

## 수질자동측정 시스템에서 온라인 TOC 모니터링에 관한 연구

이석기 · 권영진<sup>†</sup> · 황석만 · 김재령 · 전기석\*

동일시마즈(주) 기술연구소, \*환경관리공단 기술진흥처

### Determination of On-line TOC Monitoring in Water Quality Monitoring System

Seok-Ki Lee, Young-Jin Kwon<sup>†</sup>, Jae-Lyeong Kim, Seok-Mann Hwang, Gee-Seok Jeon\*

Research & Development Center, Dong-il Shimadzu Corp. 90-1, Nonhyun-Dong, Kangnam-Ku, Seoul 135-818, Korea  
\*Environmental Research Complex, Environmental Management Corp., Kyeongseo-dong, Seo-gu, Incheon 404-708, Korea

Methods of Total Organic Carbon (TOC) are Combustion, UV-persulfate, Wet Digestion and others. Combustion and UV-persulfate Digestion are most commonly used. In this study, Combustion compared with UV-persulfate suitable for river and lake in the country. Especially, Influence and Decomposition rate of POC difference compared. Samples for this study were collected from river water. Particulate Organic Carbon (POC) is important factor in TOC. so we river sample analyzed TOC and POC. we found that POC make up 37% of TOC and a strong correlation coefficient. Result of combustion TOC is more sensitive and higher than UV-persulfate digestion in period of rain because of high solvableness about POC. Combustion method is better than UV-persulfate method for On-line TOC. And It's needed homogenization

**Key words :** TOC, POC, NPOC, Homogenization, UV-persulfate, Wet Digestion

#### 1. 서 론

수역으로 유입되는 하·폐수를 배출허용 기준이나 방류수 수질기준에 따라 규제하는 농도규제 중심의 수질관리는 오염원에 대해 동일한 규제치를 획일적으로 적용하는 것으로 형평의 원칙을 준수한다는 장점이 있다. 하지만, 수질오염 물질 배출이 수 환경 용량을 초과하는 경우에는 수질개선에 한계가 있다. 배출 자가 분명하지 않은 규제 미만의 소규모 배출원과 비점오염원을 종합적으로 고려하지 못하기 때문에 총 오염배출량이 환경용량을 초과하는 경우 수질을 효과적으로 관리하지 못하는 단점이 있다. 즉, 모든 오염 자가 정해진 배출기준치를 준수하더라도 동일한 수역에 집중되어 자정능력을 초과하는 오염물을 배출하는 경우에는 공공수역에 설정된 수질기준치를 달성할 수 없다<sup>3)</sup>.

특히, 우리나라는 토지이용이 고도화 되어 있고, 상

수원에 각종 오염시설이 이미 입지해 있으며 개발압력이 가중되고 있는 현실을 고려해 볼 때 환경기초시설 확충 및 배출기준 강화 등 사후적 관리방법으로는 상수원의 수질개선에 한계가 있다. 상수원 수질보전을 위한 기존의 토지이용 규제정책도 일정 규모 이하의 규제대상에서 제외되어 소규모 시설에 대한 효율적 규제가 안 되고 있을 뿐만 아니라, 토지이용 규제에 의한 주민의 재산권 제한으로 민원도 계속되고 있다. 따라서 오염원의 총량적인 증가에 효율적으로 대처하고 주민이 스스로 오염원 총량발생을 억제함과 동시에 환경 친화적으로 지역을 개발할 수 있는 새로운 수질관리 기법이 도입되고 있다. '98년 말 팔당호 등 한강상수원 수질개선 특별종합대책에서 오염원의 총량증가에 대처하기 위한 방안인 오염총량관리제와 '99년 말에 확정된 낙동강 수계 물 관리 종합대책의 수질오염총량관리제도가 대표적인 예이다<sup>1)</sup>.

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

E-mail: yjkwon@shimadzu.co.kr

총량관리제도의 목적은 원칙적으로 관리대상 물질을 배출하는 모든 배출원이 모니터링 대상이지만 이는 현실적으로 불가능하므로 먼저 하수종말 처리시설, 산업폐수 처리시설, 축산폐수 처리시설, 분뇨 처리시설, 매립장 침출수 처리시설 등 방류수 기준 농도 이하로 배출하도록 계획된 공공처리시설의 경우에는 대상물질의 배출량 확인을 위해 방류 구에 유량 자동측정기 및 유기물(화학적 산소요구량 또는 총 유기탄소) 자동측정기를 설치하도록 하였다. 개별시설에 대해서는 수질환경보전법에서 규정하는 배출 허용기준 미만으로 배출하도록 계획된 제 1종 내지 3종 규모 배출시설의 경우 최종 방류 구에 배출시설 및 방지시설 적정운영여부 확인 기기의 부착대상 사업장 및 기기의 종류(환경부 고시)에 따라 설치한 자동측정 기기의 기록에 준하여 배출량을 점검한다<sup>3)</sup>.

