

## 부유물질 연속자동측정기 기준물질의 선정

안양기<sup>†</sup> · 박종환 · 홍경기 · 장희수 · 최성현<sup>1</sup> · 최종우<sup>1</sup>

한국환경공단, <sup>1</sup>국립환경과학원

### Selection of Reference Material for Automatic Continuous Measurement of Suspended Solids

Yang-ki An<sup>†</sup>, Jong-hwan Park, Gyeong-ki Hong, Hee-soo Jang,  
Sung-hun Choe<sup>1</sup>, and Jong-woo Choi<sup>1</sup>

Korea Environment Corporation, National Institute of Environmental Research  
<sup>1</sup>Environmental Research Complex, Incheon 404-708, Korea

Received July 28, 2011/Accepted December 26, 2011

Suspended solid (SS) is a particulate matter less than 2 mm in water and an important indicator of Environmental Water Quality. SS was traditionally analysed by weighing in laboratory. Recently, automatic continuous measurement of SS was included as a routine monitoring of Water Tele-Monitoring System (TMS) in Korea by "Law for Environmental Testing and Inspection" and by "Law for Water Quality and Aquatic Ecosystem Preservation." However, the standard material for this automated SS analysis is not well defined in the Korean official method. The research used microcrystalline cellulose which is the standard material of ISO 11923 as a reference material and used cellulose fiber medium and Inulin as comparative materials which have same molecular formula with microcrystalline cellulose. Recovery rates of microcrystalline cellulose, cellulose fiber medium, and Inulin were 100.1%, 100.5%, and 30.9%, respectively. Some part of Inulin was dissolved in distilled water, so it cannot be used for the standard material. The variation coefficients of microcrystalline cellulose, cellulose fiber, and inulin were 5.5%, 7.7%, and 6.0%, respectively. The correlations between laboratory SS and TMS results for all materials were very high ( $r > 0.99$ ). It seems like that microcrystalline cellulose suggested by ISO can be the best standard material for TMS within the conditions tested in this research.

**Key words:** suspended solids (SS), turbidity, recovery, coefficient of variation, correlation coefficient, TMS

### 1. 서 론

부유물질은 수중에 부유하고 있는 입자성 물질(2 mm 이하)로서 국내수질환경의 중요한 지표로 규정되어 수질환경기준 및 배출허용기준 등으로 규제<sup>1)</sup>하고 있으며 실험실에서 여과 전후의 무게 차이를 측정하는 방식으로 분석<sup>1,2)</sup>하고 있다. 2006년 6월에 부유물질 연속자동 측정기가 '환경 분야 시험·검사 등에 관한 법률'에서 형식승인 대상에 포함되었으며 2008년도부터는 '수질 및 수생태계 보전에 관한 법률'에 의거하여 수질원격감시체제(tele-monitoring system, TMS)가 도입되었는데

이때부터 형식승인을 받은 부유물질 연속자동측정기가 현장에서 광범위하게 사용되고 있다.<sup>3)</sup>

환경 분야 시험·검사 등에 관한 법률에서는 환경측정기기의 신뢰성을 확보하기 위해 정도검사 제도를 규정하고 있으며 이에 따라 부유물질 연속자동측정기도 표준용액을 이용하여 정도검사를 주기적으로 수행해야 한다. 정도검사는 수질오염공정시험기준에서 정하는 표준물질을 이용해야 하나 부유물질 연속자동측정기의 표준용액(RM, Reference Material)은 규정되어 있지 않다. 따라서 측정기기의 표준상태를 확인 할 수 있는 방법이 없는 실정이다.<sup>1)</sup>

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

Tel: +82-32-590-4648, Fax: +82-32-590-4669, E-mail: anbear@keco.or.kr

국내·외에서 부유물질은 중요한 수질기준 중 하나이다. 하지만 대부분의 선진외국에서는 부유물질측정기의 측정원리로 중량을 측정하는 부유물질보다는 빛에 산란되는 탁도(turbidity)의 개념을 적용시키고 있다. 이는 부유물질에 대한 많은 연구와 연속측정기의 이론적 적용이 어렵다는 것을 시사한다.<sup>1,4)</sup>

부유물질 연속자동측정기는 탁도의 측정원리인 광산란 방식을 대부분 적용하고 있다. 광산란방식의 측정원리는 산란되는 빛을 이용하는 방식이다. 발광부에서 발생한 일정강도의 빛은 매질을 통과하면서 빛의 강도 차이가 발생된다. 이러한 빛의 양을 수광부에서 측정하여 이것을 주파수로 변환시키는 원리이다. 따라서 수중의 입자농도가 높을수록 선형성이 떨어지고 투과광의 세기가 기하급수적으로 감소하는 단점을 가지고 있다.<sup>6,8)</sup>

