

## 부유물질 포함 물시료의 총 유기탄소(TOC) 분석절차 개선에 대한 연구

박다소미<sup>1</sup> · 이한샘<sup>2</sup> · 이동석<sup>3</sup> · 신현상<sup>1,†</sup>

서울과학기술대학교 환경공학과, <sup>2</sup>서울과학기술대학교 에너지환경공학과,  
<sup>3</sup>강원대학교 환경공학과

### Improvement in the Analytical Procedure for Total Organic Carbon Measurements in Particle-Containing Water Samples

Da-So-Mi Park<sup>1</sup>, Han-Saem Lee<sup>2</sup>, Dong-Seok Rhee<sup>3</sup>, and Hyun-Sang Shin<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, 01811, Korea  
<sup>2</sup>Department of Environmental Energy Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul, 01811, Korea  
<sup>3</sup>Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Korea

Received March 29, 2019/Revised May 10, 2019/Accepted May 15, 2019

In this study, we investigated analytical procedures for obtaining accurate and reliable total organic carbon (TOC) measurements in particle-containing water samples. Most TOC values obtained at several laboratories for cellulose particle-containing samples (20~100  $\mu\text{m}$ , 10~100 mg-C/L) did not meet the quality control criteria (i.e., 80%). Therefore, in this study, the influence of suspended particles (particle size, and concentration) on TOC analytical procedures (sample injection, purging time, washing, dilution etc.) and TOC measurements (accuracy and precision) was evaluated specifically for cellulose particle-containing water samples, and various other environmental samples (soil, road sediment, sewage sludge). Results of the washing experiment showed that about twice the washing volume was required, compared with that required in conventional TOC analysis for dissolved samples, for the removal of residual particles in the apparatus after the measurement. Also, a normal injection method was preferred for sample injection and an appropriate sample preparation method (without dilution) and proper concentration ranges (10~100 mg-C/L) are suggested based on the results of our study.

**Key words:** TOC, Suspended Solid, QA/QC, Analysis Method, cellulose

## 1. 서 론

총 유기탄소(total organic carbon, TOC)는 용존(dissolved)성 및 입자(particulate) 상태의 유기 탄소 총량을 반영할 수 있는 수중의 유기물 함량 지표이다<sup>1)</sup>. 환경부는 수계 내 난분해성 유기물의 증가 및 수질오염 총량제 도입과 관련하여 2013년에는 공공수역 유기오염물질 관리지표항목, 2016년에는 수질 및 수생태계 생활환경 기준 중 목표기준 평가항목에 TOC를 추가하면서 수질 관리를 위한 TOC 적용범위를 확대해 나가고 있다<sup>2,3)</sup>. TOC는 높은 산화율 뿐만 아니라 기기분석

을 통한 짧은 분석시간, 적은 시료사용량, 측정값의 높은 정확성 및 재현성 등의 이점을 가지고 있기 때문에 하천 수질의 실시간 관리를 위한 수질 자동 측정장치에도 활용되고 있으며<sup>4)</sup>, 2022년 이후부터는 하수 및 다량의 부유물질(suspended solids, SS)을 함유할 수 있는 산업 폐수에도 TOC가 관리지표항목으로써 확대 적용될 예정이다<sup>3)</sup>.

부유물질은 시료의 기원 및 성상에 따라 다량의 입자성 유기탄소(particulate organic carbon, POC)를 포함하며<sup>5)</sup>, POC를 다량 함유한 시료는 산화를 저하와 분석과정에서의 시료 손실 또는 도관 내 잔류 등으로

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

인해 TOC 측정값의 정확도와 정밀도를 저하시킬 수 있다<sup>5,6)</sup>. 이 등은 TOC 자동측정장치를 대상으로 한 불확도 평가를 통해 여러 요소 중 고형물질에 의한 불확도 유발이 가장 크다고 보고하였으며<sup>7)</sup>, EPA의 Method 415.3에서는 부유물질 포함 시료의 TOC 분석을 위해서는 적절한 분석 장비 또는 전처리가 필요하다고 언급한 바 있다<sup>8)</sup>. 이로 인해, 현 수질오염공정시험기준(2017.1.11. 개정)에서 부유물질 포함 시료의 TOC는 초음파 등의 시료 균질화 이후 300  $\mu\text{m}$  이하로 체거름하여 측정하도록 고시하고 있다<sup>9)</sup>. 또한, 부유물질 포함시료는 셀룰로오스 입자(cellulose,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , 20~100  $\mu\text{m}$ )로 제조한 표준용액(100 mg-C/L)을 사용하여 정도관리를 수행하고 정확도는 80~120%, 상대표준편차(RSD, relative standard deviation)는 20% 이내를 만족하도록 설정하고 있다<sup>9)</sup>. 한편, ISO(International Organization for Standardization)에서는 셀룰로오스 부유시료(10 mg-C/L)에 대하여 반복측정에 따른 재현성 10% 이내 유지를 정도관리 목표로 제시하고 있으며, 이를 만족하지 못하는 경우 용존성 유기 탄소(dissolved organic carbon, DOC)만을 측정하도록 제안하고 있다<sup>10)</sup>. 하지만, 부유물질 포함시료에 대한 별도의 정도관리법이 있음에도 불구하고, 현 수질오염공정시험기준에 따른 부유물질 포함시료의 TOC 분석은 측정값의 신뢰도 및 재현성 등이 떨어진다는 문제가 지속적으로 제기되고 있다<sup>3-6)</sup>. 김 등의 보고에 의하면 보다 신뢰성 있는 TOC 자료 확보를 위해서는 부유물질 포함시료의 성상을 고려한 시료 균질화<sup>5)</sup> 또는 분석방법<sup>6)</sup>의 선택이 중요하며 이를 위한 구체적인 분석절차의 개선이 필요함을 강조하였다.