대상 물질인 유기물 측정은 생화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, 이하 BOD)은 측정시간이 5일 정도 소요되고 시료 내 미생물의 성장 조건(미생물의 종류, 온도, 영양염류, 독성 등)에 따라 측정치의 차이가 많아 현실적으로 자동 연속 측정이 어렵다. 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, 이하 COD)은 시험법에 따라 측정시간이 약 1~2시간 정도 소요되고 시약이 많이 소모되며, 폐액의 독성에 의한 2차 오염의 가능성이 높아 시간에 따라 변화하는 자동 연속 측정에 적절하지 못하다.

반면에 총유기탄소량(Total Organic Carbon, 이하 TOC)은 시험법에 따라 측정시간이 약 4~10분 정도로 짧고, 완전 연소 산화 방식의 경우 별도의 시약 소모에 대한 부담이 적어 자동 연속 측정에 매우 적절하다<sup>5)</sup>.

따라서 본 연구에서는 유기물 측정법 중에서 채수 시료의 여과 전, 후 TOC 분석과 BOD분석 결과 상관성 및 현탁물에 TOC 분석과 BOD분석 결과 상관성 및 고형물에 대한 환경적 영향을 고찰하고, 연소산화법과 습식산화법을 이용한 자동연속 유기물 측정 장치의 결과의 비교를 바탕으로 하여 국내 수질 환경에 적합한 TOC 측정방안을 제안 하고자 한다.

## 2. 연구배경

### 2.1 TOC(Total Organic Carbon) Analyzer

TOC는 수 중 유기물질의 함량을 나타내는 수질오염의 척도로서, 1962년 유기물의 산화방법으로 연소법이 도입되고 그 연소가스를 비분산형 적외선 가스 분석기

(Non-Dispersive Infrared Gas Analyzer, 이하 NDIR)에 의한 연속적 측정방법이 개발된 이래 공장 폐수 시험에서 첨단 과학기술 분야까지 그 응용범위가 광범해지고 있다. TOC 분석법에는 일본공업규격(Japanese Industrial Standard, 이하 JIS), U.S.P(Unite State Pharmacopoeia) 등에서 시험법을 규정하고 있다.

수중 탄소의 형태는 크게 총 탄소(Total Carbon, 이하 TC)로 정의할 수 있다. 이중 유기물에 근원한 탄소를 TOC라 하고, 수 중 Carbon dioxide와 Bicarbonate 등의 무기물에 근원한 탄소를 무기탄소(Inorganic Carbon, 이하 IC)라 한다. 이 외에도 TOC의 측정은 존재형태에 따라 용존상과 입자상으로 구분하여 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, 이하 DOC)와 입자상유기탄소(Particulate Organic Carbon)로 나눌 수 있다. 단순한 물질적인 통기처리(Sparging)만으로도 쉽게 제거가 가능한 휘발성 탄소(Purgeable Organic Carbon)와 쉽게 제거되지 않는 비휘발성 탄소(Non-purgeable Organic Carbon)로 구분할 수 있다<sup>2)</sup>.

일반적인 TOC 측정은 Total Carbon - Inorganic Carbon, Dissolved Organic Carbon + Particulate Organic Carbon, Purgeable Organic Carbon + Non-purgeable Organic Carbon 등으로 구분하여 산출할 수 있으며, 이는 각각 수체 내에 존재하는 유기 오염물에 대한 정의와 그 구분 방식에 따라 각기 다르게 적용될 수 있다. 측정시간은 약 4~10분 정도로 짧고, 완전 연소 산화 방식의 경우 별도의 시약 소모에 대한 부담이 적은 장점을 갖추고 있다. 대표적인 수질 유기물질 측정법에 관한 내용을 Table 1에 정리하였다<sup>10)</sup>.

### 2.2. TOC 시험규격에 따른 분석법

TOC 분석은 Standard Method, 미국의 EPA Method<sup>9)</sup>, 유럽의 EN1484, 일본의 JIS<sup>12)</sup> 등에 측정방식이 소개되어 있다. America Standard Method<sup>7)</sup>(Standard Methods for Examination of Water and Wastewater) 5310에서는 Combustion Method(5310B), UV-Persulfate Digestion Method(5310C), Wet Digestion Method(5310D)방법이 있다. 이 시험법에서는 시료를 필터링하는 경우는 DOC로 명시하고 있으며, 이때는 0.45  $\mu\text{m}$ 를 사용하도록 하였다. DOC 측정 시에는 필터 자체에서 용출 되는 탄소에 대해서도 특별한 주위 사항을 설명하고 있다.