부유물질 측정원리로 사용되는 중량 차이 방식과 자동측정에서 주로 사용하는 광산란방식은 서로 간의 뚜렷한 상관성을 보이고 않고 있으며<sup>6,9,10)</sup> 입도와 유기물 함량 등 부유물질의 특성변화가 크지 않은 대부분 단일지점에서 일정기간에 대한 부유물질과 탁도의 상관성 활용이 가능할 수도 있지만 기후와 토양, 지리적 여건 그리고 수문학 등의 영향 등으로 다른 결과를 보여 줄 수도 있다.<sup>5,9,10)</sup>

본 연구에서는 주변 환경에 영향을 받는 지점에 대한 부유물질농도와 탁도의 상관성을 표준물질 통하여 확인하고자 하였다. 특히 부유물질 측정과 관련하여 국제규격(ISO 11923)으로 사용되는 Micro crystalline Cellulose가<sup>4,6)</sup> 자동 측정기의 탁도 측정(광산란 방식)

과 상관성이 있는지 확인하여 TMS 장치를 위한 표준물질로 사용할 수 있는 가를 검토하였다. 왜냐하면 현재까지 국내에서 부유물질측정기에서 사용 중인 표준물질(reference material, RM)은 광산란 방식에서 사용되는 formazine이다.<sup>1,3)</sup> 대부분 자동측정기가 탁도 측정원리를 이용하고 있기 때문이다. 결국 부유물질 표준 용액에 대한 규정이 없기 때문에 ISO에서 제시한 물질의 균질여부를 확인하고, 국내외에서 비교되지 않는 탁도 측정기와의 상관성을 확인하고자 하는 것이다.

본 연구의 결과로 수질 TMS에서 활용중인 부유물질 측정기에 적용할 수 있는 표준물질을 제안할 수 있을 것이다. 우리는 ISO에서 규정한 물질을 RM으로 규정하고 두 종류의 비교 물질(CM, Comparative Material)을 다양한 농도로 제조하여, 중량검출법(수분석)으로 분석한 결과로 회수율과 변동계수(CV, Coefficient of Variation)를 검증하고, 광산란 방식을 이용한 부유물질 연속자동측정기와의 상관성을 확인하였다.

## 2. 재료 및 방법

본 연구에서는 실험대상용 부유물질 표준물질로 다음과 같이 세 종류 즉, RM으로는 ISO 11923에서 제시한 Micro Crystalline Cellulose를 그리고 비교물질로는, TLC(Thin layer chromatography)에서 사용되는 RM과 유사한 물질인 Cellulose fibrous medium과 Inulin(RM과 분자식 동일)을 실험 대상물질로 선정하였다(Table 1).

RM과 CM의 균질성 여부와 ISO에서 제시한 농도가 정확한 것인지 검증하기 위해 국내의 배출허용기준과 형식승인 범위 등을 고려하여 7개의 농도를 선정하였으며 CM<sub>2</sub>의 경우에는 비교를 위해 3개의 농도만을 선정하였다(Table 2). 모든 시료는 수질오염공정시험기준에서 정한 중량검출법을 이용하여 5회 이상 분석하였다. 실험 방법은 미리 무게를 단 유리섬유 거름종이(GF/C)를 여과기에 부착하여 일정량의 시료를 여과시킨 다음 항량이 될 때까지 건조하여 무게를 달아 여과전·후의 유리섬유 거름종이의 무게차를 산출하여 부유물질의 양을 구하는 방법이다.<sup>2,3,4)</sup>

$$\text{부유물질(mg/L)} = (b-a) \times \frac{1,000}{V}$$

여기서, a : 시료 여과전의 유리섬유 거름종이 무게(mg)

b : 시료 여과후의 유리섬유 거름종이 무게(mg)

V : 시료의 양(mL)

**Table 1.** Reference material and comparative materials

	RM (Reference Material)	CM <sub>1</sub> (Comparative Material 1)	CM <sub>2</sub> (Comparative Material 2)
Substance	Micro crystalline Cellulose	Cellulose fibrous, medium	Inulin
Molecular formula	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>
CAS No.	9004-34-6	9004-34-6; d 0.6	9005-80-5
Source	ISO 11923:1997	-	-

