

Study Note

수질분야 총유기탄소 분석방법에 따른 장비별 특성 비교

김혜성*,** · 황은태** · 이찬근** · 조영철*

충북대학교 환경공학과*, FITI 시험연구원**

Comparison of Instrument Characteristics on the Total Organic Carbon Analysis Method in Water Samples

Hye-Sung Kim*,** · Eun-Tae Hwang** · Chan-Geun Lee** · Young-Cheol Cho*

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University*

FITI Testing and Research Institute**

요약: TOC는 수중에 있는 유기물질의 90% 이상을 측정할 수 있으며 신속하고 용이하게 측정할 수 있기 때문에 기존에 사용된 유기오염물질의 지표인 BOD와 COD를 대체하고 있다. 수질오염공정시험기준에 따라 TOC를 측정할 때, 시료의 총탄소 중 무기탄소 비율이 50% 이상일 경우 NPOC법으로 분석하고, 휘발성유기화합물이 수 mg/L 이상일 경우 가감(TC-IC)법으로 분석하도록 규정되어 있다. 이러한 분석조건의 제한성을 검증하기 위해 정제수에 총유기탄소와 무기성 탄소의 비율이 다르게 하여 시험용액에서 총유기탄소 농도결과를 확인하였는데 가감법과 NPOC법에서 큰 차이가 나타나지 않았다. 휘발성유기화합물 표준용액을 첨가한 시료를 측정할 결과, NPOC법으로 분석할 때에 퍼징으로 인해 유실되는 탄소량은 크지 않은 것으로 나타나 시료에 휘발성유기화합물이 존재 시 분석방법에 따른 차이는 크지 않은 것으로 판단된다. 수질오염공정시험기준과 환경측정기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시의 기준에 의한 판정 결과가 달라지는 경우를 판단하기 위해 국내에서 널리 사용하고 있는 2종류의 총유기탄소분석기의 현장시료 농도값차를 비교한 결과, 제조사에 따라 NPOC법과 가감법에서 0.02~0.83 mg/L 차이가 있었으며, 이에 따라 기기 선정시 주의가 필요할 것으로 판단되었다.

주요어: 수질오염공정시험기준, 환경측정기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시, 무기탄소, 휘발성유기화합물, 총유기탄소 분석기

Abstract : TOC, which can measure more than 90% of organic substances, can be measured quickly and easily, replacing BOD and COD, which were indicators of organic pollutants. According to water quality pollution control standards, when measuring TOC, if the inorganic carbon ratio in the sample is over 50%, the NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon) method should be used. If volatile organic compounds (VOCs) are present at a certain concentration, the TC-IC (subtracting inorganic carbon

First Author: Hye-Sung Kim, Tel: +82-43-715-8937, E-mail: 13hyesung@fiti.re.kr, ORCID: 0009-0003-7830-6149

Corresponding Author: Young-Cheol Cho, Tel: +82-43-261-3577, E-mail: choy@chungbuk.ac.kr, ORCID: 0000-0001-7444-143X

Co-Authors: Eun-Tae Hwang, Tel: +82-43-711-8957, E-mail: hwang@fiti.re.kr, ORCID: 0009-0009-0201-4215

Chan-Geun Lee, Tel: +82-43-711-8991, E-mail: cksrmslee@fiti.re.kr, ORCID: 0009-0008-8811-8586

Received: 18 September, 2023. Revised: 29 September, 2023. Accepted: 05 October, 2023.

from total carbon) method should be used. To validate the limitations of these analytical conditions, experiments were conducted by varying the ratio of TOC to IC in purified water and measuring the concentration of TOC in test solutions. The results showed no significant difference between the TC-IC method and the NPOC method. When measuring samples with added VOC standard solutions, it was observed that the carbon loss due to purging was not significant when using the NPOC method. Therefore, it is concluded that the choice of analytical method does not lead to significant differences when VOCs are present in the sample. To account for potential variations in results based on water quality pollution control standards and regulations regarding the approval and testing of environmental measurement devices, a comparison of field sample concentration values was made using two widely used types of TOC analyzers in Korea. The results showed variations of 0.02 to 0.83 mg/L between methods depending on the manufacturer, highlighting the need for caution when selecting an instrument.

Keywords : water pollution process test standard, notice on type approval and quality inspection of environmental measuring equipment, inorganic carbon, volatile organic compound, total organic carbon analyzer

I. 서론

산업혁명 이후에 인구가 증가하고 산업활동과 농업활동으로 각종 폐기물, 농약, 화학비료 등의 투기로 인해 영양염류 등 오염물질이 수중에 유입 및 축적되어 수질오염이 가중되고 있다(Park et al, 2019). 유기물의 오염 지표로 생물화학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 총유기탄소(TOC)가 사용되고 있다. BOD의 경우 우리나라 호소 및 하천수에서 분해율이 매우 낮고 변동 범위가 커서 유기물의 지표가 되기 어려운 것으로 나타났다(Kim et al, 2007a). 또한 TOC에 대한 BOD와 COD의 평균탄소산화율은 각각 15.7%, 42.6%로 BOD와 COD를 유기물 지표로 사용할 경우에 실제 유기물의 총량에 비하여 과소평가되는 것으로 판단되었다(Kim et al, 2007b). TOC 측정법은 BOD, COD에 비해 용이하며 신속하게 측정할 수 있을 뿐 아니라 난분해성물질을 측정할 수 있다는 장점이 있다(Hayakawa et al, 2019). 이에 TOC가 다른 유기오염물질의 지표를 대체 가능하다고 보았다(Cho et al, 2014).

