

환경수 중 유기물량 지표로서 TOC, UVA 및 COD_{Mn}간의 상관관계

변주대* · 김태동* · 이석기** · 홍태기*** · 김현욱[†]

서울시립대학교 환경공학부, *안동대학교 환경공학과, **동일시마즈, ***한서대학교 화학과

Correlation between TOC, UVA and COD_{Mn} of Environmental Water Samples

J. Byoun*, T. Kim*, S. Lee**, T. Hong***, and H. Kim[†]

Dept. of Environmental Engineering, University of Seoul

**Dept. of Environmental Engineering, Andong University*

***Dongil Shimazu, ***Dept. of Chemistry, Hanseo University*

These days, Korean government expanded the national stream water quality tele-monitoring system and required each wastewater treatment facility to install a water quality tele-monitoring system at its discharge. Therefore, automatic water quality monitoring instruments and their principles of measurement (especially, ones for organic contents of a water sample) are attracting attentions from water quality scientists and engineers. To measure organic contents of water, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD_{Mn}) and ultraviolet absorption (UVA) are often employed in automatic systems. In this study, TOC, COD_{Mn}, and UVA of water samples collected from different streams were compared and correlated. In short, these parameters showed relatively good correlation each other; R²s were 0.819~0.954 and 0.656~0.916 for TOC vs COD_{Mn} and UVA and COD_{Mn}, respectively. However, at low organic contents, these parameters were not strongly correlated.

Key words: TOC, UVA, COD_{Mn}, Wastewater TMS, National stream water quality tele-monitoring system

1. 서 론

1991년 3월과 4월 2차례의 폐놀 오염사고, 1994년 1월 수질오염사고, 2008년 4월의 폐놀오염사고 등의 하천오염사고는 환경부로 하여금 전국 주요상수원 및 오염사고 취약지역 등의 수질상태를 연속적으로 측정 및 감시하기를 요구 받았다. 특히, 1991년의 오염사고는 32톤의 폐놀 원액이 낙동강으로 유입되어 상수도 공급이 중단되고, 약 2000건의 피해 사례가 발생하여 보상이 이루어졌다. 여기에는 8명의 임산부도 포함이 되었다고 한다. 따라서 수질오염사고를 조기에 발견하여 신속히 대처할 수 있는 방안을 구축하게 되었다. 이러한 방안들 중에 하나로 국가 주요 하천, 호소에 대한 수질 자동측정망이 설치되어(2007년 기준, 49개 지점에서 운

영 중; 7개 지점에 대한 설치 진행 중) 운영 중에 있다. 2007년 11월부터는 수질자동측정망을 토대로 한 수질오염조기 경보체제가 본격적으로 운영되고 있다(Fig. 1).

또한 정부는 하천이나 호소에 유입되는 오염물질의 발생원인 공단이나 종말처리장의 배출수 모니터링 및 수질관리를 위하여 2004년 10월 폐수배출업소 수질원격감시시스템(TMS: Tele Monitoring System) 관리계획을 수립하고, 2007년 5월 「수질 및 수생태계 보전에 관한 법률」 개정을 통해 본격적으로 추진하고 있다. 이 TMS가 온전히 구축이 되면, 전국의 하천과 호소뿐만 아니라 오염물질 발생원에 대한 원격감시가 가능하게 된다. 또한, 수질원격감시시스템과 국가수질자동측정망은 서로 연계되어 국가 수질오염총량제 추진에 있

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h_kim@uos.ac.kr

어서 중요한 기능을 하게 될 것이다. 수시로 갱신되는 오염 배출량과 하천 수질을 이용하여 보다 정확하고, 신속한 수질오염 할당량을 계산할 수 있을 것이다(Fig.

반면 수질자동측정망에서는 TOC가 측정되고 있기 때문에, 이 두 항목에 대한 상호 교환성이 검토되어야 할 것이다.