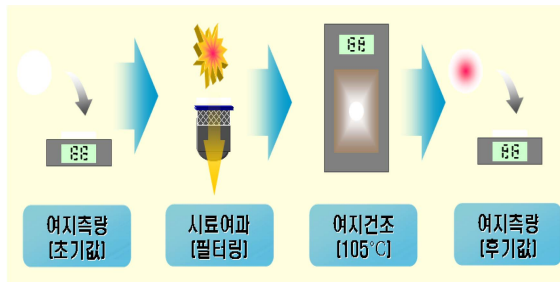


Fig. 1. Process of SS determination

검증방식으로는 회수율(R, recovery)과 변동계수(CV, coefficient of variation) 통계처리를 사용하였다. 회수율은 측정값의 평균을 기준값으로 나누어 백분율을 구하는 방법이며 표준값을 기준으로 측정값이 얼마나 표준값에 근접하였는지를 확인하는 통계방식이다. 변동계수는 측정값의 표준편차를 평균으로 나누어 백분율을 구하는 방법이다. 측정값의 산포도 및 정밀도를 확인하는 통계방식으로 널리 활용되고 있고, ISO 11923에서 제시한 1994년도의 독일에서 실시한 RM의 실험실 비교결과와 수치 비교를 위해서 사용하였다.<sup>4)</sup> 검증이 완료된 RM과 CM은 광산란방식의 부유물질 연속자동측정기와 상관성을 확인하였다. 실험에 사용된 연속자동측정기는 형식승인을 2008년도에 받은 HACH사의 Solitax sc 모델(형식승인번호 : 제 WTMS-SS-2008-13호)을 사용하였다.<sup>7)</sup>

실험방법은 탁도 표준용액(Formazine)을 일정하게 교반(4 RPM) 시킨 상태에서 교정한 연속자동측정기를 RM과 CM에 담가서 측정값을 5분 간격으로 확인하였다. 최종적으로 RM에 대한 농도를 증량검출법으로 검증한 값으로 기준으로 광산란법 부유물질 연속자동측정기 측정값과의 상관관계수(correlation)를 구하였다.<sup>7)</sup>

상관계수(r)는 두변수가 얼마나 직선에 가까운가를 나



Fig. 2. Photography of suspended solids analyzer (Hach Solitax sc)

타내는 척도로써 보통 0.7 이상이면 매우 높은 상관성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

### 3. 결과 및 고찰

RM으로 사용된 Micro crystalline cellulose와 비교 물질인 CM<sub>1</sub> 즉, cellulose fibrous medium을 7개의 농도로 제조하여 공정 기준의 SS 분석법과 비교한 결과 RM과 CM<sub>1</sub>의 회수율은 100% 부근으로 ISO에서 권장하는 90%~110% 범위에서 측정되었다. 두 종류의 물질 모두 셀룰로오스로 성분이 이루어져 있기 때문에 물에 용해되지 않고, 농도를 유지할 수 있는 것으로 판단된다. 그러나 세 농도에서 비교한 CM<sub>2</sub>의 경우에는 회수율이 26.6%~35.3%(평균 30.9%) 범위에서 측정되었다. Inulin은 다당류 성분으로 증류수에 일정량이 용해되는 것으로 알려져 있기 때문에 표준물질로서 사용하기에는 힘든 것으로 확인되었다.

변동계수는 모든 물질의 측정값 평균이 10% 이하로

Table 2. SS Concentrations of reference material and comparative materials

Experimental Method	Substance	Concentration (mg/L)							
		5	10	20	30	50	80	180	
Wet Analysis	Weighing	RM	○	○	○	○	○	○	○
		CM <sub>1</sub>	○	○	○	○	○	○	○
		CM <sub>2</sub>	○				○		○
Automatic continuous measurement	Light scattering	RM	○	○	○	○	○	○	○
		CM <sub>1</sub>	○	○	○	○	○	○	○
		CM <sub>2</sub>	○				○		○

확인되었다. RM은 0.7%~10.4%(평균 5.5%)로 측정되었고, CM<sub>1</sub>의 경우 1.7%~13.6%(평균 7.7%)로 가장 높은 산포도를 보임으로써 물질의 균질성은 약간 떨어지는 것으로 확인되었다. CM<sub>2</sub>의 경우에도 1.2%~10.8%(평균은 6.0%)로 증류수에 일정량이 용해되지만 물질의 균질성은 유지되는 것으로 확인되었다.