공공폐수처리시설의 방류수 수질기준은 2021년부터 I~IV 지역에서 15~25 mg/L의 범위로 설정하여 운영하고 있다(MOE 2023). 이러한 TOC 측정을 통해 유기물질량을 정확하게 측정하게 되어 수질관리

효율성을 증대시킬 수 있고, 실효성 있는 정책수립 및 효율적인 수질관리를 하여 안전하고 깨끗한 물을 활용하고, 수생태계 건강성을 확보할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

총유기탄소 분석방법에는 고온연소산화법, 과황산 UV 및 과황산 열산화법이 있고 정량방법에는 NPOC(non-purgeable organic carbon)법과 가감법이 있다. 분석방법 중 고온연소산화법은 시료를 산화성 촉매로 충전된 고온연소장치에 넣고 시료 중 유기탄소를 이산화탄소로 산화시켜 검출기로 정량하는 방법이며, 과황산 UV 및 과황산 열산화법은 시료에 과황산염을 넣고 자외선이나 가열하여 시료 중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화시켜 정량하는 방법이다. 총유기탄소의 정량방법은 무기탄소를 미리 제거하여 측정하는 NPOC법과 총탄소(total carbon, TC)와 무기탄소(inorganic carbon, IC)를 각각 측정한 후 총탄소에서 무기탄소를 감해 총 유기탄소를 구하는 가감법(TC-IC)이 있다(NIER 2022a).

수질오염공정시험기준에 시료의 총탄소 중 무기탄소 비율이 50% 이상일 경우 NPOC법으로 분석하고, 휘발성유기화합물(volatile organic carbon, VOC)이 수 mg/L 이상일 경우 가감법으로 분석하도록 되어 있다(NIER 2022a). 이에 본 연구에서는 수질오염공정시험기준의 제한 조건에 대한 검증을 하고자 하

였고 수질오염공정시험기준과 환경측정기기의 형식 승인·정도검사 등에 관한 고시의 기준에 의한 판정 결과가 달라지는 경우를 판단하기 위해 국내에서 널리 사용하고 있는 2종류의 총유기탄소분석기의 현장시료 농도 값의 차이를 살펴보았다.

II. 연구방법

1. 시약 및 표준물질

본 연구에서 분석에 사용된 정제수는 Merck사의 Mili-Q® Direct 8장비를 사용하여 전기전도도가 0.056 MS/cm (25℃) 이하와 전기 저항이 18.2 MΩ·cm (25℃) 이상의 정제수를 사용하였다. 시료의 전처리 시 황산(Wako Chemical, Guaranteed Reagent 등급)을 사용하였다. 가감법에 사용되는 산은 인산(대정, Extra Pure 등급)을 사용하였고, NPOC법은 염산(Junsei, Guaranteed Reagent 등급)을 사용하였다. 표준물질은 TOC Standard (SCP Science, 1,000 µg/mL)와 TIC Standard (SCP Science, 1,000 µg/mL)를 구매하여 사용하였다. 부유물질을 포함하는 시료에 대한 정도관리를 위하여 셀룰로오스(Cellulose, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

2. 시료채취 위치 및 방법

분석 대상 시료는 2023년 1월부터 3월까지 산업폐수 및 하천에서 수질 특성을 고려하여 채수하였고 산업폐수는 방류구에서 3개(S, I, A회사), 하천수는 국가수질자동측정망 지점에서 4개 시료(청암, 진주, 구미, 부여측정소)를 채취하였다. 시료는 1 L의 PE

채수병에 채수 후 황산 1 mL를 가하여 pH 2 이하로 만든 후 4℃ 이하에 냉장 보관하여 운반하였다.

3. 총유기탄소 분석방법

시료 중 총유기탄소는 수질오염공정시험기준(ES 04311.1c)에 따라 분석하였다(NIER 2022a). 시료를 40 mL 용량의 유리 바이알에 취한 후 검정곡선 범위 내에 들도록 원 시료를 적절히 희석하였고, 부유물질을 함유한 시료는 Bath형 초음파 장치로 균질화하여 분석하였다. 또한 자동시료주입기를 사용하였고 분석 시 시료의 부유물질이 침전되지 않도록 연속적으로 교반하면서 측정하였다. 또한 모든 시료는 3회 반복시험 후 평균데이터를 활용하였다.

4. 총유기탄소 측정기

총유기탄소 측정기는 A사와 B사의 장비를 사용하였다. 두 장비의 연소관 온도, 주입구 내·외경, 샘플 이동라인 내·외경, 시료주입량, 퍼징 위치 등의 특성은 Table 1에 나타내었다. A사와 B사의 주요 차이점으로는 연소관 온도가 각각 800℃와 630℃이며, 주입구의 내경은 각각 0.8 mm와 0.5 mm이었다. 시료 주입량은 0.5 mL(A사), 0.08 mL(B사)였고 퍼징 위치는 A사는 40mL 시료바이알 안이었고, B사는 시료가 기기내부로 유입된 후 퍼징하여 무기탄소를 제거하였다(Table 1).