TOC 분석기는 일반적으로 시료채취부-시료주입부-산화부-검출부로 이루어져 있으며 부유물질 시료의 분석을 위해서는 지속적인 교반을 통한 균질화를 강조하고 있다. 그러나, 교반에도 불구하고 부유물질은 TOC 장비 내에서 시료주입 및 퍼징(purging)과정을 포함한 분석과정 중 도관(delivery tube)이나 주입 장치 내부에서의 침강으로 인해 시료의 일부가 손실되거나 잔류하기 쉬워 TOC 측정의 불확도 요소로 작용할 수 있다<sup>7,8)</sup>. 특히, 무기탄소 제거를 위한 퍼징 과정에서 시료의 체류시간이 길어질 경우 산화부로 주입되어야 할 입자성 물질이 손실되어 TOC 값이 저평가될 수 있다<sup>5,8)</sup>. 그러나, 기존의 TOC 관련 연구는 대부분 난분해성 유기물의 산화율 제고 또는 부유물질의 균질화 방법에 초점을 두었으며<sup>4,6,11-13)</sup>, 부유물질 포함 시료에 대한 정도관리, 시료 주입, 세척과정 등을 포함하는 분석절차 상

의 개선에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다<sup>14-17)</sup>.

본 연구에서는 셀룰로오스 입자 및 다양한 성상의 환경시료를 대상으로 분석과정(희석, 세척, 시료 주입방식, 퍼징 시간 등) 중에서의 부유입자가 TOC 측정값(정확도와 정밀도)에 미치는 영향을 평가하였다. 특히, 정도관리 표준입자 시료인 셀룰로오스를 대상으로 농도, 입도 등에 따른 정도관리 개선방안을 검토하였으며, TOC 기종에 따른 영향을 보고자 제조사가 서로 다른 고온연소산화방식의 기기를 사용하여 비교하였다. 본 연구의 주요 목적은 향후 다양한 성상의 부유입자를 포함하는 하·폐수 시료에의 TOC 항목의 확대적용에 따른 TOC 측정값의 신뢰성을 제고할 수 있는 부유물질 포함시료에 대한 정도관리와 분석절차 상의 개선안을 제시함에 있다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 표준시료 및 환경시료

총 유기탄소 표준물질로는 수질오염공정시험기준에 지정되어있는 프탈산수소칼륨 (potassium hydrogen phthalate,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ , KHP, ACROS Co.)과 부유물질 정도관리 표준시료인 백색분말의 셀룰로오스 (cellulose,  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ , 20~100  $\mu\text{m}$ , Dae-Jung Co.)를 구입하여 사용하였다. 기원별 환경시료에는 하수처리장, 산림, 도로 등에서 얻은 하수슬러지 (sewage sludge, SW), 토양 (Soil) 및 도로 퇴적물 (Road Sediment, RD)을 사용하였다. 하수슬러지는 경기도 소재 하수처리장에서 채취하였으며, 토양과 도로 퇴적물은 중랑천 인근 차량 이동이 많은 8차선 대로변에서 채취하였다. 채취한 시료는 불순물을 제거한 후, 동결 건조시켜 분말화 하였다. 입자시료의 탄소함량 (%)과 밀도 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )는 각각 원소분석기 (vario MACRO Cube, Elementar Ltd. Germany)와 밀도계 (Accupyc II 1340, Micromeritics Co., USA)를 사용하여 측정하였으며, 각 시료의 탄소함량은 SW 41.94%, Soil 1.62%, 및 RD 4.21% 이었으며 밀도는 SW 1.55  $\text{g}/\text{cm}^3$ , Soil 2.65  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 및 RD 2.56  $\text{g}/\text{cm}^3$  이었다.

### 2.2. 시료 제조 및 전처리

부유물질 정도관리를 위한 TOC 표준용액은 수질오염공정시험기준에 고시된 바와 같이 20~100  $\mu\text{m}$  입도의 셀룰로오스를 이용하여 1,000 mg-C/L의 모 용액을 제조한 후 이를 희석하여 사용하였다. 표준용액의 희석

영향 및 환경시료 평가 실험에서는 셀룰로오스 100 mg-C/L, SW 50 mg/L, Soil 1,000 mg/L, 및 RD 500 mg/L를 회석과정 없이 직접 제조하여 사용하였다. 시료 제조 과정에서 batch 간 부유물질 차이가 발생하는지 확인하기 위해 표준시료와 환경시료를 대상으로 SS 재현성 평가를 별도로 선행하였으며, 3개 batch를 제조하여 batch별 SS를 측정하여 정확도(%)와 RSD(%)를 계산하였다. 시료에 따른 SS의 정확도는 셀룰로오스 98.6%, SW 103.3%, Soil 100.1%, RD 100.9%, RSD는 셀룰로오스 0.96%, SW 1.56%, Soil 0.12%, RD 0.85 %으로 batch 제조 과정에서의 SS 차이가 적음을 확인하였다.

환경시료는 TOC 공정시험기준에 제시된 시료 전처리 방법에 준하여 측정에 앞서 초음파 파쇄와 체거름 등의 시료 균질화(homogenization)과정을 거쳤다<sup>5,18)</sup>. 초음파 처리는 probe-형태의 초음파 파쇄기(ultrasoniccrusher, JY92-IIN, 25 kHz, China)를 사용하였고, 200 mL 시료를 100% 세기에서 조사주기 100s/5s (On/Off)로 하여 10분 동안 수행하였다. 파쇄 처리된 시료는 입경 200 µm 로 체거름(Testing sieve, Cheonggye Co.)하여 사용하였다.