ISO 11923에서는 1994년도에 독일에서 실시한 RM의 변동계수 결과를 제시하고 있다. 변동계수 결과의 최대값이 9%로, 이번 실험의 최대값(10.4%)과 유사하므로 RM의 균질성이 매우 우수한 것으로 판단된다.<sup>4)</sup>

실험실 SS 측정(Y)과 광산란방식의 자동측정 결과(X)의 상관관계를 알아보기 위한 회귀 분석을 실시한 결과 RM의 측정값은 SS 측정값의 27.7%~32.1%(평균 29.9%) 정도였으며, CM<sub>1</sub>은 20.2%~23.9%(평균 22.1%)로서 20% 이상이지만 CM<sub>2</sub>는 4.8%~14.0%(평균 9.4%)로서 편차가 매우 큰 것으로 확인되었다. 셀룰로오스 계열의 RM과 CM<sub>1</sub>은 유사한 특성으로 30% 부근의 회수율을 유지하였으나 변동계수는 중량검출법에 비해서 매우 낮게 측정되었다. RM의 변동계수 0.3%~2.9%(평균 1.6%)이고, CM<sub>1</sub>은 1.1%~3.6%(평균 2.3%)이고, CM<sub>2</sub>는 1.0%~3.2%(평균 2.1%)로서 평균값이 3% 이하로 확인되었다. 광산란 방식은 시료를 1회성으

로 분석하는 것이 아니라, 담근 상태에서 측정하기 때문에 측정값의 정밀도가 중량검출법에 비해서 우수한 것으로 판단된다.

이와 같은 시험결과를 이용하여 각 물질별로 중량검출결과와 광산란방식을 이용한 측정 결과간의 상관계수(r)를 구하였다. 모든 물질의 상관계수가 0.99 이상으로 계산되어 두 변수간의 관련성이 매우 높은 것으로 확인되었다. 세 가지 물질 모두 중량검출법과 광산란 방식 간의 일정한 상관수식을 적용하기 위하여 회귀곡선을 확인하였다. 두 변수 간의 상관 수식을 확인한 결과 결정계수(R<sup>2</sup>) 값이 RM은 0.997, CM<sub>1</sub>은 0.993이고, CM<sub>2</sub>는 0.971로서 매우 높은 것을 확인되었다(Table 2, Fig 3). 이러한 결과로 셀룰로오스 계열의 물질이 부유물질 측정에 있어서 중요한 액상에서 균질화된 물질구성을 보이는 것을 알 수 있었다. 한편, 중량검출법(물질의 무게를 측정하는 방식)과 광산란법(빛의 산란을 측정하는 방식) 간의 상관성을 규정하기 위해서는 다양한 조건의 검토가 필요하다. 이번 연구에서는 교반속도를 4 RPM으로만 유지하였으나, 교반속도를 2 RPM으로 변경 하였을 때 측정값의 감소경향을 보였기에, 적절한 교반속도 및 현장의 다양한 물질 성상에 적용하는 연구가 더 필요할 것으로 본다.<sup>6,8,9,10)</sup>

**Table 3.** Comparison of wet analysis (SS) and TMS measurement between reference material and comparative materials

	Conc. (mg/L)	RM		CM <sub>1</sub>		CM <sub>2</sub>	
		Weighing	Light scattering	Weighing	Light scattering	Weighing	Light scattering
Average (mg/L)	5	4.7	1.6	4.8	1.2	1.3	0.7
	10	10.1	3.1	9.9	2.5		
	20	21.1	5.8	19.1	4.0		
	30	30.7	9.1	30.0	5.2		
	50	49.9	14.4	50.3	10.2	17.5	2.4
	80	81.4	22.1	87.5	18.8		
	180	178.3	53.4	192.3	43.0	63.6	10.5
Recovery (%)	Min	95.2	27.7	91.6	20.2	26.6	4.8
	Max	105.0	32.1	109.3	23.9	35.3	14.0
	Ave.	100.1	29.9	100.5	22.1	30.9	9.4
CV (%)	Min	0.7	0.3	1.7	1.1	1.2	1.0
	Max	10.4	2.9	13.6	3.6	10.8	3.2
	Ave.	5.5	1.6	7.7	2.3	6.0	2.1
Correlation(r)		0.999		0.999		0.996	
Regression		Y= 3.36X + 1.19		Y= 4.45X + 2.33		Y= 6.13X - 0.28	
Coefficient of determination (R <sup>2</sup> )		0.997		0.993		0.971	