「Persulfate-Ultraviolet Oxidation Methods」에서 UV램프 강도는 탁한 시료에서의 산란과 램프의 강도저하로 인한 불충분한 산화 및 크기가 큰 불용성유기물

**Table 1.** The comparison of organic material examination method

Item	BOD	COD		TOC Method	
		COD <sub>Mn</sub>	COD <sub>Cr</sub>	Combustion	UV-Digestion
Measurement Time	Approximately 5 day	Approximately 1 hour	Approximately 2.5 hour	Approximately 4 minute	Approximately 15 minute
Characteristics of measurement	Very effective method for growth condition of microorganism	Low oxidation rate for sample within organic substance (56%)	This method is capable of high oxidation rate, but low oxidation rate for aromatic compounds and pyridine based samples	About 100% Oxidation rate for most of sample conditions	Weakly oxidation rate for particulate substance This method is suitable for ppb level sample measurements.
Reagents	Nutrients, Phosphoric acid etc.	Potassium persulfate, Sulfuric acid, Sodium hydroxide etc.	Potassium dichromate, concentrated sulfuric acid, Phenanthroline etc.	2 N hydrochloric acid	Sodium persulfate, Phosphoric acid etc.
Consumable amounts of Reagents	-	Several tens /times	Several tens /times	Several tens /times	Several /times

입자와 고분자량을 가진 복잡한 구조의 유기물 등의 산화제에 의한 산화반응이 제한된다. 또한 CO<sub>2</sub>로의 변환 수율은 많은 요소의 영향을 받기 때문에, 시료중의 유기성분으로의 산화 율에 대한 확인 필요성 등의 시험법상 주의 점을 설명하고 있다.

미국 EPA Method 9690 「Total Organic Carbon」에는 연소식과 습식 모두 규정되어 있다. 특히 습식 TOC의 시험법에 대해서 시험자는 그 총 유기탄소 측정 장치가 입자상 TOC를 함유한 시료에도 좋은 회수율을 얻을 수 있는지 부가 확인시험의 필요성에 대하여 설명하고 있다<sup>8)</sup>.

유럽규격 EN1484<sup>11)</sup> 「Water Analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)」에는 기기의 성능 시험 중 역산화성이 없는 표준액(예를 들어, Copper Phthalocyanine)에서 확인 하여야 하고, 셀룰로스(입자크기 20~100 μm)시험액으로 비용해성 물질을 포함한 시료의 측정값의 재현성과 회수율(산화율) 확인으로 TOC 측정기의 산화능력을 중요시하고 있다. 각 시험 규격의 시험방식을 Table 2에 정리하였다.

### 2.3. TOC 측정방식별 비교

대표적인 TOC 측정법은 앞서 설명한 바와 같이 완전 연소산화법(Combustion Method)과 자외선 산화분해법(UV-Persulfate Digestion method)의 방법이 있다.

완전 연소 산화법은 시료에 산을 첨가해 IC를 제거하고, 고온의 연소관을 이용하여 시료를 완전 산화 분해하여 이때에 발생하는 CO<sub>2</sub>는 비분산형적외선검출기(NDIR)에서 검출되고, 검출된 신호를 데이터 처리부에서 측정하여 TOC 농도를 산출한다. 거의 모든 유기물에 대하여 산화력이 높아 난분해성 유기탄소에 있어 검출 율이 높다. 기기에 따라 별도의 시료 여과 없이 원수를 직접 분석할 수 있는 장점이 있다. 반면에 기기의 연소 온도에 따라 염이나 입자상 물질에 축매가 막히는 Foul 현상을 일으킬 수 있는 단점이 있다<sup>4)</sup>.

자외선 산화 분해법은 고형물의 여과가 필요하며, IC 제거 후 UV(253.7 nm)가 조사되고 있는 반응조에 시료를 넣고, 여기에 첨가된 과황산염(나트륨, 칼륨, 암모늄)에 의하여 발생하는 CO<sub>2</sub>를 NDIR 또는 전도도계를 이용하여 검출하여 TOC 농도를 산출 한다. Table 3에 두 가지 연소산화법에 대한 특성에 대하여 정리하였다.