**2.3. 분석장비**

TOC 분석장비 (TOC Analyzer)는 부유물질 분석에 적절한 것으로 알려진 고온연소산화방식 (high temperature combustion oxidation, HTC)의 분석기기를 사용하였다.

한편, TOC 분석장비의 기종에 따라 세척, 시료주입 방식 등의 세부적인 분석조건이 다를 수 고려하여 국내에서 널리 사용되는 두 기종을 사용하였다. 두 TOC 분석장비 (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>)는 공통적으로 부유물질 균질화를 위하여 자동 채취부에 자석 교반 기능이 있으나 A<sub>1</sub>와 A<sub>2</sub> 장비에서의 파장은 각각 시료 주입 전(즉, 실린지 내부), 채취 전(즉, 시료 vial 내부)으로 다소 차이가 있었다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. TOC 정도관리**

Table 1는 셀룰로오스 표준입자(입도 20~100 µm)를 사용하여 조제한 동일배치의 시료(TOC, 2~100 mg-C/L)를 외부 실험실에 의뢰하여 분석한 결과이다. TOC 측정값의 정확도(%)는 실험실에 따라 매우 큰 편차를 보였으며, 대부분 TOC 수질오염 공정시험기준 (ES4350.1)에서 요구하는 부유물질 포함 시료의 정도 관리기준(80% 이상)에는 이르지 못하는 것으로 나타났다(Lab<sub>1</sub>, 기기 A<sub>2</sub> 결과 제외). 한편, 동일 제조사의 TOC기종(A<sub>1</sub>)을 적용한 측정값 비교에서도 실험실에 따른 TOC 회수율은 40.7~73.4 %로 큰 편차를 보였다. 특히, Lab<sub>3</sub>에서는 Lab<sub>1</sub>에서와 동일하게 공정시험기준에서 제시한 분석방법을 준수하였음에도 불구하고 표준용액(셀룰로오스 100 mg-C/L)에 대한 정확도가 22.6 %로 매우 낮게 나타났다. 동일 실험실(Lab<sub>1</sub>) 내에서도

**Table 1.** TOC accuracy (%) of the cellulose suspension samples measured in different laboratories.

Laboratory	Instrument <sup>s</sup>	Oxidation method	Measurement method	Stirring	TOC accuracy (%)				
					2	5	10	50	100
L <sub>1</sub> <sup>a</sup>	A <sub>1</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	O	86.1 ± 12.7	83.1 ± 11.6	73.4 ± 3.0	78.9 ± 4.5	69.4 ± 1.1
	A <sub>2</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	O	64.3 ± 18.0	99.0 ± 1.9	88.7 ± 2.0	88.5 ± 1.3	83.4 ± 2.9
	A <sub>3</sub>	UVP <sup>e</sup>	NPOC <sup>f</sup>	O	10.5	2.4	0.3	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>
L <sub>2</sub> <sup>b</sup>	A <sub>1</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	O	79.0	62.6	62.8	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>
L <sub>3</sub> <sup>b</sup>	A <sub>1</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	O	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	40.7	- <sup>g</sup>	22.6
L <sub>4</sub> <sup>b</sup>	A <sub>4</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	O	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	15.2	35.3	- <sup>g</sup>
L <sub>5</sub> <sup>b</sup>	A <sub>1</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	X	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	6.4	6.9	- <sup>g</sup>
L <sub>6</sub> <sup>b</sup>	A <sub>5</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	X	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>	14.3	4.2	- <sup>g</sup>
L <sub>7</sub> <sup>b</sup>	A <sub>1</sub>	HTC <sup>d</sup>	NPOC <sup>f</sup>	X	3.5	2.2	1.4	- <sup>g</sup>	- <sup>g</sup>

<sup>a</sup>this laboratory

<sup>b</sup>the laboratories of other institutes

<sup>c</sup>TOC analyzers of different brands and models

<sup>d</sup>high temperature combustion oxidation method

<sup>e</sup>UV-persulfate wet oxidation method

<sup>f</sup>non-purgeable organic carbon measurement

<sup>g</sup>not measured

동일 기종의 분석기기를 사용함에도 불구하고 시료 농도에 따라 최대 17~35%의 TOC 측정값 차이를 보였다. 이러한 결과는 부유물질 시료의 정도 관리 표준시료인 셀룰로오스 부유시료의 분석과정에서 서로 다른 실험실뿐 만 아니라 동일 실험실 내에서도 다양한 편차가 발생할 수 있음을 의미한다. 유사한 예로서, Aiken 등은 실험실 간 TOC 측정값 차이는 시료 분석 방법(과정) 또는 시료 전 처리가 주요 원인을 보고한 바 있다<sup>1)</sup>. 따라서 부유물질 포함 시료에 대한 신뢰성 있는 측정값 도출을 위해서는 분석방법과 시료취급에 대한 보다 세밀한 지침의 공유가 필요할 것으로 판단된다. 한편, 동일실험실(Lab<sub>1</sub>)에서의 분석기종에 따라 서로 A<sub>2</sub>의 경우 농도에 따른 평균 회수율이 89.7±6.56%로 A<sub>1</sub>(78.3±4.40%)에 비교해 높게 나타나, 분석기기의 종류에 따라 서로 영향이 있음을 알 수 있었다.