5. 분석방법의 정도관리

총유기탄소 측정기의 바탕시료는 환경시험검사 QA/QC 핸드북(NIER 2011)의 지침에 따라, 각 시료

Table 1. Difference between Brand A and Brand B measuring equipment

Classification	Brand A	Brand B
furnace temperature	800℃	630℃
inlet outer diameter	1.8 mm	1.6 mm
inlet inner diameter	0.8 mm	0.5 mm
outer diameter of sample transfer line	3 mm	1.6 mm
inside diameter of sample transfer line	1 mm	0.5 mm
sample injection amount	0.5 mL	0.08 mL
purging location	In 40 mL vial	Inside the device (After sample injection)
amount of acid	0.02 mL	1.5%

군(batch)마다 하나의 시약바탕시료(reagent blank)를 분석하였다.

총유기탄소 정량을 위한 검정곡선은 TOC 표준용액(1,000 mg/L)과 IC 표준용액(1,000 mg/L)을 적절히 희석하였고, NPOC법은 0~10 mg/L의 범위로, 가감법의 경우는 0~20 mg/L 범위로 제조하여 분석하였다.

분석방법의 정도관리는 수질오염공정시험기준(ES 04311.1c)에 따라 수행하였는데 방법검출한계(method detection limit, MDL) 및 정량한계(limit of quantification, LOQ)는 표준물질을 정제수에 첨가하여 정량한계 부근의 농도인 0.3 mg/L로 조제한 후 7개의 시료를 반복 측정하였다. 분석 결과로 얻은 측정값은 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로 하였으며, 표준편차에 10배한 농도값을 정량한계로 하였다. 정밀도(relative standard deviation, RSD)와 정확도(accuracy)도 산출하여 나타냈다.

부유물질을 함유한 시료에 대한 분석 시 침전에 의한 불균질성 및 산화에 의한 회수율을 확인하기 위해 셀룰로오스로 부유물질 정도관리용 표준용액(Cellulose, 100 mg/L)을 제조하여 5회 측정하고 평균값과 상대표준편차를 구하였다(NIER 2022a).

III. 결과 및 고찰

1. 수질오염공정시험기준 총유기탄소 분석방법 제한조건에 대한 검증

1) 총탄소 중 무기탄소 비율이 50% 이상인 시료

수질오염공정시험기준 총유기탄소-고온연소산화법(ES 04311.1c)의 '비정화성 유기탄소(NPOC) 정량

방법'에 "총탄소 중 무기탄소 비율이 50%를 초과하는 시료는 비정화성 유기탄소 정량방법으로 정량한다"고 기술되어 있어 이에 대한 시험을 진행하였다. 시료는 정제수에 총유기탄소 표준용액과 무기탄소 표준용액을 혼합한 시료로 I-Test1 (5+2.5 mg/L), I-Test2 (5+5 mg/L), I-Test3 (5+7.5 mg/L)를 제조하여 수질오염공정시험기준의 무기탄소 비율 50%를 기준의 시료와 저농도, 고농도 용액 시료를 제조하여 시험하였다.

시험 용액을 가감법으로 측정된 결과 무기탄소의 비율이 50% 이상 존재해도 총유기탄소 농도 결과는 5.03 mg/L(A사), 4.90 mg/L(B사)로 나타나 무기탄소의 영향은 크지 않은 것으로 나타났다(Table 2).

무기탄소 비율이 50% 이상인 시료를 A사와 B사의 기기를 사용하여 각각 NPOC법과 가감법을 사용한 결과, 분석법에 따른 분석 결과의 차이는 없으므로 나타났다(paired t-test; A사, p=0.176; B사, p=0.230). 다만, 수돗물이나 순수와 같이 TOC 농도가 낮은 시료는 TC에서 IC가 차지하는 비율이 매우 높기 때문에 가감법에서 TC 측정과 IC 측정의 근소한 오차나 편차가 TOC 측정값에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에, 이러한 시료에는 NPOC법으로 측정하는 것이 적절할 것으로 판단된다(SSKC 2023).

2) 휘발성유기물질을 포함한 시료

수질오염공정시험기준 총유기탄소-고온연소산화법(ES 04311.1c)의 '가감(TC-IC) 정량방법'에 "높은 농도(수 mg/L 이상)의 VOC가 존재하는 시료는 가감 정량방법으로 정량한다"고 기술되어 있어 이에 대한 검사를 수행하였다. Park(2014)의 논문에는 VOC는

Table 2. Total organic carbon analysis result according to inorganic carbon ratio (TC-IC)

Classification		Brand A			Brand B		
		TOC	IC	TC	TOC	IC	TC
Mean (± SD) (mg/L)	I-Test1	4.73 (± 0.10)	2.85 (± 0.05)	7.58 (± 0.07)	4.90 (± 0.08)	2.86 (± 0.09)	7.76 (± 0.02)
	I-Test2	4.94 (± 0.10)	5.76 (± 0.02)	10.70 (± 0.08)	4.94 (± 0.03)	5.94 (± 0.08)	10.87 (± 0.10)
	I-Test3	5.03 (± 0.14)	8.53 (± 0.07)	13.56 (± 0.14)	4.90 (± 0.13)	8.76 (± 0.04)	13.66 (± 0.10)
Ratio Mean (%)	I-Test1	62.4	37.6	100.0	63.1	36.9	100.0
	I-Test2	46.2	53.8	100.0	45.5	54.7	100.0
	I-Test3	37.1	62.9	100.0	35.9	64.1	100.0

