752호)
5. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, "Standard Methods for examination of water and wastewater", **2012**, 22nd edition, Part 5310, TOC, US.
6. Environmental Protection Agency, "Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water", **2003**. US EPA Method 451.3.
7. M. T. Lee-Alvarez, "Total Organic Carbon Analysis of Particulated Samples, Application note 9.19", **1999**, Tekmar-Dohrmann, US.
8. 이충열, 이용운, 이준홍, 임병진, 권영진, 강범주, 홍영민, "수질자동측정시스템에서 온라인 TOC 자동측정장치의 불확도 산출", *한국하천호수학회지*, **2007**, 40, 193-200.
9. International Organization for Standardization, "Water quality-Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)", **1999**, ISO 8245, Switzerland.
10. European Committee for Standardization, "Water analysis-Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)", **1997**, EN 1484, Belgium.
11. I. Najm, J. Marcinko, J. Oppenheimer, "Evaluating TOC analytical results", *J. AWWA.*, **2000**, 92, 84-92.
12. 환경부, "수질오염공정시험기준(제2015-238호)", **2015**, 총 유기탄소(Total Organic Carbon) ES 04311 1c/2b, 209-226.
13. 이석기, 권영진, 황석만, 김재령, 전기석, "수질자동측정 시스템에서 온라인 TOC 모니터링에 관한 연구", *한국환경분석학회지*, **2006**, 9 235-242.
14. J. Lane, 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**.
15. O. I. Analytical, Effect of particulate matter on total organic carbon (TOC) analysis of environmental water samples, Application note 36800211, **2011**.
16. International Humic Substances Society homepage, <http://www.humicsubstances.org/>
17. 김소희, 박후원, 정현미, 정동환, 허진, 신현상, "부유물질 포함 시료의 총 유기탄소(TOC) 분석을 위한 시료 전 처리 방법에 대한 연구", *한국환경분석학회지*, **2016**, 19, 90-98.
18. 변주대, 김태동, 이석기, 김현욱, 김재령, "총 유기탄소 분석의 산화방법 비교", *한국환경분석학회지*, **2009**, 12, 172-176.
19. 국립환경과학원, "담수중의 총유기탄소 분석법 연구", **2005**.
20. 최익원, 김재훈, 임종권, 박태진, 김세영, 손대회, 허인에, 류덕희, 유순주, "난분해성 유기물 관리를 위한 산업폐수 TOC 기준 적용방안 연구", *한국물환경학회지*, **2015**, 31, 29-34.
21. 정현재, 이보미, 이근현, 신현상, 허진, "다양한 환경요인과 난분해성 유기물에 따른 고온산화 및 UV산화방식 총 유기탄소 산화율 변화", *한국물환경학회지*, **2016**, 32, 98-107.
22. L. A. Kaplan, "Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters", *Limnology and Oceanography*, **1992**, 37, 1119-1125.
23. G. Visco, L. Campanella and V. Nobili, "Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements", *Microchemical Journal*, **2005**, 79, 185-191.