### 3.2. 시료 주입 및 기기 세척 조건에 따른 영향 평가

정확한 정도관리 평가를 위하여 부유물질 포함시료의 TOC 분석에 영향을 줄 수 있는 분석기기의 주입 방식 및 세척 조건에 대한 영향을 평가하였다. 시료 주입은 기종에 따라 흔히 multiple injection 또는 normal injection 방식을 사용하며, 일반적으로 3회 반복 측정하여 얻은 TOC 측정값을 사용한다. Multiple injection 방식( $I_M$ )은 시료를 실린지에 다량 유입한 후 시료를 실린지에서 연소관까지 분할 반복 주입하여 측정한다. 따라서  $I_M$  방식에서 시료는 검출시간의 3배(즉, 3회 반복 측정)에 해당하는 시간 동안 실린지에 머무른다. 반면, normal injection 방식( $I_N$ )은  $I_M$ 과 달리 시료를 실린지를 거쳐 연소관까지 유입시키는 과정을 3회 반복하여 측정한다. Fig. 1은 시료 주입 방식 및 퍼징 시간 등이

TOC 측정값에 미치는 영향을 A<sub>1</sub> 기기를 대상으로 평가한 결과이다. 분석 결과, 용존성 물질인 KHP 표준용액의 경우 측정값의 범위가 98.3~100.5 mg-C/L로 나타나 시료 주입방식에 따른 TOC 값의 정확도(%)에 차이가 없었다. 반면, 셀룰로오스 부유 시료는 초기 측정 시 80% 이상의 정확도(%)를 나타내어 기준을 만족하였지만  $I_M$  방식에서는 동일 시료의 2번째 반복 측정 시 정확도(%)가 급격히 감소하였다. 이는 실린지에 체류하는 시간이 긴  $I_M$  방식에서는 침강속도가 큰 부유입자의 손실이 더 크게 나타났기 때문이다. 한편, 실린지 내에서 퍼징을 하는 A<sub>1</sub> 기기는  $I_N$  방식에서 퍼징 시간을 기본 설정(default) 값(즉, 90 sec,  $I_{N-1}$ )으로 유지한 경우 2~3번째 측정에서  $I_M$  방식보다 향상된 정확도를 보였지만 여전히 기준치 보다 낮은 정확도를 나타내었다. 이는 퍼징로 인해 부유물질이 실린지 내부에서 일정시간 부유하지만, 퍼징 이후 연소관으로 유입되기 전까지 실린지 내부에서 다시 침전되기 때문이다. 퍼징 시간을 연소관에서의 산화시간(150sec)과 일치시켰을 때( $I_{N-2}$ ), TOC의 정확도(%)가 약 80%로 양호한 값을 나타내었다. 이로부터 부유물질을 포함하는 시료의 TOC 분석 시에는 normal injection 방식이 선호되며, 실린지에서의 퍼징 시간을 연소관에서의 분석시간과 동일하게 조정하는 것이 적절함을 알 수 있었다.

고농도의 입자상 유기물질은 측정과정에서 도관 또는 실린지 등에 잔류하기 쉬우며, 잔류 입자를 충분히 세척하여 제거하지 않을 경우 측정값에 영향을 줄 수 있다. Fig. 2(a)과 Fig. 2(b)은 세척 영향을 확인하기 위하여 셀룰로오스 시료(100 mg-C/L)를 대상으로 TOC 측정 후 세척액(정제수)의 부피 증가에 따른 잔류 유기탄소 농도 변화와 세척액의 종류에 따른 정밀도 변화를 측정한 결과이다. TOC는 기기 A<sub>1</sub>를 사용하여 분석하였으며 입자 크기에 의한 잔류 영향을 비교하기 위해 30 μm 이하의 셀룰로오스 부유시료(100 mg-C/L)에 대해서도 세척영향을 평가하였다. 비교를 위해 KHP 표준용액(100 mg-C/L)을 대조군으로 사용하였다. 그 결과, 용존성의 KHP 시료는 기본 설정된(default) 세척액 부피(시료 주입 부피의 80배, 4 mL)의 1/2을 흘려 준 후 잔류 TOC 농도가 검출한계 이하(<0.3 mg-C/L)로 낮아졌다. 반면 셀룰로오스 시료에서는 동일 세척량 조건(즉, 2 mL 세척)에서 입자가 기기에 잔류하는 것으로 나타났으며 잔류 영향은 입도가 큰 시료(20~100 μm)에서 더 높았다. 특히, 입도 20~100 μm의 셀룰로오스 시료는 시료 주입 부피의 80배(즉, 4 mL)를 흘려준 이후

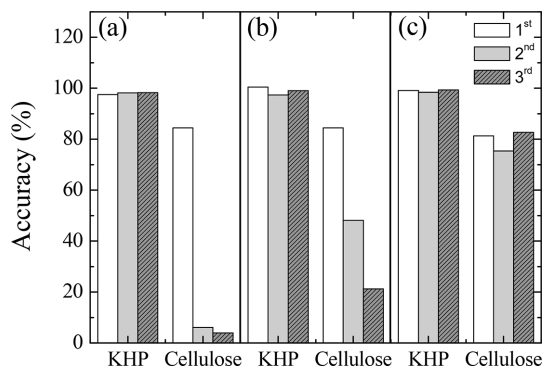


Fig. 1. Changes in accuracy (%) of the repeated TOC measurements depending on the injection method: (a)  $I_M$ , (b)  $I_{N-1}$ , (c)  $I_{N-2}$ .