**Table 2.** The Comparison of standards method

Method	Oxidation Method
EPA Method 9060	Catalytic Combustion or Wet Digestion Method
EN 1484	Combustion Method or UV-Persulfate Digestion method
ASTM 5310	Combustion Method(B), UV-Persulfate Digestion method(C), Wet Digestion Method(D)
JIS K0400-22-10	Combustion Method or UV-Persulfate Digestion method

**Table 3.** The comparison of combustion method vs. UV-digestion method

Performance	Combustion method	UV-Digestion Method
Oxidation rates	- High oxidation rate - Organic substance is almost oxidized	- Low oxidation rate - Restrictively method for Particulates, caffeine and sea water etc.
Limits of detection	- Approximately 4 ppb	- Approximately 10 ppb
Sample Pretreatment	- TC, IC, TOC and NPOC measurement without pretreatment. - Volatiles loss is very low	- Essentially pretreatment process and reagents use - Volatiles is capable of lacking
Measurement Time	- within 5 minute	- 15 minute
Operation	- Enhanced operation - Use combustion furnace and catalyst	- Complicated operation procedure - Use oxidation reagents, Acid and UV lamp

### 3. 실험방법

#### 3.1. 시료

채수 시료의 여과 전, 후 측정 결과를 비교하기 위하여, 국내 M 취수장에서 산세척 후 초순수로 세척한 폴리에틸렌 병으로 거대 부유물이 포함되지 않게 5l 채수하여 폴리에틸렌 마개로 밀봉하였다. 채수 된 시료는 실험실로 운반 후 최대한 6시간 이내 시험하였으며, 그렇지 않을 경우 염산으로 pH 2 이하로 고정하여 수일 내 시험하였다. 동일 채수시료를 사용하여 실험실에서 BOD를 동시에 측정하였다. 또한, 현장 측정은 산화법이 다른 두 가지 종류의 측정 장치에 장마기간 전 2004년 5월 1일부터 6월 30일까지 60일 동안 시료가 연속적으로 주입될 수 있도록 하였다.

#### 3.2. 측정기기

실험실에서 총유기탄소의 환경적 영향 시험결과를 고찰하기 위한 NDIR 검출기를 갖춘 연소산화법의 원리의 총 유기탄소 측정기(Japan, TOC V, Shimadzu)를 사용하였다. BOD측정은 수질오염공정시험법에 준하여 필요한 기구 및 장치를 사용하였다.

현장에서 연속적으로 시료를 주입하여 측정하는 유기물장치는 NDIR 검출기를 갖춘 연소산화법 및 자외선산화법 원리의 자동연속 총 유기탄소측정기를 사용하였다.

#### 3.3. 시험방법

채수 시료의 입자성 영향을 고려할 목적이므로 GFC 필터를 사용하여 여과 전, 후로 구분하여 TOC 및 BOD를 측정하였다. TOC 측정은 ASTM 5310B 규격에 준하였고, BOD는 국내 수질오염공정시험법에 따라

시험하였다. 특히, TOC 결과 값의 정량은 무기탄소를 측정하여 측정된 총유기탄소에서 무기탄소를 제거한 값으로 하였다. 측정은 유기탄소 표준액(0.1 mgC/ml) 0~10 ml, 무기탄소 표준액 0~10 ml를 단계적으로 각각 취하여 100 플라스크에 넣고 증류수로 표선을 채운 후 기기분석법에 따라 총유기탄소와 무기탄소를 측정하여 각각의 검량선을 작성하였다. 시료와 표준시료의 반복시험을 통해 연소측정값의 재현성이 10% 이내에 들도록 하였다. 작성된 검량선에 의하여 총유기탄소의 농도는 아래의 식으로 얻었다.

$$TOC = (C_t - C_i) \times d$$

여기서, TOC; 유기탄소(C/L),  $C_i$ ; 주입시료 중의 총탄소 (C/L),  $C_t$ ; 무기탄소(C/L),  $d$ ; 주입시료의 희석배수

고형 현탁물의 균질화 방법을 자동연속총유기탄소 측정 장치에 장착되어 있는 균질화전처리 시스템과 동일한 시료를 실험실에서 초음파 균질화 처리를 한 후, Off-line TOC로 측정하여 그 결과 값을 비교하였다.

취수장 현장에서의 연소산화법(680°C)과 자외선산화법(253,7 nm)의 자동연속 측정 장치도 위에서 설명한 실험실에서의 측정 농도 값을 구하는 동일한 방법으로 각 측정 기기들의 시험 결과 값을 구하였다. 단, 시료의 주입은 연속적으로 지속되었다. 또, 연소산화방식은 주입시 원수가 주입되었고, 자외선산화방식의 장치는 기가특성상 산화율을 높이기 위하여 여과시료가 주입되었다.