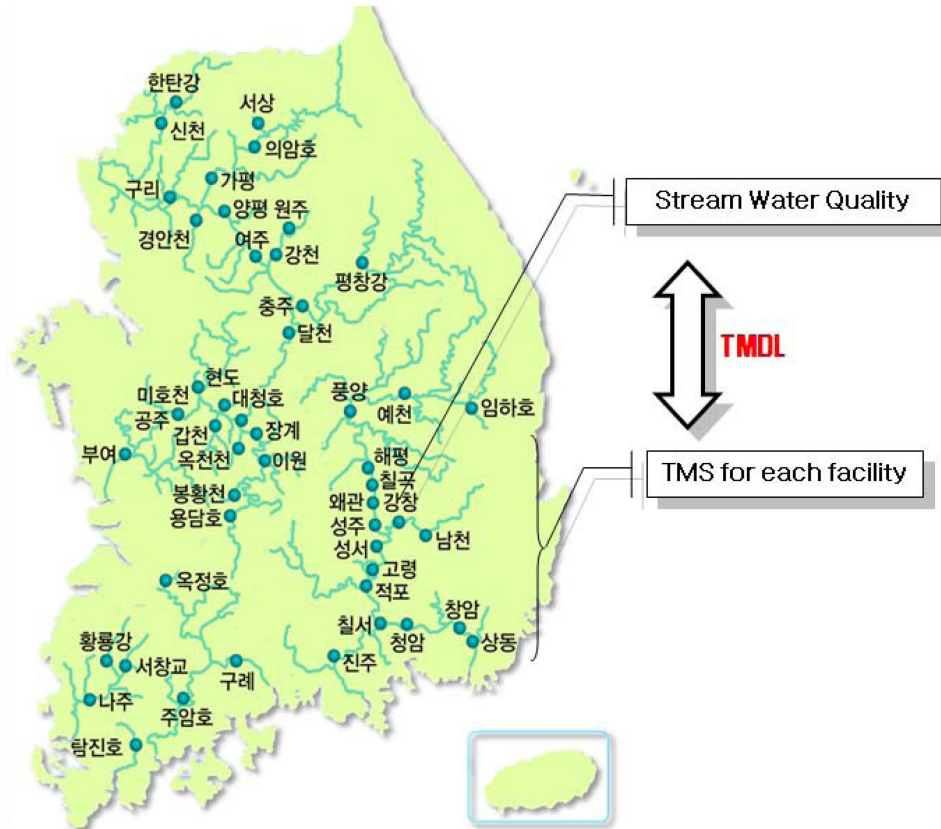


Fig. 1. Nation-wide on-line water quality monitoring station and its potential relationship with water quality tele-monitoring systems for wastewater treatment facilities.

1).

수질자동측정망이나 수질 TMS의 경우 다양한 항목에 대해서 측정하고 있다. 수질자동측정망은 총유기탄소(TOC), 용존산소(DO), pH, 총인(TP), 총질소(TN), VOCs, 중금속, 생물 독성 등을 대상으로 하고 있으며, 수질 TMS의 경우 BOD(또는 COD_{Mn}), TN, TP, pH, SS 등을 대상항목으로 측정하고 있다. 특히 측정 항목 중에서 수질자동측정망에서는 수중의 유기물 양을 측정하기 위해서 TOC를 측정하고 있으나, 수질 TMS는 유기물 함량 측정을 위해서 BOD 혹은 COD_{Mn}를 측정한다. 향후, 수질오염총량제 시행에 있어서 수질자동측정망의 자료와 배출사업장 수질 TMS에서 얻어진 자료간의 교환이 쉬워야 할 것이다. 하지만, 유기물 함량에 있어서, 배출사업장에 대해서는 COD_{Mn}가 측정되는

아무리 복잡한 유기물질이라도 그 기본은 탄소이다. 수중에 존재하는 모든 유기물질은 산화제나 열에 의해서 산화될 때, 이산화탄소로 전환되는데, 이때 발생하는 이산화탄소를 정량화하는 것이 TOC 분석법이다. TOC는 그 정확성 때문에 하천수(Meyer and Edwards, 1990), 하수(Hong et al., 2002) 및 산업폐수(Matthews, 1992)에 존재하는 유기물의 총량을 측정하는 데에 사용되고 있다.

오염된 물의 유기물 지표인 생물학적 산소 요구량 측정은 수질관리가 시작된 이래 지속적으로 사용되어 왔으나, 긴 측정시간과 실험시간 큰 오차를 갖고 있다. 화학적 산소요구량은 산화제의 소모량을 산소소모량으로 전환하여 측정하는 방법으로 BOD 측정보다 짧은 시간 내에 분석결과를 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있

다. 폐수 TMS에서 사용되는 COD 연속자동측정기의 50% 이상이 과망간산염에 의한 유기물 산화반응을 이용하여 산소소모량을 계산하는 COD_{Mn}법을 채택하고 있다(Miller et al., 2001).