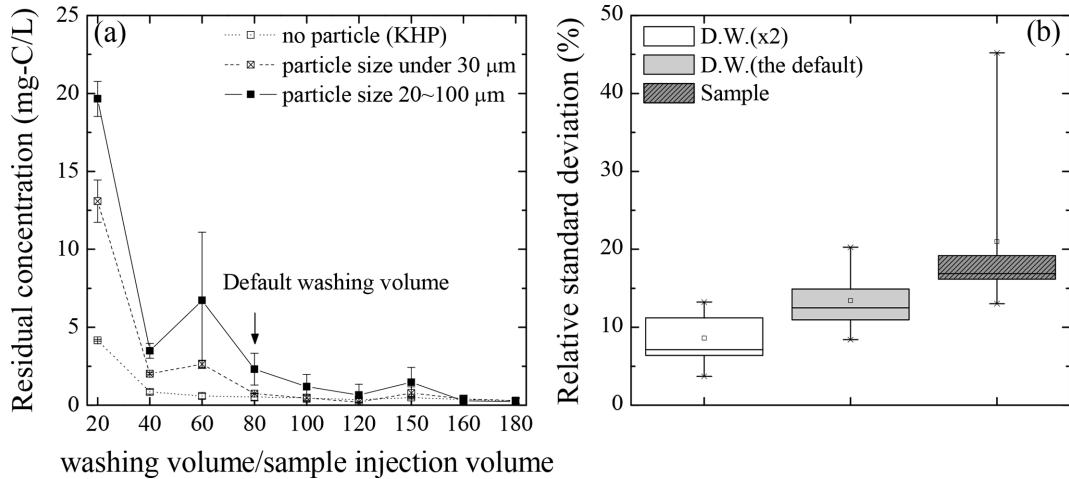


Fig. 2. Residual TOC concentrations after measurement (cellulose, 100 mg-C/L) with respect to (a) washing volume and (b) RSD (%) values, depending on the washing solution.

에도 약 2.31 mg-C/L의 높은 잔류 TOC 농도를 나타냈으며 시료주입량(mL)의 160배 이상의 세척 부피에서 잔류 영향이 없는 것으로 나타났다. 이는 부유물질 포함 시료의 경우 잔류 입자의 제거를 위해 더 많은 세척부피가 필요함을 제시한다. 한편, 세척액으로 부유물질이 포함된 시료 자체를 사용할 경우 정제수를 사용하였을 때보다 반복 측정에 따른 정밀도가 더 낮아지는 것으로 나타났다(Fig. 2(b)). 20~100 μm의 셀룰로오스 용액(100 mg-C/L)을 10회 분석한 결과, 기본으로 설정된 양으로 세척해주었을 때에는 약 10~20%의 RSD 범위를 나타냈지만 기본 값보다 2배의 정제수로 세척해주었을 때는 약 4~12%의 RSD 범위를 나타내어 정밀도가 개선됨을 확인하였다. 반면 시료를 이용하여 도관을 세척하였을 경우에는 RSD가 약 13~45%로 나타나 세척에 따른 잔류 물질의 제거보다 부유물질이 세척과정 중에 도관에 잔류하여 더 낮은 정밀도를 유발하였다. 따라서 고농도 부유물질 포함 시료를 분석하는 경우, 정제수를 세척액으로 사용해야 하며 잔류 입자에 의한 영향이 부유물질의 농도에 따라 달라질 수 있음을 고려하여 예비 실험을 통해 적정 세척부피를 선정하는 것이 바람직하다.

### 3.3. 셀룰로오스의 입도, 희석 및 농도 영향 평가

부유물질의 입도가 TOC 측정값에 미치는 영향을 파악하기 위하여 입도 20~100 μm의 셀룰로오스 시료와 체거름하여 분리한 <30 μm의 시료를 대상으로 반복 측정에 따른 입도 영향을 조사하였다. Fig. 3에서 볼 수

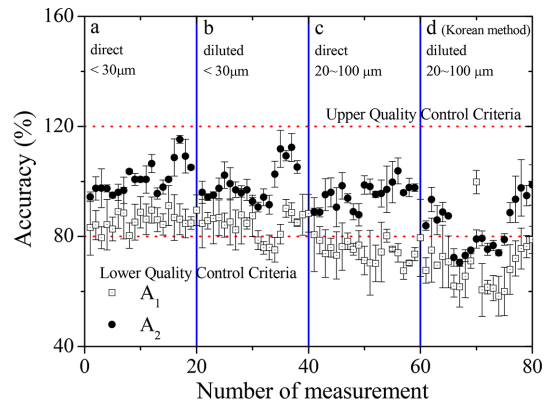


Fig. 3. A control chart for accuracy (%) of the standard solution (cellulose, 100 mg-C/L) with different particle sizes and sample preparations.

있듯이 TOC 분석기기의 기종(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>)에 관계 없이 낮은 입도에서 정확도(%)와 정밀도(%)가 모두 높게 나타났다. 현 공정시험법에서의 정밀관리(즉, 20~100 μm 입도시료 희석 사용, Fig. 3(d))를 적용한 경우, A<sub>1</sub>과 A<sub>2</sub>에서의 정확도 평균값은 각각 69.4%, 83.4%이었지만 낮은 입도(<30 μm)에서는 둘 다 정확도가 약 15%이상 증가하는 것으로 나타났다. RSD 값도 10% 이상에서 평균 5~6% 수준으로 감소하여 정밀도가 향상됨을 확인하였다. 이는 부유입자의 입도가 작을수록 시료 전달(delivery)과정에서의 시료 손실이 감소하고 시료의 균질성이 증가하기 때문이다. 유사한 예로서 김 등은 TOC 분석에 앞서 초음파 등의 시료 전처리 과정을 거

칠 경우 입자상 물질의 입도 저감으로 시료의 균질성이 증가하여 측정값의 정밀도가 증가함을 확인하였다<sup>13)</sup>.