## 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 여과 전, 후 총 유기탄소 측정 값

여과 전 시료(현탁물 함유시료)와 여과 후 시료(현탁

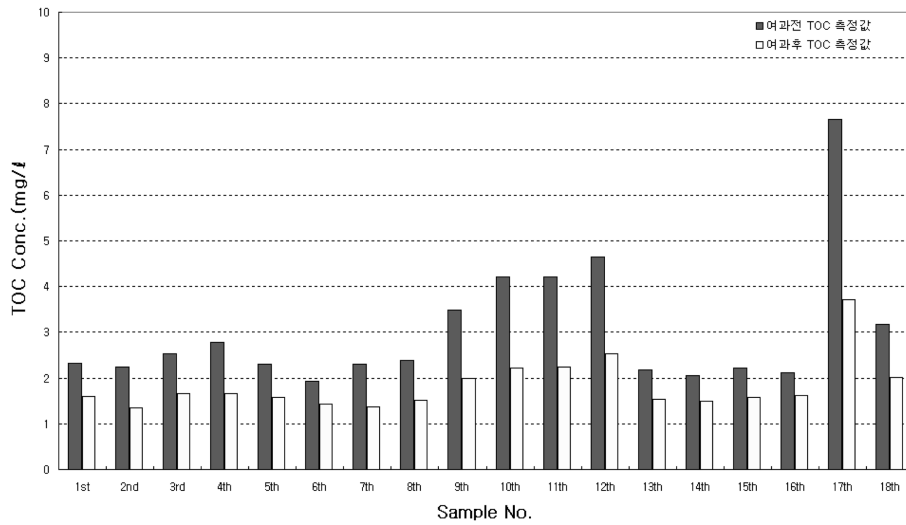


Fig. 1. The Difference of TOC value that not filtered sample and filtered sample

물 제거시료)의 총 유기탄소 값의 비교를 Table 4 및 Fig. 1에 나타냈다. 결과에서 시험대상의 하천 수에는 여과 전 시료의 총 유기탄소 측정값과 여과 후 시료의 총 유기탄소 측정값의 차로 표현되는 입자성유기탄소

값이 전체 총 유기탄소 값 전체 중 평균 약 37%의 높은 비율로 나타났다.

총 유기탄소 값이 약 2 mg/l 정도로 안정된 수질에는 입자성유기탄소가 약 25~30%이던 것이, 총유기탄

Table 4. The TOC Effect for Particulate Organic Carbon

Sample NO.	before filtering TOC	after filtering TOC	particulate organic carbon	particulate organic carbon ratio (%)	particle (mg/l)
1	2.32	1.59	0.73	31	12
2	2.25	1.34	0.90	40	12
3	2.53	1.67	0.85	34	10
4	2.77	1.67	1.10	40	11
5	2.30	1.58	0.72	31	11
6	1.93	1.44	0.49	25	11
7	2.31	1.36	0.95	41	11
8	2.38	1.51	0.88	37	11
9	3.49	2.00	1.49	43	46
10	4.21	2.23	1.98	47	46
11	4.21	2.25	1.95	46	43
12	4.64	2.53	2.11	45	41
13	2.18	1.54	0.63	29	6
14	2.06	1.49	0.58	28	6
15	2.21	1.58	0.63	29	5
16	2.11	1.61	0.51	24	8
17	7.65	3.71	3.94	52	50
18	3.18	2.02	1.16	37	21
			Average	36.6 %	

Table 5. The BOD Effect for Particulate

sample NO.	before filtering TOC	after filtering TOC	particulate organic carbon	particulate organic carbon ratio(%)	particle (l)
1	0.70	0.20	0.50	71	12
2	0.50	0.30	0.20	40	12
3	0.80	0.30	0.50	63	10
4	0.90	0.30	0.60	67	11
5	1.30	0.50	0.80	62	11
6	0.70	0.30	0.40	57	11
7	0.60	0.40	0.20	33	11
8	0.80	0.30	0.50	63	11
9	0.90	0.30	0.60	67	46
10	1.10	0.20	0.90	82	46
11	0.80	0.01	0.79	99	43
12	0.90	0.01	0.89	99	41
13	0.50	0.10	0.40	80	6
14	0.50	0.20	0.30	60	6
15	0.50	0.30	0.20	40	5
16	0.70	0.40	0.30	43	8
17	8.20	4.50	3.70	45	50
18	1.10	0.50	0.60	55	10
19	8.0	1.20	6.80	85	21
			Average	64 %	