또한, 시료의 COD 자동측정의 한 방법으로 이용되는 자외선 흡광도(UVA: ultraviolet absorption)법도 있다. 이는 단순히 시료의 UVA를 측정하여 수중의 유기물량을 간접적으로 나타내는 방법이다. 시료의 특성(탁도, 색도 등)에 따라 많은 영향(매질효과)을 받기는 하지만, 그 사용의 편이성 때문에, 자동측정망에 도입이 고려되고 있다.

본 연구에서는 여러 가지 환경수에 대해서 TOC, COD_{Mn}법 및 UVA 측정하고 통계적으로 비교하여, 각 측정항목 사이의 상관관계를 규명하고자 한다. 이를 통해서 각 측정방식의 적용에 있어서 주의를 하여야 할 사항 등을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. Quality Assurance/Quality Control

본 시험에 사용된 측정 TOC 자동측정기기는 UV 광산화 방법보다 유기물질 분해율이 높은 연소산화 방법으로 가장 안정적인 바탕값을 갖는 680 연소로를 사용하는 동일시마즈(주)사의 TOC-2010K를 사용하였다. UV 자동측정기는 역시 동일시마즈(주)사의 UVM204를 사용하였다. UV의 파장은 254nm에 설정하였다.

기기의 정도관리는 ISO에서 작성한 품질관리 기준에 따라 제조된 시료시험, 재현성, 검출한계 및 검량선, 표준용액 분석 등을 시행하여 기기의 정확성을 검토 하였다. 본 비교시험에서 분석 자료의 정확성 및 비교 가능성을 확인하였다.

TOC와 UV 자동측정기기의 정밀도와 재현성을 평가 하기 위하여 사용된 시료는 50.0 mg/L TOC 표준 용액(Nacalai Tesque, Japan)과 112±5.3 mg/L의 농도로 제조된 TOC 시료(TOC 자동측정기 only) 및 3개의 다른 하천에서 채수된 시료에 대한 반복 측정을 수행 하였다.

COD_{Mn} 분석에 대한 오차는 이론적 COD 농도 5.0 mg/L로 제조된 글루코오스 시료와 지역 하수처리장 방류수를 채수 및 여과한 시료를 7차례 반복 분석을 통해서 평균값과 표준편차를 계산하였다. 이를 통해서 분석의 정확성 및 재현성을 평가하였다.

2.2. 실시료의 채수 및 분석

이번 시험에 사용된 환경수는 8개 다른 하천에서 채수된 것을 사용하였다. 채수된 하천수는 30분간 자연 침강시키고, 상층의 비침강 부분만을 분리하여 분석에 사용하였다. 모든 시료는 채수 후 24시간 이내에 측정을 완료하였다.

2.3. 분석 자료의 처리

3개의 다른 하천에서 채수된 시료의 TOC와 UV 흡광도, COD_{Mn} 농도를 분석하고, 각각의 분석결과에 대한 정량관계 분석을 위해서 선형 회귀식을 작성하였다. 구해진 회귀식의 상관계수 r에 대한 신뢰성 평가(신뢰도는 99%, $p=0.01$)도 실시하였다. 회귀식의 상대표준편차와 상대오차를 계산하고, 동시에 시료의 기기 환산값과 실제 측정값으로 계산된 상대 오차값 10% 이내와 20% 이내에 존재하는 측정 자료의 비율을 통계하였다. 상대표준편차는 TOC의 잉여표준차와 COD_{Mn}의 평균값의 비이며, 환산값과 실제측정값 사이의 평균편차를 반영하였다. 상대오차는 각각의 환산값과 실제 측정값 사이의 상대오차이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TOC, UV 측정기기 및 COD_{Mn} 수분석의 정확성 검증

먼저 TOC 50.0 mg/L로 제조된 표준용액에 대해서, 기기의 재현성을 평가를 Table 1에 나타내었다. 6회 반복시험 결과, 평균 및 표준편차가 각각 50.0 mg/L, 0.70 mg/L로 계산되어 1.4%의 RSD를 보였다. TOC 농도 112±5.3 mg/L로 제조된 시료에 대해서도 각각 113 mg/L, 1.27 mg/L의 평균과 표준편차를 보여 높은 재현성을 나타냈다. 실제 시료에 대한 재현성 평가 결과 역시, 6-12%의 RSD를 나타내어, 측정에 있어서 좋은 재현성을 보임을 알 수 있었다.