시료 내 부유입자의 비 균질성은 회석과정에서도 오차를 유발할 수 있다. Fig 3(a)와 (c)는 현 TOC 수질 오염공정시험기준에 따라 1,000 mg-C/L 셀룰로오스 표준용액을 10배 희석하여 제조한 100 mg-C/L 시료를 사용한 결과이며, Fig.(b)와 (d)는 회석과정 없이 직접 무게를 달아 제조한 100 mg-C/L 셀룰로오스 시료의 TOC 측정값을 비교한 결과이다. 비교 결과, 입도 20~100  $\mu\text{m}$  시료에서는 회석 단계 없이 직접 제조했을 경우 기중에 관계없이 TOC 측정값의 정확도는 약 5~10%, 정밀도(%)는 1.5~2배 정도 증가하였다. 이는 지속적인 교반에도 불구하고 부유물질을 포함하는 시료에서는 회석을 위한 시료 채취과정에서 비중이 큰 입도물질이 빠르게 침강되면서 손실될 수 있으며, 이러한 영향은 입도의 비균질성이 클수록 더 커질 수 있음을 제시한다. 따라서 현 수질오염공정시험기준에 제시된 셀룰로오스 표준용액의 제조는 회석 없이 100 mg-C/L를 직접 제조하여 사용하도록 개선하는 것이 바람직하며, 고 농도 부유물질 포함시료 분석 시 회석 영향을 최소화하기 위해서는 초음파 파쇄 등을 통한 시료 균질화가 중요함을 알 수 있다. 이러한 결과는 입도 <30  $\mu\text{m}$  시료의 경우 입도 20~100  $\mu\text{m}$  시료에서와는 달리 회석 여부에 따른 정확도와 정밀도의 차이가 상대적으로 적게 나타난 것으로부터도 확인할 수 있다(see Fig. 3(a),(b)).

Fig. 4는 셀룰로오스 농도 별 부유시료(2~100 mg-C/L)를 대상으로 부유물질의 농도가 TOC 측정값에 미치는 영향을 평가한 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 정확도는 70~99% 범위에서 농도에 관계없이 일정한 값

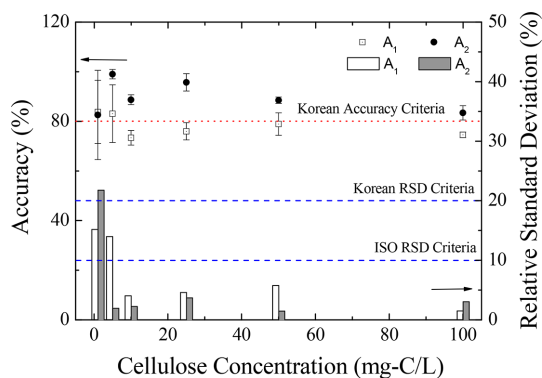


Fig. 4. Effect of cellulose concentration on the accuracy (%) and RSD (%) of the TOC measurements.

을 보였으나 정밀도는 10 mg-C/L이하의 저 농도 영역에서 급격히 낮아졌다. 이러한 경향은 분석기기의 기종(A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>)에 관계없이 유사하게 나타났다. 즉, 셀룰로오스 농도 10~100 mg-C/L범위에서는 <5%의 양호한 정밀도를 보였으나 2~5 mg-C/L에서는 10~25%로 측정값의 정밀도가 크게 낮아졌다. 이는 부유물질 포함 시료의 TOC 분석 시 저농도 구간에서는 측정값의 정밀도가 크게 낮아질 수 있음을 입증한다. 유사한 예로서 김등<sup>5)</sup>은 농도별 하수슬러지 포함 부유시료를 대상으로 TOC 회수율을 측정된 결과, SS <10 mg/L 이하의 저농도에서는 고온연소산화 방식을 사용한 TOC 측정값의 재현성이 급격히 낮아짐을 밝힌 바 있다. 국내 TOC 수질오염공정시험기준에서는 부유물질 포함 시료의 정도관리를 위한 표준용액(셀룰로오스)의 농도를 100 mg-C/L로 규정하고 있다<sup>9)</sup>. 그러나, 대부분의 분석 현장과 실험실에서는 산화부에서의 과도한 재(ash) 쌓임으로 인한 기기부하와 바탕신호의 증가 등의 이유로 이보다 낮은 농도 범위로 검정곡선을 작성하여 분석하고 있다<sup>19,20)</sup>. 수질오염공정시험기준에서도 검량선 농도 범위를 0~20 mg-C/L로 제안하고 있으며<sup>9)</sup>, 김등은 하수처리장 유입수를 대상으로 한 TOC측정에 있어 적정 농도범위를 10~30 mg-C/L로 제안한 바 있다<sup>6)</sup>. 이러한 관점에서 TOC 정도 관리를 위한 셀룰로오스 표준용액의 농도는 현 시험기준에서의 100 mg-C/L로 고정하기 보다는 10~100 mg/L 농도 범위에서 현장 시료 또는 기기 특성에 따라 적절한 범위를 선택하여 사용할 수 있도록 조정하는 것이 바람직할 수 있다.