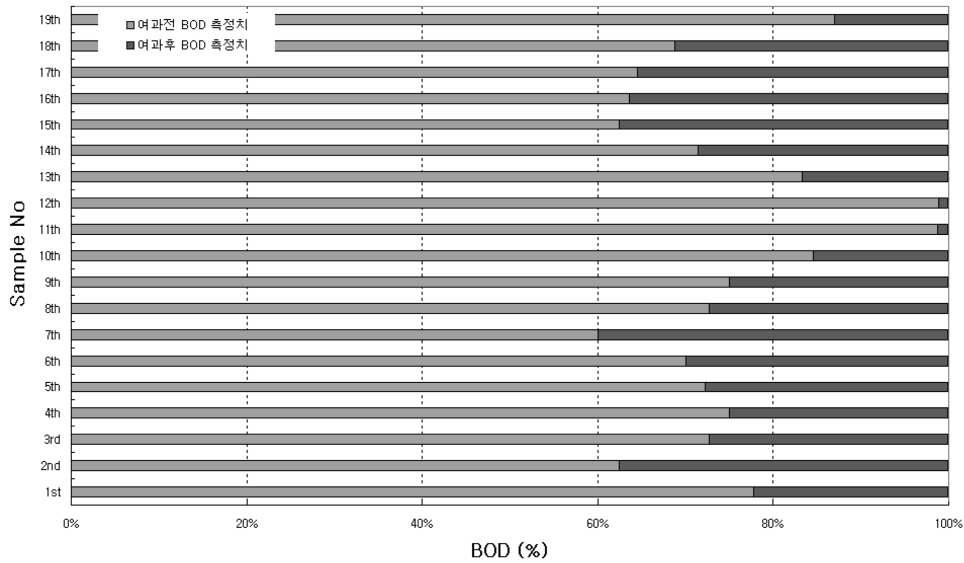


Fig. 2. The contents of BOD that not filtered sample and filtered sample.

소의 증가 시에는 입자성유기탄소 비율이 약 45~50%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또, 총 유기탄소와 입자성유기탄소의 상관관계수가  $r=0.9843$  높은 상관관계를 갖고 있어, 총 유기탄소 농도 값의 증가 시 입자성유기탄소도 증가하고 있는 것으로 설명된다.

또한, 여과 전, 후의 BOD의 변화는 Table 5와 Fig. 2에 나타내었다. BOD 값은 는 평상시나 우천 시에도 용존성유기탄소 보다 입자성유기탄소의 비율이 높은 경향이 있다. 단, 대부분의 BOD 측정값이 1 mg/l 이하

에서는 매우 정밀한 분석이 고려되는 부분이다.

#### 4.2. 균질 화(Homogenize) 처리 효과

본 실험에서 현탁물이 비교적 많아 하천의 유기 오탁물의 영향을 검토하기 위하여 현탁물의 균질화 하는 방법에 따른 결과를 비교하였다.

연소로에 시료가 주입되기 전 전처리 부에 교반식 균질화 장치가 설치되어 있는 온라인 총 유기탄소 측정기와 실험실용 초음파균질장치 사용하여 균질화한 후

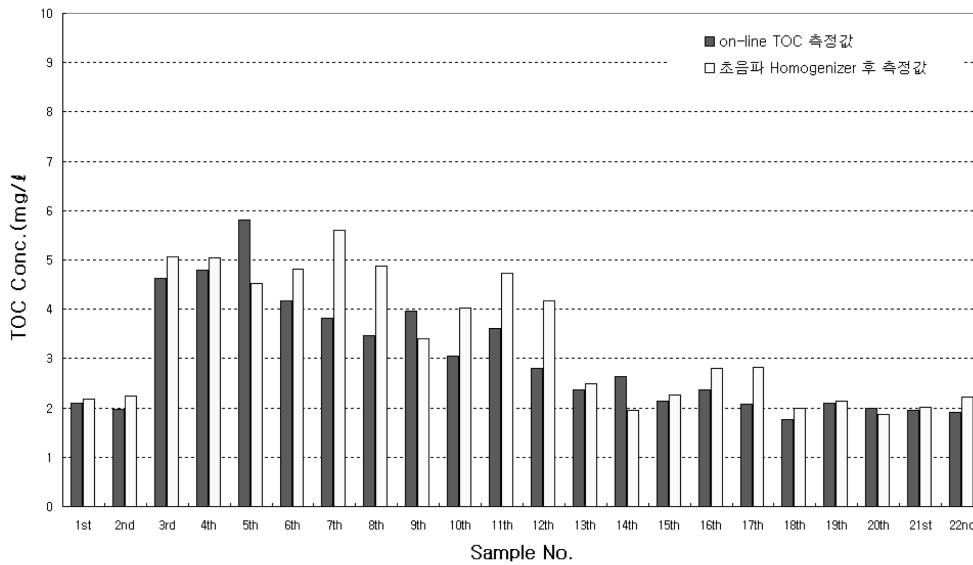


Fig. 3. The comparison of homogenized sample that mixing and sonication

직접 총 유기탄소 측정기에 주입하여 측정하였다. Fig. 3에 교반장치를 통한 연속 측정 장치와 초음파균질화 처리 후의 비교측정 결과를 나타내었다.