TOC 측정결과에 영향을 미칠 수 있으므로 TOC값의 1% 이상은 가감방법을 사용하여 정량하여 VOC량이 TOC값에 표현될 수 있도록 하고 TOC값의 1% 이하는 TOC값에 비해서 무시 가능할 정도로 적어 NPOC 법을 제시한다고 적시하였으나 1%의 기준의 이유를 명확하게 제시하지 못했다. 따라서 본 연구에서 정제수에 표준원액(Custom VOC Standard 17 comp(s), 100 mg/L, Accustandard, S-7686-R4-0.1X)을 첨가한 시료를 사용하여 시험하였다. VOC 농도가 0.0283(V-Test1) mg/L, 0.0403(V-Test2) mg/L, 0.0460(V-Test3) mg/L 되게 희석하였는데 이는 수질오염공정시험기준의 높은 농도(수 mg/L 이상)의 수준보다 낮지만 TOC 분석결과 4.60~8.25 mg/L 범위로 분석되어 2020년 1월 1일부터 적용되는 공공폐수처리시설의 방류수 수질기준(15~25 mg/L) 수준에 맞추어 분석하고자 하였다. 이는 VOC 농도가 위에서 제조한 용액의 100배 높은 농도의 시료 즉 2.83~4.60 mg/L 이상일 경우 TOC 농도는 400~800 mg/L 범위로 검출되어 매우 극소수의 방류수에 적용될 수 있을 것이라고 판단하였고 이를 고려하여 공공폐수처리시설의 방류수 수질기준에 맞게 희석하여 분석하였다.

VOC 표준액을 첨가하여 시험한 결과, A사 장비를

사용하였을 경우에는 NPOC법과 가감법의 농도가 차이가 있는 것으로 나타났다(paired t-test, $p < 0.05$). 하지만 B사 장비를 사용하였을 때에는 두 분석법의 차이가 통계적으로 유의하지 않았다(paired t-test, $p = 0.086$).

분석 결과 A, B사의 경우 모두 시료 중 VOC가 있을 시 NPOC법 분석의 퍼징 때문에 유실되는 탄소량을 보기는 어려웠는데 그 이유는 오히려 NPOC법으로 측정된 결과가 가감법으로 측정된 결과보다 A사의 경우 0.31~0.42 mg/L, B사의 경우 0.03~0.16 mg/L 높게 측정되었기 때문이다(Figure 1). 따라서 방류수 수준(15~25 mg/L)의 농도에서는 VOC가 높은 농도(수 mg/L 이상)의 VOC 때문에 가감법으로 측정하는 것을 고려하지 않아도 될 것으로 판단하였다. 즉, NPOC법과 가감법 두가지 방법 모두 사용해도 차이가 없는 것으로 사료되었다. 하지만 이는 메탄올 용매의 표준원액을 첨가한 시료의 분석이어서 다른 여건의 실제 시료와는 차이가 있을 수 있다.

2. 기기에 따른 측정값의 차이 비교

1) 총유기탄소분석기의 정도관리

국내에서 널리 사용하고 있는 총유기탄소분석기 2 종류에 대하여 동일 시료를 분석하였을 때 측정값의

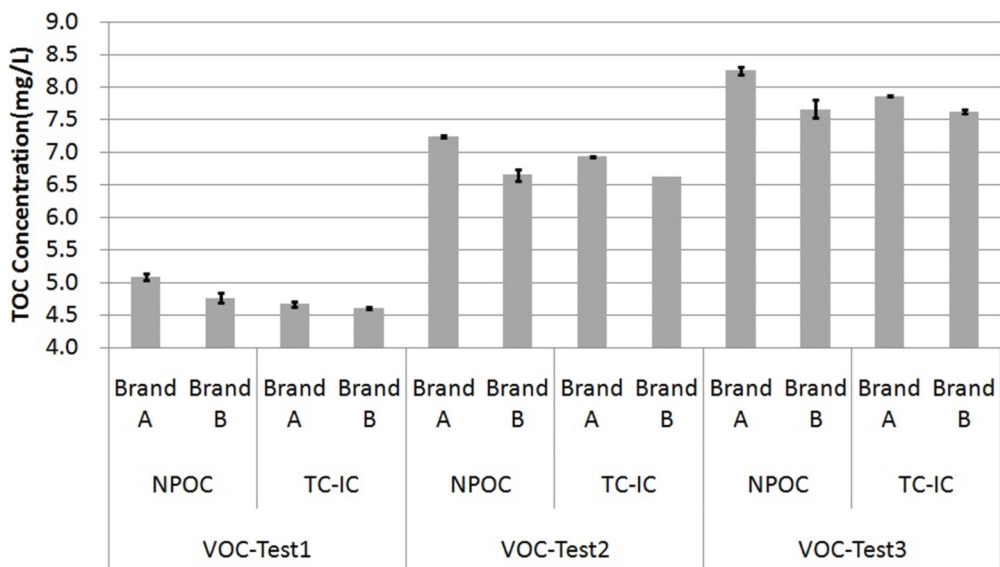


Figure 1. Total organic carbon analysis result according to volatile organic compounds concentration

Table 3. Linearity, MDLs, LOQs, accuracies and precisions for target compounds

Classification		R ²	MDL ^{a)} (mg/L)	LOQ ^{b)} (mg/L)	Accuracy (%)	RSD ^{c)} (%)
Brand A	TC	1.0000	0.05	0.17	113	0.6
	IC	0.9999				
	NPOC	0.9999	0.07	0.22	104	1.3
Brand B	TC	0.9991	0.03	0.10	103	0.2
	IC	0.9988				
	NPOC	0.9989	0.03	0.09	102	5.7

^{a)} Method detection limit

^{b)} Limit of quantification

^{c)} Relative standard deviation

차이를 비교하였다. NPOC법과 가감법으로 분석하여 얻은 검정곡선의 결정계수(R²)는 모두 0.99 이상의 양호한 직선성을 나타내어 A사와 B사 장비 모두 수질오염공정시험기준 정도관리 목표값을 만족하는 결과를 얻었다(Table 3).

수질 시료 중 총유기탄소 방법검출한계(MDL)는 가감법의 경우 A사는 0.05 mg/L, B사는 0.03 mg/L이었으며, NPOC법의 경우 A사는 0.07 mg/L, B사는 0.03 mg/L로 나타났다. 정량한계(LOQ)는 가감법의 경우 A사는 0.17 mg/L, B사는 0.10 mg/L로 나타났으며, NPOC법의 경우 A사는 0.22 mg/L, B사는 0.09 mg/L로 나타났다. 이는 수질오염공정시험기준(ES 04311.1c)의 총유기탄소의 정량한계인 0.3 mg/L보다 낮은 결과를 보였다.

정확도는 가감법의 경우 A사는 113 %, B사는 103 %, NPOC법의 경우 A사는 104%, B사는 102%로 나타났으며, 정밀도(RSD)는 가감법의 경우 A사는 0.6%, B사는 0.2%, NPOC법의 경우 A사는 1.3%, B사는 5.7%로 나타났다. 이 결과는 수질오염공정시험기준의 정확도(80~120%) 및 정밀도(20% 이내) 기준을 모두 만족하였다(Table 3).

부유물질 정도관리용 표준용액(Cellulose, 100 mg/L)을 사용하여 평균값과 정밀도를 구하였다. 평균값은 가감법의 경우 A사는 89.7 mg/L, B사는 98.0 mg/L, NPOC법의 경우 A사는 88.9 mg/L, B사는 96.0 mg/L로 나타났다. 정밀도는 가감법의 경우 A사는 0.0%, B사는 2.0%, NPOC법의 경우 A사는 1.8%, B사는 1.5%로 나타났다. 이 결과는 수질오

염공정시험기준에서 제시하는 정도관리용 표준용액 평균값 80~120 mg/L 범위와 정밀도 20% 미만의 기준을 모두 충족하였다.

부유물질이 포함된 시료의 경우 균질화에 따라 측정값의 차이가 나타나는데, Kim et al.(2016)의 논문에서 저농도 시료에서는 Probe형 초음파 파쇄기와 Bath형 초음파세척기의 TOC 측정값이 유사하게 나왔으나 약 400 mg/L 이상의 고농도 시료에서는 Probe형 파쇄기의 전처리 과정을 거친 시료에서 유의미하게 높은(약 35%) TOC 측정값을 나타냈다. 본 연구에서는 400 mg/L 이하의 저농도 범위의 시료를 Bath형 초음파세척기를 사용하여 전처리하였다.

2) 정제수 및 현장시료에 대한 시험 결과 비교

두 종의 기기에 대하여 정제수에 표준용액을 첨가한 후 시험 결과를 비교하였다. 총유기탄소 5 mg/L의 시료에 무기탄소 5.0, 7.5 mg/L의 농도가 되게 첨가한 무기탄소 비율이 50% 이상인 시료의 농도를 비교한 결과, NPOC법과 가감법으로 측정한 A사와 B사의 농도 결과는 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다(paired t-test; NPOC법, p=0.759; 가감법, p=0.149).

정제수에 VOC 표준용액을 첨가한 용액에서 TOC 농도를 NPOC법과 가감법을 사용하여 분석한 결과, A사와 B사의 측정 결과에 차이가 있는 것으로 나타났다(paired t-test; NPOC법, p<0.005; 가감법, p<0.005). 이는 본 논문에서 전술하였듯이 '연구방법의 4. 총유기탄소 측정기기'에서 두종류 측정기기의

Table 4. Total organic carbon analysis result of National Automatic Water Quality Monitoring Network and Wastewater treatment facility (mg/L) (n=3)