#### 3.4. 다양한 성상의 환경시료에 대한 세척영향 비교

앞선 셀룰로오스 표준시료를 사용하여 검토한 결과를 토대로 하수슬러지(SW), 토양(Soil), 도로 퇴적물(RD)의 환경시료를 대상으로 세척과 시료 균질화가 TOC 측정값에 미치는 영향을 조사하였다. Fig. 5는 정제수 세척 부피에 따른 측정값의 정밀도를 평가한 결과이다. 실험은 배치에 따른 차이를 배제하기 위하여 동일 배치의 환경시료를 대상으로 10회 연속하여 측정하였다, 실험 결과 전반적으로 높은 세척량에서 측정값의 정밀도가 향상되는 것으로 나타났다. 특히, 세척액의 부피를 시료 주입량의 160배(8 ml)로 설정한 조건에서는 모든 시료의 RSD 평균이 정도 관리 목표인 20% 이하를 만족하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 측정 후 잔류하는 시료 입자가 완전히 세척되지 못하고 기기 내에 잔류하면서 이후 측정값에 영향을 주고 있는

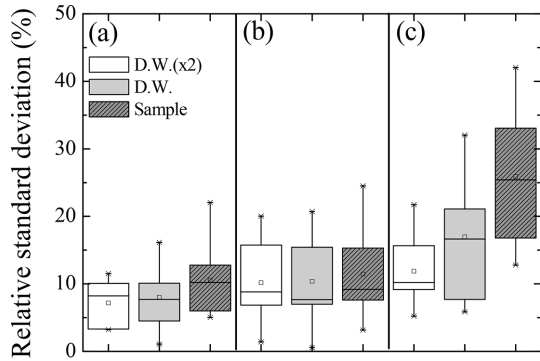


Fig. 5. RSD (%) of the TOC measurements for environmental samples ((a) soil, (b) RD, (c) SW) according to the washing condition.

을 입증하며, 입자상 물질을 포함하는 환경시료의 분석에 있어서는 세척 부피의 조정이 필요함을 알 수 있다. 한편, 이러한 세척 효과는 상대적으로 유기물 함량이 높은 SW에서 보다 뚜렷하게 나타났으며, Soil, RD 등과 같이 무기물 함량이 높은 시료에서는 초음파 전처리에 따른 부유물질의 입도 저감과 시료 균질화 효과로 인해 세척의 영향은 상대적으로 적은 것으로 나타났다.

### 3.5. 총 유기탄소의 분석절차 개선(안) 제안

이상의 연구를 토대로 도출한 부유물질 포함 시료의 TOC 정도관리와 분석방법 개선 방안을 Table 2에 제시하였다. 부유물질 포함시료를 분석하는 경우 측정 후 기기 내에 잔류하는 입자는 정제수를 이용해 충분히 세척하여 제거하고, 적정 세척액의 부피는 용존성 시료 분석에서 보다 약 2배 (또는 시료 주입량의 160배) 이

상이 필요하다. 특히, 반복 측정을 위한 시료 주입방식은 별도의 교반 또는 퍼징기능이 없는 실린지에서의 체류시간을 최소화할 수 있는 normal injection 방식이 적합하다. 즉, 시료주입은 시료 채취부-실린지-연소관 순으로 반복되도록 설정해야 하며 실린지 내부에서 퍼징을 할 경우 퍼징 시간을 연소관과 검출기에서의 시료 측정시간과 일치시켜 시료가 실린지 내에 체류하는 동안 지속적인 균질화가 이루어지도록 하는 것이 필요하다. 이상의 시료주입방식과 세척 조건 등은 기존 공정 시험기준에는 명시되지 않은 사항이나, 부유물질 포함 시료에 대한 TOC 측정값의 정확도와 정밀도 제고 개선을 위해서는 보완이 필요하다. 한편, 부유물질 표준용액의 제조는 희석과정에서 발생할 수 있는 입자손실을 고려하여 기존의 셀룰로오스 원액(1,000 mg-C/L)을 희석하여 제조하는 방법에서 표준시료의 무게를 달아 직접 제조(예, 100 mg-C/L)을 하는 방법이 적절하다. 유사한 예로서, 최근 고시된 ISO 신규 표준(ISO/FDIS 20236)에서도 이러한 부유입자 표준용액의 직접제조 방식을 제안하고 있다<sup>10)</sup>. 부유물질 정도관리 표준물질인 셀룰로오스의 농도(100 mg-C/L)는 측정값의 정밀도를 일정 수준(즉, RSD <10%)으로 보장하면서 분석현장에서 일반적으로 적용하는 검량범위인 10~100 mg-C/L 구간에서 사용 가능할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구는 총 유기탄소 (TOC) 분석에서 시료 주입과 세척 과정 등의 분석절차를 평가하였고, 부유물질 정도관리 물질인 셀룰로오스와 기원별 환경시료를 대

Table 2. Summary of the proposed standard procedure for TOC analysis of particle-containing samples.

	Korean standard method (ES 04311.1c)	Method proposed in this study
Cellulose concentration (mg-C/L)	Fixed to 100 mg-C/L	Can be used within the range of 10~100 mg-C/L
Sample preparation	Prepare by diluting 1,000 mg-C/L stock solution into 100 mg-C/L with distilled water	Directly prepare 100 mg-C/L cellulose-particle containing samples without dilution
Washing volume (ml)	No guidance	After each measurement, wash thoroughly with deionized water using more than 160 times the sample volume injected
Sample injection	No guidance	Use normal injection ( $I_N$ ) mode
Purging (or stirring)	If an auto-sampler is used, samples shall be stirred during analysis	The purging (or stirring) time in the sample injection tube is matched with the measurement time in the combustion tube.