결과, 교반식균질화 장치를 통하여 연속으로 측정된 총 유기탄소의 값이 초음파균질화 처리를 한 전체적인 결과 값은 작지만, 비교적 많은 입자성 물질들의 균질화가 이루어진 것을 알 수 있었다. 또, 일반적으로 연속으로 측정하지 않는 실험실 분석방법에서 많이 사용하고 있는 초음파균질화 처리를 거치면서 입자성 물질도 고려된 총 유기탄소의 결과 값을 얻을 수 있음을 본 실험을 통하여 확인할 수 있었다.

**4.3. 총 유기탄소 자동연속측정방법에 따른 비교시험**

총 유기탄소 자동연속측정의 시료의 대표성과 적합한 측정방식을 모색하기 위하여 연소산화법(Combustion Method)과 자외흡수산화법(UV-persulfate Method)의 자동연속측정 기기를 현장에 직접 설치하여 비교시험을 실시하였다. 연소산화법 측정 장치는 여과하지 않은 원수를 교반식균질화 장치를 통하여 측정하였으며, 자외흡수산화법 측정 장치는 원수를 필터 여과한 시료를 측정하였다. 측정된 결과는 실험시기의 유역 강우량과 비교하여 시료의 총 유기탄소 농도 변화를 고찰하였다.

측정기간 중 인근 지역(B지역, M지역)의 일일 강우량과 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 측정 기간 중 40mm 미만의 강우에서는 강우 발생 시에는 크게 총 유기탄소량이 변화하지 않았지만, 이후 약 5일 정도 경과 후에 농도의 변화가 있음을 확인할 수 있었다.

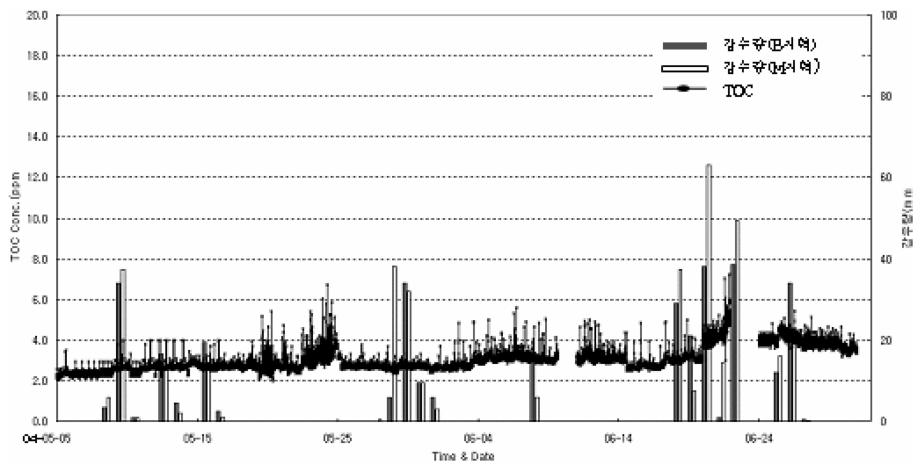
40mm 이상의 강우에서는 2~3일 이내에 총 유기탄소의 농도 변화가 있었음을 알 수 있었다. 이는 상류

**Table 6.** The variation of homogenize

sample NO.	agitate a mixer on-line TOC(1)	after sonication TOC(2)	(1)-(2)
1	2.090	2.171	0.081
2	1.966	2.246	0.28
3	4.632	5.060	0.4273
4	4.799	5.041	0.2424
5	5.805	4.530	-1.2757
6	4.163	4.823	0.6598
7	3.812	5.611	1.7982
8	3.455	4.876	1.4218
9	3.970	3.403	-0.5673
10	3.046	4.018	0.9724
11	3.612	4.740	1.1282
12	2.811	4.176	1.3659
13	2.372	2.492	0.1202
14	2.632	1.959	-0.6724
15	2.130	2.262	0.1317
16	2.373	2.791	0.4183
17	2.072	2.819	0.7472
18	1.759	1.984	0.2256
19	2.094	2.131	0.0368
20	1.991	1.871	-0.1199
21	1.944	2.010	0.0658
22	1.913	2.213	0.3007

지역으로부터 흘러 내려오는 입자성유기물질의 영향이 유역을 통하여 내려오는 시간의 차이에 의한 변화 및 주요 농도 변화요인으로 판단된다.

Fig. 5는 같은 기간 동안 연소산화법과 자외흡수산화법의 측정 결과를 비교하여 나타내었다. 연소산화법의 측정결과와 2.0~6.0mg/l 사이의 농도 변화를 나타내고 있으며, 자외흡수산화법 측정 값은 2.0~3.0mg/l 사이



**Fig. 4.** The variation of TOC and rainfall

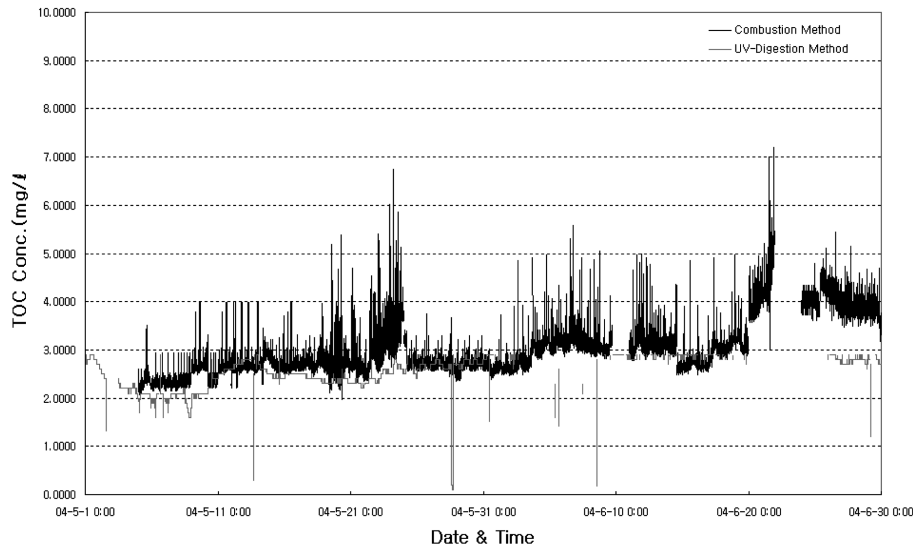


Fig. 5. The variation of combustion method and UV-digestion method

의 다소 낮은 농도 변화를 나타내고 있다.

이러한 결과로 강우에 의한 입자물질의 유입이 자외 흡수산화법의 측정방식으로는 유기 물질을 완전히 분해하지 못하였음을 확인할 수 있다.

## 5. 결 론

본 연구를 통하여 하천시료의 경우 총유기탄소중 입자성유기탄소의 비중이 37%를 차지 할 정도로 높으므로 수질 자동 연속 측정 TOC의 선정에 있어서는 수계 시료의 특성을 확인하고 기기를 선정하는 것이 보다 정확한 총 유기탄소 측정값을 얻을 수 있다고 판단된다.

BOD의 경우 여과 전 후의 차이가 TOC의 여과 전, 후의 결과와 일치하는 경향을 나타냈다. 따라서 입자를 제거한 후 분석을 하는 경우는 입자의 성분에 대해서 다양한 검토의 연구가 더 필요하다고 판단된다.

입자성유기탄소가 포함된 하천의 실시간 감시목적으로는 하천시료를 필터 여과하는 것보다는 균질화 처리를 거쳐 농도 변화에 민감하게 반응하는 연소산화법의 원리를 이용한 TOC 측정기를 사용하는 것이 적절함을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. “고순도 물 중의 총유기탄소(TOC) 시험 방법”, 2002, 한국표준협회.

2. “수질-용존 유기 탄소(DOC) 및 총유기탄소(TOC) 측정 지침”, 2001, 한국표준협회.
3. “폐수배출업소 오염물질 자동감시시스템 구축방안 수립을 위한 연구”, 2005, 환경관리공단.
4. Gustave Cauwet, “HTCO metod for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation”, 1993.
5. James L. Orlando, Lisa A. Jacobson, Kathryn M. Kuivila, “Dissolved Pesticide and Organic carbon Concentrations Detected in Surface Waers, Northern Central Walley, California, 2001-2002”, 2004.
6. Peter J. Wangersky, “Dissolved organic carbon methods : a critical review”, 1991.
7. ASTM, “Standard method”, 2002.
8. The American Society of Limnology and Oceanography, “Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters”, 1992.
9. EPA, “Detrmination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254nm in source water and drinking water”, 2003.
10. Edward Todd Urbansky, “Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters”, 2000.
11. Deutsche Institut fur Normung, “Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC) in water”, 1997.
12. JIS K 0400-22-10, “Water quality Guideline for the determination of total organic carbon(TOC)”, 1999.