Classification		Brand A(Mean ± SD)				Brand B(Mean ± SD)			
		NPOC	TC-IC			NPOC	TC-IC		
		TOC	TOC	IC	TC	TOC	TOC	IC	TC
National Automatic Water Quality Monitoring Network	Cheongam	3.70 (± 0.03)	3.93 (± 0.09)	15.05 (± 0.09)	18.98 (± 0.01)	3.19 (± 0.12)	3.74 (± 0.09)	15.37 (± 0.21)	19.11 (± 0.26)
	Jinju	4.23 (± 0.02)	4.83 (± 0.13)	17.05 (± 0.12)	21.88 (± 0.18)	3.63 (± 0.01)	4.85 (± 0.10)	17.52 (± 0.05)	22.37 (± 0.05)
	Gumi	7.57 (± 0.11)	8.45 (± 0.02)	22.65 (± 0.21)	31.10 (± 0.12)	6.74 (± 0.12)	8.14 (± 0.28)	23.75 (± 0.74)	31.89 (± 1.01)
	Buyeo	4.61 (± 0.07)	4.79 (± 0.14)	15.76 (± 0.07)	20.55 (± 0.09)	4.01 (± 0.02)	4.95 (± 0.08)	15.94 (± 0.11)	20.89 (± 0.06)
Wastewater treatment facility effluent	S company	8.49 (± 0.10)	9.41 (± 0.11)	26.54 (± 0.12)	35.95 (± 0.02)	8.23 (± 0.11)	8.95 (± 0.07)	27.80 (± 0.07)	36.75 (± 0.13)
	I company	3.01 (± 0.05)	3.84 (± 0.08)	18.65 (± 0.01)	22.49 (± 0.08)	2.62 (± 0.02)	3.28 (± 0.12)	19.65 (± 0.15)	22.93 (± 0.14)
	A company	7.48 (± 0.08)	6.78 (± 0.04)	0.20 (± 0.01)	6.98 (± 0.04)	6.92 (± 0.01)	7.27 (± 0.07)	0.39 (± 0.01)	7.66 (± 0.06)

시료주입량(0.5 mL(A사), 0.08 mL(B사)), 퍼징 위치(40 mL 시료바이알 안(A사), 시료 기기내부로 유입된 후(B사)) 등 기기 특성 차이와 표준원액 매질의 차이로 인한 용해정도 때문인 것으로 판단되었다 (Table 1).

국가수질자동측정망 중 청암, 진주, 구미, 부여측정소의 하천 현장시료와 S, I, A회사의 폐수처리시설

방류수를 채취하여 NPOC법과 가감법으로 분석하였다(Figure 2; Table 4). 국가수질자동측정망의 4개 측정소 시료를 NPOC법으로 분석한 결과, A사 기기를 사용하였을 경우에 청암측정소는 3.70 mg/L, 진주측정소 4.23 mg/L, 구미측정소 7.57 mg/L, 부여측정소는 4.61 mg/L의 농도가 나왔으며, B사 기기의 경우에는 청암 3.19 mg/L, 진주 3.63 mg/L, 구미

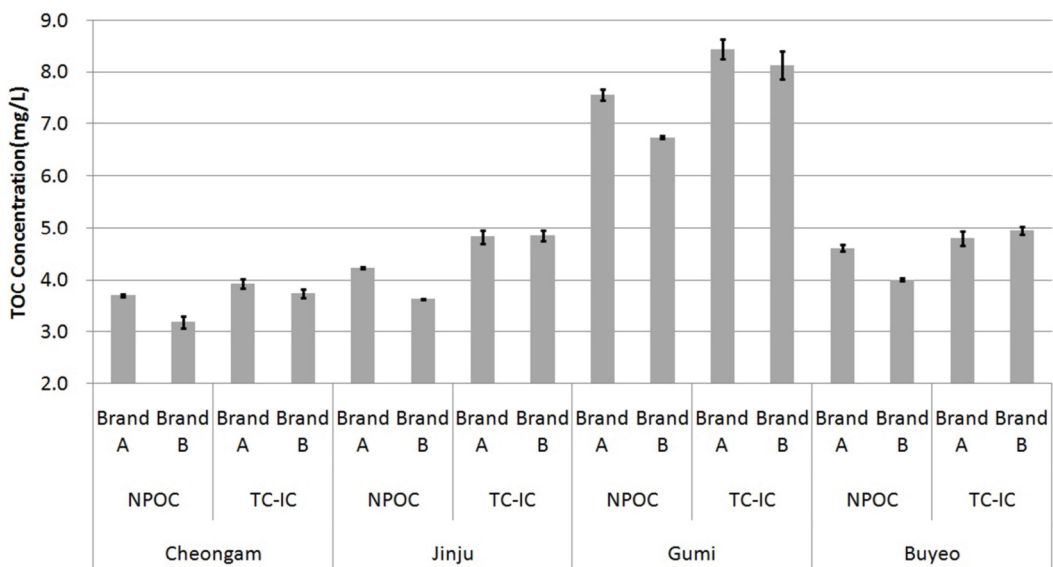


Figure 2. Total organic carbon analysis result of the National Automatic Water Quality Monitoring Network

6.74 mg/L, 부여 4.01 mg/L으로 측정되었다. 가감법의 경우 A사는 청암 3.93mg/L, 진주 4.83mg/L, 구미 7.57mg/L, 부여 4.61 mg/L의 농도로, B사는 청암 3.74 mg/L, 진주 4.85 mg/L, 구미 8.14 mg/L, 부여 4.95 mg/L으로 측정되었다. 현장시료 분석 결과 가감법이 NPOC법보다 더 높은 값을 나타내었으며, 제조사에 따라 NPOC법은 0.51~0.83 mg/L 차이가 있었고, 가감법의 경우 0.02~0.31 mg/L 차이가 있었고 A사가 B사보다 높은 측정값을 나타냈다.

폐수처리시설 방류수의 3개 시료의 경우 2개 시료(S, I회사)는 무기탄소(IC)가 50% 이상이지만 1개 시료(A회사)는 50% 미만이었다(Figure 3; Table 4). 2개 시료(S, I회사)의 경우 NPOC법 분석결과 A사는 8.49, 3.01 mg/L의 농도로, B사는 8.23 mg/L, 2.62 mg/L으로 측정되었고, 가감법의 경우 A사는 9.41 mg/L, 3.84 mg/L의 농도로, B사는 8.95 mg/L, 3.28 mg/L으로 측정되어 가감법이 NPOC법보다 더 높게 측정되었다. 나머지 1개의 시료(A회사)는 NPOC법으로 분석결과 A사는 7.48, B사는 6.92 mg/L의 농도로 측정되었고 가감법은 A사는 6.78 mg/L, B사는 6.92 mg/L의 농도로 측정되어 A사 총유기탄소분석기로 측정된 결과값이 통상 높게 측정되었던 다른 결과 값과는 상이한 결과가 나타났다.

하천 및 호소수 등 실제시료에 대해 적용한 논문에서 무기탄소의 양이 유기탄소 양의 2~10배 정도 많은 하천 및 호소 등 자연수에 대한 유기탄소 측정인 NPOC법이 가감법 보다 재현성 및 정량성에서 양호한 측정값을 나타나는 것으로 보였다(NIER 2005). 본 연구에서는 무기탄소 양이 유기탄소 양보다 2.7~4.9배 많은 하천 및 폐수시료에서 한 시료에 대해 3번 반복하여 분석한 표준편차 값이 NPOC법의 경우는 평균 0.054 mg/L (0.009~0.117 mg/L), 가감법은 평균 0.113 mg/L (0.038~0.275 mg/L)로 나타나 NPOC법의 재현성이 양호한 것으로 나타났다.

장비의 종류에 따라 측정값이 상이할 경우, 장비의 적합 및 부적합 판정에 영향을 미칠 수 있다. 수질오염공정시험기준의 총유기탄소-연속자동측정방법의 상대정확도 시험(주시험방법에 의한 방법)에서는 기준장비와 현장 측정기와의 차이가 15% (기준장비 측정값 기준) 초과되면 부적합이고, 환경측정기기 구조·성능 세부기준의 현장적용시험 시 0.50mg/L (측정값이 3.0 mg/L 미만에 적용), 15% (측정값이 3.0 mg/L 이상에 적용) 이하이어야 하나 초과 시 부적합이다 (NIER 2022b). 본 연구에서 A, B사에서 측정된 데이터를 장비 중 한 장비를 기준장비로 놓고 다른 장비 비교데이터로 하여 현장 계산식에 넣어보면 NPOC법

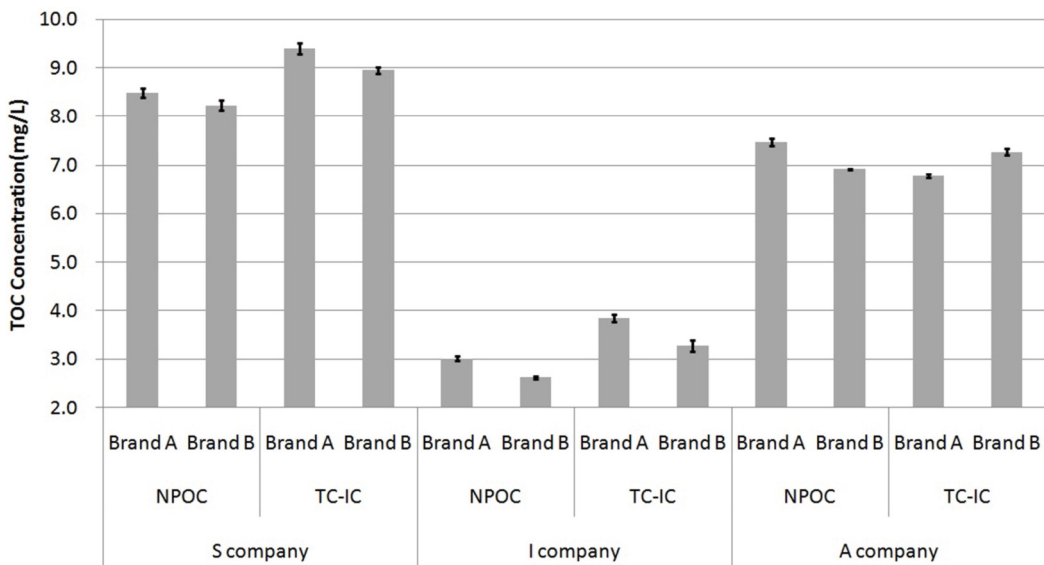


Figure 3. Total organic carbon analysis result of industrial wastewater treatment facility effluent

은 4.8% (총 21개 중 20개 적합)가 부적합이고 가감법은 9.5% (총 21개 중 19개 적합)가 부적합으로 판정되었다. 이에 따라 기기 선정 시 주의해야 하고 공정시험기준과 고시의 기준 값 설정 시 이러한 기기별 농도 값의 차이를 고려해야 할 것이다.

IV. 결론

본 연구는 수질오염공정시험기준에 시료의 총 탄소 중 무기탄소 비율이 50% 이상일 경우 NPOC법으로 분석하고, VOC가 수 mg/L 이상일 경우 가감법으로 분석하도록 기술되어 있어 이에 정제수에 표준원액을 첨가한 시료와 현장 시료의 분석을 통해 차이를 파악하고자 하였고, 국내 환경 시험실에서 대표적으로 사용하고 있는 총유기탄소분석기 2종류의 농도 값의 차이점을 확인하고자 하였으며, 이에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 시험결과 정제수에 무기성 탄소의 비율이 약 35, 55, 65%가 되도록 주입한 시험용액에서 총유기탄소 농도결과는 NPOC법과 가감법에서 모두 4.73~5.21 mg/L의 농도로 측정되어 무기탄소 비율이 50% 넘는 시료를 가감법으로 측정하여도 NPOC법과 큰 차이가 나타나지 않았다. 다만, TOC 농도가 낮은 시료는 TC에서 IC가 차지하는 비율이 매우 높기 때문에 TOC 측정값에 큰 영향을 미쳐 이러한 시료에는 NPOC법으로 측정하여야 할 것으로 사료된다.
2. VOC의 농도가 0.0283 mg/L, 0.0403 mg/L, 0.0460 mg/L이 되도록 희석하여 분석한 결과, NPOC법으로 분석할 때에 퍼징 때문에 유실되는 탄소량은 크지 않은 것으로 나타났다. 이는 NPOC법으로 측정된 결과값이 가감법으로 측정된 결과값보다 A사의 경우 0.31~0.42 mg/L, B사의 경우 0.03~0.16 mg/L 높게 측정되었기 때문이다. 이 결과는 메탄올 용매의 VOC 표준원액을 첨가하여 실험한 결과로 다른 여건의 실제 현장 시료와는 차이가 있을 수 있을 것으로 판단된다.

3. 국내에서 널리 사용하고 있는 총유기탄소분석기 2종류의 현장시료를 분석해본 결과 가감법이 NPOC법보다 더 높은 값을 나타냈고, 제조사에 따라 NPOC법에서는 0.51~0.83 mg/L 차이가 있었고, 가감법의 경우 0.02~0.31 mg/L 차이가 있었으며 A사가 B사보다 높은 측정값을 나타냈다. 이러한 차이는 환경측정기기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시에 따른 환경측정기기 구조·성능 세부기준의 현장적용시험 시 기준이 되는 장비에 대한 적합·부적합 결과에 영향을 미칠 수 있기 때문에 기기 선정 시 주의를 하여야 하며, 공정시험기준과 고시의 기준값 설정 시 이러한 기기별 농도 값의 차이를 고려한 평가 방법이 설정되어야 할 것으로 판단된다.

References

- Cho YB, Oh YK, Shin DC, Park CH. 2014. Distribution of total organic carbon and correlations between organic matters of sewage treatment plants. *J Korean Soc Environ Anal.* 17(4): 207-214. [Korean Literature]
- Hayakawa K, Hirose Y, Okamoto T, Hichiri S, Ohara T, Noto K, Inoue S. 2019. Modification of analytical procedure for determining total organic carbon in lake waters using a TOC analyzer. *Journal of Japan Society on Water Environment*, 42(6): 259-267.
- Kim BC, Jung SM, Jang CW, Kim JK. 2007a. Comparison of BOD, COD and TOC as the Indicator of Organic Matter Pollution in Streams and Reservoirs of Korea. *Korean Society of Environmental Engineers*, 29(6): 640-643. [Korean Literature]
- Kim JG, Shin MS, Jang CW, Jung SM, Kim BC. 2007b. Comparison of TOC, DOC Distribution and the Oxidation Efficiency

- of BOD and COD in Several Reservoirs and Rivers in the Han River System. *Journal of Korean Society on Water Quality*, 23(1): 72-80. [Korean Literature]
- Kim SH, Lee HS, Hur J, Choi BJ, Shin HS. 2016. 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. *J. Korean Soc Environ Anal*. 19(3): 155-162. [Korean Literature]
- MOE (Ministry of Environment). 2023. Enforcement Rules of the Water Environment Conservation Act, Ministry of Environment Ordinance No. 1027, Sejong. [Korean Literature]
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2005. Research on Total Organic Carbon Analysis in Fresh Water. National Institute of Environmental Research, Incheon. [Korean Literature]
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2011. Environmental Testing & Inspection QA/QC Handbook (2nd Edition). National Institute of Environmental Research, Incheon. [Korean Literature]
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2022a. Standard Methods for Analysis of Water Pollution. National Institute of Environmental Research, Incheon. [Korean Literature]
- NIER (National Institute of Environmental Research). 2022b. Notice on type approval and quality inspection of environmental measuring equipment. National Institute of Environmental Research, Incheon. [Korean Literature]
- Park JS. 2014. Development of Analytical Method and Water Quality Standards for Total Organic Carbon (TOC). Ph.D. dissertation. Chonnam National University, Gwangju. [Korean Literature]
- Park YJ, Lee SJ, An KG. 2019. Analysis of fish ecology and water quality for health assessments of Geum-River watershed. *Korean J. Environ Ecol*. 33(2): 187-201. [Korean Literature]
- SSKC: TOC measurement method [Internet]. c2018-2023. Gangnam: Shimadzu Scientific Korea Corp; [cited 2023 Sep 9]. Available from: <https://www.shimadzu.co.kr/products/toc/toc50th/what/02.html>