UV 자동측정기의 경우에도, TOC 50.0 mg/L로 제조된 표준용액에 대한 기기의 재현성 평가에서 0.23%의 낮은 RSD를 나타내었다(Table 2). 실제시료에 대한 재현성 평가도 TOC 자동분석기와 비슷한 수준의 RSD(4.1-12%)를 나타내었다.

COD_{Mn} 분석에 대한 오차 측정을 위해서, 글루코오스로 제조된 시험용 시료(이론적 COD 농도 = 5.0 mg/L)에 대해서 7회의 복수 측정을 실시하여, COD_{Mn} 수분석의 정확성 및 재현성을 평가하여 Table 3에 나타

Table 1. Reproducibility test for TOC analyzer

시료	복수의 측정결과(mg/L)						평균값	표준편차	RSD %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
표준용액	48.8	49.5	50.1	50.7	50.3	50.4	50.0	0.70	1.4
제조시료	114	115	112	113	112	112	113	1.27	1.1
하천수 1	2.07	1.94	1.91	2.15	1.85	1.88	1.97	0.12	6.0
하천수 2	10.5	10.6	10.5	8.55	8.37	8.51	9.50	1.13	12
하천수 3	3.00	2.86	2.82	2.79	2.94	3.38	2.96	0.22	7.4

Table 2. Reproducibility test for UV analyzer

시료	복수의 측정결과(흡광도)						평균값	표준편차	RSD%
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆			
표준용액	0.517	0.518	0.517	0.518	0.517	0.520	0.518	1.17	0.23
하천수 1	0.055	0.056	0.052	0.052	0.053	0.050	0.053	2.19×10 ⁻³	4.1
하천수 2	0.080	0.088	0.093	0.097	0.101	0.114	0.096	0.012	12
하천수 3	0.035	0.035	0.034	0.035	0.035	0.037	0.035	9.80×10 ⁻⁴	2.8

내었다. 측정결과에서 나타난 것과 같이 제조된 시료에 대한 분석의 재현성 평가 결과 약 2.3%의 RSD를 얻을 수 있었다. 하수처리장 방류수에 대한 재현성 분석 결과 역시 낮은 RSD(1.1%)를 나타내었다. 결론적으로, 수분석에 의한 COD_{Mn}의 결정에 있어서 높은 정확성과 정밀도(혹은 분석의 숙련도)를 확인할 수 있었다.

이상의 결과에서 기기에 의한 TOC 혹은 UV 분석과 COD_{Mn} 수분석의 결과를 상대 비교하면 기기 자체에서 기인하는 오차 혹은 수분석에서 기인하는 오차가 시험결과 해석에 미치는 영향은 미비할 것으로 판단하였다.

3.2. 환경수의 TOC 혹은 UV와 COD_{Mn}의 비교

하천과 호소 등 8개의 지점에서 TOC와 COD_{Mn}의 상대비교 실험을 위해 채수하였다. 각 지점에서 20개의 시료를 시간을 달리하여 채수하여 분석하였다. 상대비교의 용이성을 위하여 COD_{Mn}으로 계산된 산소의 양을 산화과정에서 CO₂로 변환되는 탄소의 양으로 환산하여 비교하였다.

Table 4는 8개 지점에서 채취된 시료의 COD_{Mn} 농도를 나타내었다. 측정 범위는 1.70~17.0 mg/L로 채

취지점에 따라 큰 농도차이를 보였다. 또한 COD_{Mn} 농도와 TOC의 농도비의 평균값은 0.54~1.01로써 지역에 따라서 차이를 보였다. MnO₄에 의해서 산화되지 않는 유기물이 존재하는 경우, 유기물을 연소하여 탄소의 양을 측정하는 TOC 기기의 결과보다 낮은 측정값을 보일 수 있다.