상으로 부유물질이 TOC 측정값에 미치는 영향을 평가하여 현 정도관리법의 개선을 위한 유용한 기초자료를 확보하였다. 본 실험실을 포함하여 외부 측정기관에 셀룰로오스 표준입자(20~100  $\mu\text{m}$ , 100 mg-C/L) 부유시료를 임의로 배분하여 측정한 TOC 정확도는 대부분 정도 관리 목표인 80% 이상에 이르지 못하였으며, 본 실험실에서의 셀룰로오스 부유 시료를 대상으로 얻은 정도 관리 control chart 분석 결과에서도 목표기준(80%) 이하가 빈번하게 나타나 부유물질 포함시료의 분석에 대한 보다 정교한 개선이 필요함을 알 수 있었다. 셀룰로오스 및 다양한 성상의 환경시료(토양, 도로침전물, 하수슬러지 등)를 대상으로 한 세척 영향 평가를 통해 측정 후 기기 내에 잔류하는 입자의 제거를 위해서는 기존 용존성 시료 분석절차에서 보다 약 2배 이상의 충분한 세척이 필요하며 부유입자 포함 시료의 주입방식과 퍼징(또는 교반) 시간 설정에 대한 개선안을 도출하였다. 또한, 정도 관리를 위한 셀룰로오스 부유입자 시료의 입도, 희석 및 농도 등이 TOC 측정값(정확도, 정밀도)에 미치는 영향 평가를 통해 시료 제조 방법(희석 없이 직접 제조)과 적정 농도범위(10~100 mg-C/L) 등에 대한 개선안을 제시하였다. 이상의 연구결과는 향후 고농도 부유물질을 포함하는 하폐수 시료를 포함한 다양한 환경시료에서의 보다 신뢰성 높은 TOC 분석을 위한 정도 관리와 분석절차의 개선에 유용한 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히, TOC 측정값과 시료 주입방식, 세척영향 등은 향후 부유물질 유입에 취약한 온라인 수질 측정방법에서의 시료 전처리와 분석절차 가이드라인 및 분석 장비의 개발에도 유용한 참고자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교의 교내연구비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- G. Aiken, L. A. Kaplan, and J. Weishaar, "Assessment of relative accuracy in the determination of organic matter concentrations in aquatic systems", *Journal of Environmental Monitoring*, **2002**, 4, 70-74.
- National Institute of Environmental, "Study on the total organic carbon (TOC) analytical method in freshwater", **2005**.
- 국립환경과학원, "수질오염총량제에서 유기물질표 관리 대상물질 확대방안", **2011**.
- 정헌재, 이보미, 이근현, 신현상, 허진, "다양한 환경요인과 난분해성 유기물에 따른 고온산화 및 UV 산화방식 총 유기탄소 산화를 변화", *한국물환경학회지*, **2016**, 32(1), 98-107.
- 김소희, 박후원, 정현미, 정동환, 허진, 신현상, "부유물질 포함 시료의 총 유기탄소(TOC) 분석을 위한 시료 전처리 방법에 대한 연구", *한국환경분석학회*, **2016**, 19(2), 90-98.
- 김소희, 이한샘, 허진, 최배진, 신현상, "유기물 산화물과 부유물질이 총 유기탄소(TOC) 분석방법(고온연소와 UV/과황산)에 미치는 영향 비교", *한국환경분석학회*, **2016**, 19(3), 155-162.
- 이충열, 이용운, 이준홍, 임병진, 권영진, 강범주, 홍영민, "수질자동측정시스템에서 온라인 TOC 자동측정장치의 불확도 산출", *한국하천호수학회지*, **2007**, 40(2), 193-200.
- US Environmental protection agency, "Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254 nm in source water and drinking water", **2015**, Method 415.3.
- 환경부, Standard Method (ES 04311.1c, Total Organic Carbon-High Temperature Combustion Method), **2017**, 수질오염공정시험기준, 제 2017-4호.
- ISO/FDIS, "Water quality-Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon(DOC), total bound nitrogen(TNb) and dissolved bound nitrogen (DNb) after high temperature catalytic oxidative combustion", **2018**, 20236:2018(E).
- 최익원, 김재훈, 임종권, 박태진, 김세영, 손대희, 허인에, 류덕희, 유순주, "난분해성 유기물 관리를 위한 산업폐수 TOC 기준 적용방안 연구", *한국물환경학회지*, **2015**, 31(1), 29-34.
- G. S. Yoon, S. M. Park, H. Yang, D. C. W. Tsang, D. S. Alessi, and K. Baek, "Selection criteria for oxidation method in total organic carbon measurement", *Chemosphere*, **2018**, 199, 453-458.
- 김법철, 정성민, 정창원, 김재구, "호수와 하천에서 유기물 오염도의 지표로서 BOD, COD와 TOC의 비교 및 분해율 산정", *대한환경공학회지*, **2007**, 29(6), 640-643.
- 국립환경과학원, "하수처리시설 방류수 TOC 기준 설정을 위한 조사연구(II)", **2014**.
- 정명숙, 허인에, 이철구, 신진수, 김재훈, 노동혁, 김용석, "TOC 장비별 산화율에 따른 산업폐수의 유기물 특성", *대한상하수도학회·한국물환경학회 공동출판 학술발표논문집*, **2013**, 131-132.
- 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", *Environmental Sci-*

- ence and Technology*, **2006**, 40(21), 6818-6823.
17. 이윤희, 어성욱, 김용석, 박지형, “고농도 고형 유기물질을 포함하는 가축 분뇨의 TOC 분석방법 평가”, *한국물환경학회지*, **2014**, 30(5), 512-516.
  18. 김웅기, 이승현, 이영선, 김재훈, 임종권, 유순주, “초음파 전처리 방법에 의한 산업폐수의 TOC 농도 변화에 대한 연구”, *한국물환경학회 공동 춘계학술발표회 발표논문집*, **2014**, 608-609.
  19. J. A. Leenhee, and J. P. Croue, “Characterizing aquatic dissolved organic matter”, *Environmental Science and Technology*, **2003**, 37(1), 18-26.
  20. 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(1-2), 185-191.