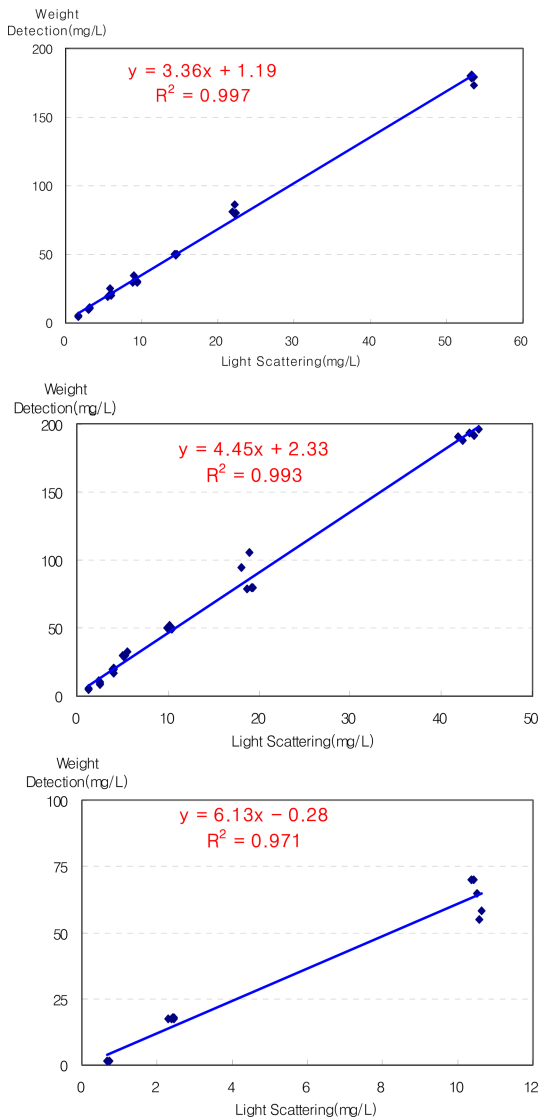


Fig. 4. Regression analysis between weighing and TMS measurement for RM, CM<sub>1</sub>, CM<sub>2</sub>

#### 4. 결 론

본 연구를 수행한 결과 ISO 11923에서 RM으로 제시한 Micro crystalline cellulose는 수질오염공정시험기준에서 정한 중량검출법으로 시험한 결과 회수율과 변동계수에서 매우 신뢰성 있는 검증 결과를 보여주었다. CM<sub>1</sub>로 제시한 Cellulose fibrous medium도 검증 결과가 매우 우수하였지만 시료의 균질성이 약간 떨어

지는 것으로 확인되었다. CM<sub>2</sub>로 제시한 Inulin은 수중에 용존 됨에 따라 동일한 분자식이어도 물질의 성상이 다를 수 있다는 것을 확인하였다. 따라서 Micro crystalline Cellulose만이 부유물질 연속자동측정기의 표준물질로서 활용이 가능할 것으로 판단된다. 또한, 광산란방식의 연속자동측정기와의 상관성은 모든 물질이 매우 높았으며, 서로간의 값 차이는 약 3배 정도였다. 이는 formazine으로 교정한 연속자동측정기의 특성 때문에 표준물질을 RM으로 규정하여 교정한다면 일치된 값을 보일 수 있을 것이다.

#### 참고문헌

1. “수질오염공정시험기준”, 2008.07.10, 163-164, 국립환경과학원
2. “KS I ISO 11923 수질-유리섬유 필터를 이용한 부유물질 측정방법”, 2008.11.10, 기술표준원
3. “환경측정기기의 형식승인·정도검사 등에 관한 고시”, 2010.12.31, 143-145, 국립환경과학원
4. “ISO 11923:1997 Determination of suspended solids by filtration through glass-fiber filters”, 1997, ISO
5. David J. Lewis, Kenneth W. Tate, Randy A. Dahlgren, and Jacob Newell “Turbidity and Total Suspended Solid Concentration Dynamics in Streamflow from California Oak Woodland Watersheds”, *USDA Forest Service Gen. Tech. Rep. PSW-GTR-184*, 2002, 4, 107-118
6. J. Y. Park and W. Jung “Measurement Theory Development of Suspended Solid Concentration Using Glass Fiber Membrane Module”, *Membrane Journal*, 2009, 4, 268-276
7. “환경측정기기 정확도/정밀도 개선연구”, 2010.12, 78, 국립환경과학원
8. Lewis, J “Turbidity-controlled suspended sediment sampling for runoff-event load estimation”, *Water Resources Research* 32, 1996, 7, 2299-2310
9. Clifford, N. J, Richards, K. S, Brown, R. A, Lane, S. N. “Laboratory and field assessment of an infrared turbidity probe and its response to particle size and variation in suspended sediment concentration”, *Journal of Hydrological Sciences* 40, 1995, 6, 771-791
10. Gippel, C. J. “Potential of turbidity monitoring for measuring the transport of suspended solids in streams”, *Hydrological Processes*, 1995, 9, 83-97