TOC 및 COD_{Mn}의 측정결과에 대해서 선형회귀를 통한 상관관계를 검토하였다(Fig. 2). 분석 결과, TOC가 COD_{Mn}보다 항상 높은 수치를 나타내는 것으로 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 2의 그림에 잘 나타나져 있는데, 시료에 따라서 분석된 COD_{Mn} 값이 TOC 값의 절반에 미치는 경우도 있는 것을 볼 수 있다. 이는 분석된 시료들 중에 포함된 유기물의 산화용이성에 따라서 COD_{Mn}의 값이 차이를 보이는 데에서 기인하는 것으로 판단된다. 또한, Table 4에 제시된 바와 같이 낮은 농도 범위(1-3 mg/L)의 유기물을 갖은 환경시료에 대해서 두 가지 측정인자들 간에 상관성이 낮은 것으로 확인할 수 있었다. 이는 시료 중에 포함된 유기오염물의 양이 실험실 COD_{Mn} 측정방법의 정량하한에 도달하였거나 또는 근접되어 있었기 때문으로 사료된다. 하지만, 3 mg/L 이상의 COD_{Mn} 농도를 갖은 환경시료에

Table 3. Reproducibility test for manual COD_{Mn} analysis

시료	복수의 측정결과(mg/L)							평균값	표준편차	RSD %
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇			
표준용액	5.0	5.3	5.1	5.1	5.2	5.0	5.0	5.1	0.12	2.3
방류수	9.6	9.8	9.6	9.8	9.6	9.6	9.6	9.7	0.10	1.1

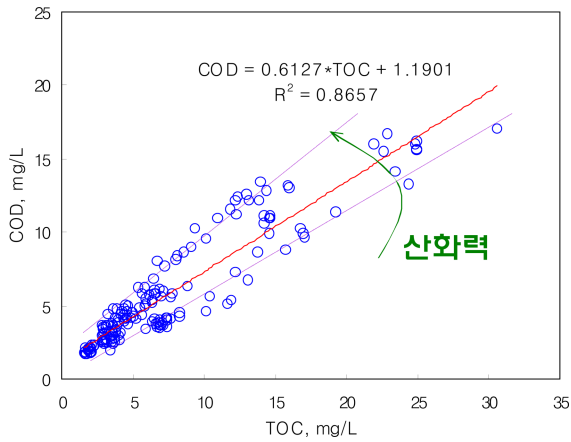


Fig. 2. Correlation between TOC and COD_{MN}.

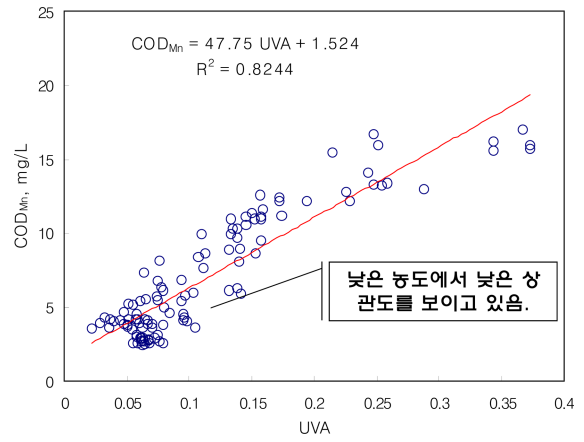


Fig. 3. Correlation between UVA and COD_{MN}

대해서는 TOC와 COD_{Mn} 사이에 상관성이 0.819~0.954로 상당히 높은 것을 확인할 수 있었다. 여기서 환경시료의 종류에 따라서, COD_{Mn}값이 TOC 값의 절반에 미치는 경우도 있음을 확인할 수 있다(환경시료 3과 8).

TOC 및 COD_{Mn}의 경우와 마찬가지로, UV와 COD_{Mn} 측정결과에 대해서 선형회귀를 통한 상관관계

를 검토하였다. 채수된 전체 시료에 대해서 상관도를 분석하여 Fig. 3에 나타내었으며, Table 5에는 채수된 시료별로 나누어서 분석한 UVA와 COD_{Mn}간의 상관도를 나타내었다. 결론적으로, TOC와 COD_{Mn} 간 상관도와 비교하여, UVA와 COD_{Mn} 사이에서는 상대적으로 낮은 상관도를 확인할 수 있었다. 더욱이, 낮은 농도 범위(5 mg/L 이하)에서는 두 가지 측정인자들 간에 상

Table 4. Correlation between TOC와 COD_{Mn} of environment water samples

물시료	COD _{Mn} /TOC 평균값	y(COD _{Mn}), mg/L		선형회귀식(y = a + bx)*		
		평균값	범위	상관계수(r)	절편(a)	기울기(b)
환경수 1	1.00	2.05	1.70~2.60	0.558	1.52	0.25
환경수 2	0.82	2.80	2.42~3.65	0.077	2.61	0.06
환경수 3	0.54	4.05	3.43~5.41	0.906	1.84	0.29
환경수 4	1.00	4.18	2.97~5.84	0.819	1.82	0.55
환경수 5	1.01	4.33	3.13~6.28	0.834	1.44	0.67
환경수 6	0.91	5.48	3.96~8.16	0.826	0.92	0.75
환경수 7	0.97	10.7	5.85~13.4	0.954	2.56	0.72
환경수 8	0.64	12.0	5.69~17.0	0.917	1.08	0.58

Table 5. Corelation between UVA and COD_{Mn} of environmental water samples

물시료명칭	y(COD _{Mn}), mg/L		선형회귀식(y = a + bx)*		
	평균값	범위	상관계수(r)	절편(a)	기울기(b)
환경수 1	2.05	1.70~2.60	0.017	2.03	0.46
환경수 2	2.8	2.42~3.65	-0.172	2.94	-2.38
환경수 3	4.05	3.43~5.41	0.906	1.23	41.2
환경수 4	4.18	2.97~5.84	0.753	0.17	69.7
환경수 5	4.33	3.13~6.28	0.656	2	33.9
환경수 6	5.48	3.96~8.16	0.657	3.3	29.4
환경수 7	10.7	5.85~13.4	0.724	4.55	34.6
환경수 8	12	5.69~17.0	0.916	5.9	31.2

관성이 더욱 낮은 것으로 확인할 수 있다. COD_{Mn} 5 mg/L 이하에 대해서 상관도를 분석할 경우, 거의 유의성 있는 상관성을 찾을 수 없었다. 이러한 특성은 COD_{Mn} 수분석에 있어서 올 수 있는 오차와 화합물 종류에 따라 발생하는 흡광도 차이에서 기인하는 것이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 수중에 존재하는 유기물량 측정에 활용되는 TOC, UV 흡광도와 COD_{Mn}법에 의한 산소소모량 사이의 상관성을 8개 다른 하천 혹은 호소에서 채취된 시료를 분석하여 조사하였다. 수중의 유기물량이 아주 낮은 2개 지점에서 채취된 시료들을 제외하면, 대부분의 시료에 대해서 각각 0.819~0.954(TOC와 COD_{Mn})과 0.656~0.916(UV와 COD_{Mn})의 높은 상관성을 보였다.

본 결과에서 TOC 혹은 UV 흡광도를 분석함으로써, COD_{Mn} 값을 예측할 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만, 낮은 유기물 농도에서 TOC, COD_{Mn}, 혹은 UVA들은 상관관계를 보이지 못하였다. 이러한 낮은 상관도는 유기물량이 낮은 경우(검측한계에 가깝거나 그

보다 낮은 경우)에 대한 COD_{Mn}법의 낮은 정확도에서 기인하는 것으로 판단하였다.

참고문헌

1. European standard, EN 1484, **1997**, *Water analysis-Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)*.
2. ISO 9888 B, Water quality. Evaluation of the aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium Static test (Zahn-Wellens method)(1999)
3. R. W. Matthews, 1992, Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation, *Pure & App. Chem.*, Vol. 64, No. 9, pp. 1285-1290.
4. J. L. Meyer, and R. T. Edwards, **1990**. Ecosystem Metabolism and Turnover of Organic Carbon along a Blackwater River Continuum, *Ecology*, Vol. 71, No. 2, pp. 668-677.
5. D. G. Miller, S. V. Brayton, and W. T. Boyles, **2001**, Chemical Oxygen Demand Analysis of Wastewater Using Trivalent Manganese Oxidant with Chloride Removal by Sodium Bismuthate Pretreatment *Water Environment Research*, Vol. 73, No. 1, pp. 63-71.
6. APHA, **2005**, *Standard methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition.