

하수처리장 방류수 중 유기물 함량 지표로써 총유기탄소의 활용

변주대¹ · 김태동¹ · 정병훈² · 신태섭² · 김현욱^{2†}

¹국립안동대학교 환경공학과, ²서울시립대학교 환경공학부

TOC as a Potential Index for Organic Contents of Wastewater Treatment Plant Effluents

Ju-Dae Byun¹, Tae Dong Kim¹, Byunghoon Jung², Teaseob Shin², and Hyunook Kim^{2†}

¹National Andong University, Dept. of Environmental Engineering

²University of Seoul, Dept. of Environmental Engineering

Received June 1, 2010/Accepted September 6, 2010

In this study, continuous chemical oxygen demand (COD_{Mn}) and total organic carbon (TOC) analyzers were side-by-side installed at the discharges of two different wastewater treatment plants (i.e., WWTP A and WWTP B), and operated for more than 2 months to compare their measurements. Both WWTPs A and B are receiving domestic wastewater. In general, the measurement results obtained by the COD and TOC analyzers did not show a good correlation at both sites; R₂ of 0.048 for WWTP A and R₂ of 0.4 for WWTP. The low R₂s were attributed to the narrow ranges of data obtained by the analyzers. Therefore, the ratios between TOC and COD were calculated with the data obtained during the first 2 weeks data and were multiplied to the TOC data to predict COD values obtained for the rest of the testing days. In fact, the COD obtained by the COD analyzer and the one obtained by the prediction with the TOC analyzer matched well. They did not show statistically significant difference with the confidence level of 95%. From the result, it was concluded that TOC analyzers can be utilized as an index for organic contents of effluent from WWTPs.

Key words: total organic carbon, chemical oxygen demand, organic contents index, wastewater treatment plant, telemonitoring system, automated water quality monitoring

1. 서 론

유기물함량을 나타내는 지표로는 생화학적 산소 요구량(Biochemical Oxygen Demand, 이하 BOD), 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, 이하 COD), 총 유기탄소량(Total Organic Carbon, 이하 TOC) 등이 사용되고 있으며, 현재 우리나라에서는 주로 BOD와 COD를 유기물함량을 나타내는 지표로 사용하고 있다.^{6,7)}

BOD는 수중에 존재하는 호기성 박테리아가 수중 유기물을 산화시키는데 소요되는 용존산소의 양을 측정하여 유기물의 농도를 나타낸 것이며, 난분해성 물질인 세제(계면활성제) 및 농약, 리그닌 같은 유기물질은 측

정할 수 없으며, 산업폐수나 독성 물질이 함유된 시료는 BOD 측정값을 낮게 측정한다. BOD는 시료의 운반 및 암모니아와 같은 물질 등의 영향과 긴 측정시간으로 산소소비량이 증가하는 경우가 있어서 측정값의 오차가 발생할 수 있다. BOD₅는 처음 BOD 지표를 사용한 영국의 템스 강의 유하시간이 최장 5일임에서 비롯되어 20°C에서 5일간의 산소소비량을 측정하여 분해된 유기물의 양을 나타내는 지표이다. 보통 20°C에서 20일이 지나면 수중 생물분해 가능한 유기물이 모두 분해되는데 20일 동안의 산소소비량을 측정하여 분해된 유기물의 양을 최종 BOD라고 한다.^{9,11)}

COD는 수중 유기물을 산화제를 이용하여 산화하는데 필요한 산소의 양을 측정하여 수중 유기물을 측정하는

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h_kim@uos.ac.kr

지표이다. 초기에 COD 측정 시에 유기물을 산화시키는 산화제로 KMnO_4 를 사용해왔다. 유기물 농도를 COD_{Mn} 으로 나타내었는데 COD_{Mn} 은 산화력의 문제로 난분해성 유기물 경우에 BOD값보다 낮은 값을 나타내는 경우가 있었다. 이런 이유에서 산화제로 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2$, KIO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 등이 이용되었으나, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 이 가장 산화 효율이 높아 이를 사용하며, COD_{Cr} 의로 표현한다.^{1,9)}

총유기탄소(TOC)는 유기물 산화에 사용되는 산소의 양을 측정하여 유기물을 간접적으로 측정하는 BOD나 COD와는 달리 유기물을 직접 산화시켜 발생하는 이산화탄소의 양을 측정하는 방법으로 BOD나 COD에 비해 측정시간이 짧고 시약 사용이 적다는 장점이 있으며, 모든 유기물을 측정할 수 있는 방법으로 새롭게 등장한 유기물 지표이다. TOC 측정에 사용하는 산화 방식은 연소산화 UV산화 화학적산화등이 있으며 선진국인 독일, 미국, 스위스 등에서는 시약이 적다는 장점을 가지고 있는 연소산화 방식의 TOC를 새로운 수질 지표로 사용하고 있으며, 이웃나라인 일본에서도 먹는물 기준에는 TOC를 도입하였다. 우리나라 또한 유기물 지표로써 BOD나 COD와 더불어 TOC를 사용하는 것을 신중하게 검토 중이다.^{3,6,8,10)}

수질오염 지표를 바꾸는 것과는 별개로 우리나라 수질관리제도는 과거의 농도 관리에서 수질오염물질 총량을 관리하는 총량관리제도로 변화하였다. 총량관리제도는 대상오염물질의 배출량을 정하여 할당된 양의 오염물만을 배출하도록 하는 제도이다. 이를 위해 정부는 수질원격감시시스템(Tele-Metering System 이하 TMS)체계를 수립하여 2007년 4월 27일부터 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률로 규정하여 부착대상 사업장 및 시설에 따라 부착기한을 두었다. 이를 통해 하수처리시설, 폐수처리시설 또는 폐수배출 사업장의 배출수질을 실시간으로 관리 할 수 있도록 하였다. 실시간으로 배출되는 오염물의 양을 파악하여 정확한 배출량을 산정하고 객관적으로 배출부과금을 산정 할 수 있도록 하였다. 수질 TMS는 각 사업장이나 처리시설의 방류구에 수질자동 측정기기를 설치하는데 측정항목은 BOD나 COD_{Mn} , TN, TP, pH, SS, 유량이다. 수질 TMS는 2009년 3월말 기준으로 공공하수 처리시설 217개, 폐수종말처리시설 55개, 배출사업장 127개로 총 399곳에 수질자동측정기가 설치되어있으며 총 5개의 관제센터를 통해 운영되고 있다.^{2,4,11)}

각 공공 처리시설이나 사업장의 배출구의 수질을 감시하는 수질 TMS와는 달리 수질자동측정망은 전국 하

천 및 호소 등 수질보전대상 공공수역에 대해서 수질을 측정한다. 한강을 포함한 4대강 수계의 수질 측정과 수질오염사고 대처 및 상수원 보호 등의 목적으로 도입된 수질자동측정망은 1974년에 처음 도입되어 현재까지 운영 발전되어 왔으며, 특히 1991년과 1994년에 있었던 폐놀 오염사고로 인해 수질오염사고를 조기 발견하여 대처 할 수 있는 방안으로 수질자동측정망을 이용하게 되어 빠른 속도로 발전 할 수 있었다. 2007년 11월부터는 수질자동측정망을 통한 수질오염 경보체계가 본격적으로 운영되고 있다. 수질자동측정망의 측정항목은 수질상태를 감시하기 위한 것과 수계 독성을 감시하기 위한 항목으로 나뉘는데, 수질상태를 감시하기 위한 항목으로는 수온, 용존산소(DO), 전기전도도(EC), 클로로필-a, 탁도, TOC, TN, TP, 암모니아성질소($\text{NH}_3\text{-N}$), 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$), 인산염인($\text{PO}_4\text{-P}$)이 있으며 수계 독성을 감시하기 위한 항목으로는 휘발성유기화합물(VOCs), 중금속, 폐놀이며 생물감시장치로 물벼룩, 물고기, 미생물, 조류를 사용하고 있다. 수질자동측정망은 한강 수계에 19개소, 금강 수계에 11개소, 낙동강 18개소, 영산강 수계에 8개소로 총 52개소가 현재 운영중에 있으며 4개소는 향후 설치 할 예정이다.⁴⁾

수질 TMS와 수질자동측정망의 측정항목 중 유기물 함량을 나타내는 지표가 다르다는 점이다. 유기물의 지표로 BOD나 COD_{Mn} 을 사용하는데 반해 수질자동측정망의 경우에는 TOC를 측정하여 유기물의 지표로 사용한다. 이러한 차이 때문에 수질총량관리제도 시행에 있어서 자료의 교환이 쉽지 않다. 이런 이유로 TOC와 COD_{Mn} 이나 BOD간의 보정팩터나 연관된 지표를 구하여 호환성이 입증 된다면 수질총량관리제도 시행에 있어서 자료 확보나 하천 수질과 배출량의 관계를 파악하는데 있어서 유리 할 것이라 판단된다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 두 하수처리장에 COD_{Mn} 과 TOC 자동측정기기를 설치하여 동시 운전을 통해 두 측정기의 측정값을 비교하여 TOC 측정값으로부터 COD_{Mn} 값을 예측할 수 있는지를 평가하였고 이를 통해 하수처리장 방류수 중 유기물 함량을 평가하는 지표로서의 TOC의 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 하수처리장 개요

본 연구에서 COD_{Mn} 자동측정기와 TOC 자동측정기의 특성 비교를 위해서 두 곳의 하수처리장(하수처리장

Table 1. Influent and Effluent Water Quality of WWTPs A and B

WWTP	Influent (mg/L)					Effluent (mg/L)				
	BOD	COD _{Mn}	SS	T-N	T-P	BOD	COD _{Mn}	SS	T-N	T-P
A	106.3	82.0	130.4	32.720	3.540	7.6	10.0	5.2	10.368	0.908
B	112.8	54.1	114.0	27.898	3.198	5.3	8.6	3.4	17.735	1.379

A와 하수처리장 B) 방류수에 COD_{Mn} 자동측정기와 TOC 자동측정기를 설치하여 2개월간 운영하였다.

설치 대상하수처리장 모두 전통적인 A2O 공정을 주 공정으로 적용하고 있으며, WWTP A의 일처리 용량은 300,000 m³/day이며, WWTP B는 65,000 m³/day의 처리용량을 갖고 있다. 두 하수처리장의 2007년도 연평균 유입수와 유출수의 수질을 Table 1에 나타내었다.

표에서 제시된 바와 같이 하수처리장 A의 유입수 COD_{Mn}는 82.0 mg/L, 유출수 COD는 10.0 mg/L이며 하수처리장 B의 유입수 COD_{Mn}는 54.1 mg/L, 유출수 COD_{Mn}는 8.6 mg/L이다.

2.2 COD_{Mn} 및 TOC 자동측정기

본 실험에 사용된 COD_{Mn} 자동측정기는 전통적인 수질자동측정기(가열 화학산화방식, 한국)이다. COD_{Mn} 측정방법에는 AW-5111(산성법), AW-5115(알칼리성법)이 있는데, 그 측정원리는 두 가지 방법 모두 100°C에서의 과망간산칼륨의 산소소비량을 측정하는 방식으로 시료에 과망간산칼륨을 일정 과량을 첨가하여 30분 동안 가열반응 시킨 후에 소비된 산소의 양을 산화환원 전위차 적정법으로 측정한다. COD_{Mn} 자동측정기는 시간당 한 번씩 COD_{Mn}을 측정하여 측정값을 저장한다.^{9,11)}

TOC 자동측정기는 동일시마즈(주)에서 국산화한 제품(TOC-2010K)의 연소산화방식을 사용하였다. 시료에 염산을 사용하여 pH를 2~3으로 조정한 후 공기를 사용하여 폭기하여 무기탄소(Inorganic carbon, 이후 IC)

를 제거한 후 연소로 680°C에 백금촉매가 충전된 combustion tube에 시료를 주입하여 연소산화 후 CO₂ 농도는 NDIR검출기(면적적산)에서 5분 간격으로 측정한다.

2.3. TOC를 이용한 COD_{Mn} 측정값 예측

본 연구에서 TOC와 COD_{Mn} 자동측정기는 하수처리장 A, B 각각의 방류수에 설치되어 동시에 운전하며 측정값을 저장한다. 실험을 시작한 초기 두 주의 측정값은 각각의 처리장에서 TOC와 COD_{Mn} 비율을 계산하는데 사용한다. 그리고 각 하수처리장의 COD_{Pred}는 TOC 측정값과 실험 초기에 구한 TOC와 COD_{Mn}의 비율을 통해 구한다. 이렇게 구한 COD_{Pred}와 실제 COD_{Mn} 자동측정기를 통해 측정한 COD_{Mn}과 비교한다. 이를 통해 TOC와 COD_{Mn} 측정값의 상호 교환성에 대해서 평가한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 측정값 비교

3.1.1. 단순상관성 비교

2개월간 운영한 하수처리장 A, B 두 곳에 설치된 COD_{Mn} 측정기와 TOC측정기 측정값을 토대로 단순상관분석을 실시하였으며 그 결과를 아래 Fig. 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

Fig. 1과 Table 2에서 볼 수 있듯이 하수처리장 A의 COD_{Mn}은 7.1에서 9.7 mg/L 사이에 측정값이 분포하

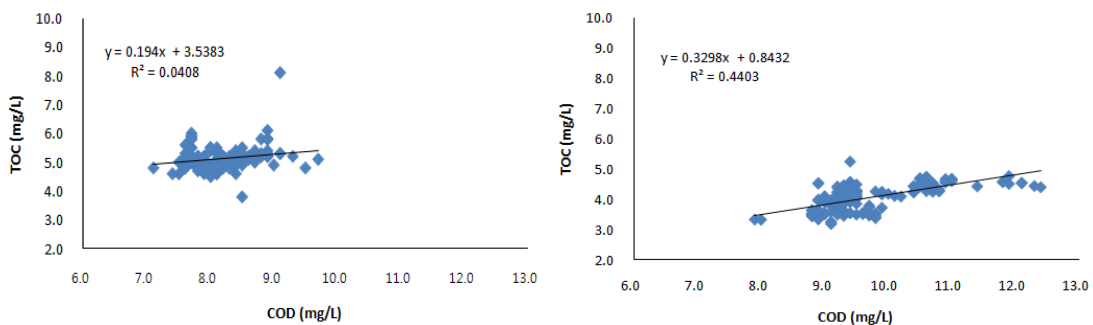


Fig. 1. Simple Correlations between COD_{Mn} and TOC of WWTPs A and B.

Table 2. COD_{Mn}, TOC and R² of WWTPs A and B

WWTP	COD _{Mn}			TOC			R ²
	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min	
A	8.2	9.7	7.1	5.1	8.1	3.8	0.0408
B	9.6	11.0	7.9	4.0	5.3	3.2	0.4403

며 평균값은 8.2 mg/L이다. TOC는 3.8에서 8.1 mg/L 사이에 측정값이 분포하며 평균값은 5.1 mg/L이다. 마찬가지로 하수처리장 B의 COD_{Mn}은 7.9에서 11.0 mg/L 사이에 측정값이 분포하며 평균값은 9.6 mg/L이다. 또한 TOC는 3.2에서 5.3 mg/L 사이에 측정값이 분포하며 평균값은 4.0 mg/L이다. 각각 하수처리장의 R²값은 하수처리장 A는 0.0408, 하수처리장 B는 0.4403 이 나왔다.

위의 결과를 보면 R²값이 매우 낮은 수치를 보이며 상관성이 없는 것으로 보인다. 하지만 Fig. 1을 보면 측정값의 분포를 보면 사실상 매우 작은 범위임을 알 수 있다. 또한 국내 수질자동측정기기의 경우 오차 허용범위가 상대정확도 20% 이내이다. 각각의 거의 대부

분의 측정값이 상대정확도 20% 범위 안에 있는 값이기 때문에 오히려 이 측정값들을 가지고 단순상관분석을 하는 것은 옳지 않다고 판단된다. 때문에 TOC와 COD_{Mn}사이의 상호 교환성에 대해서 평가하기 위해서는 다른 해석 방법이 필요하다.

3.1.2. T-검정 두검체 비교

두 하수처리장의 COD 측정기와 TOC 측정기의 초기 2주간 측정값을 통해 COD_{Mn}와 TOC의 비율을 계산하였다. 비율은 하수처리장 A와 하수처리장 B 각각 0.63와 0.43으로 나타났다. 이 비율을 이용하여 COD_{Pred}값을 구할 수 있으며, TOC, COD, COD_{Pred}를 각각 시간흐름에 따라 나타내면 Fig. 2, Fig. 3과 같다.

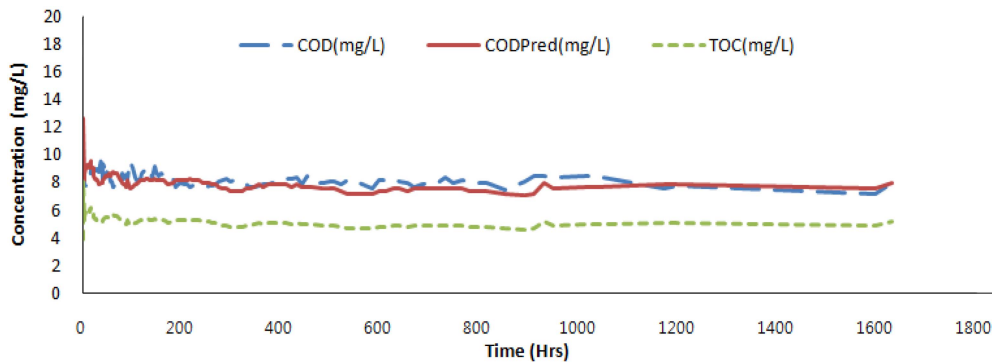
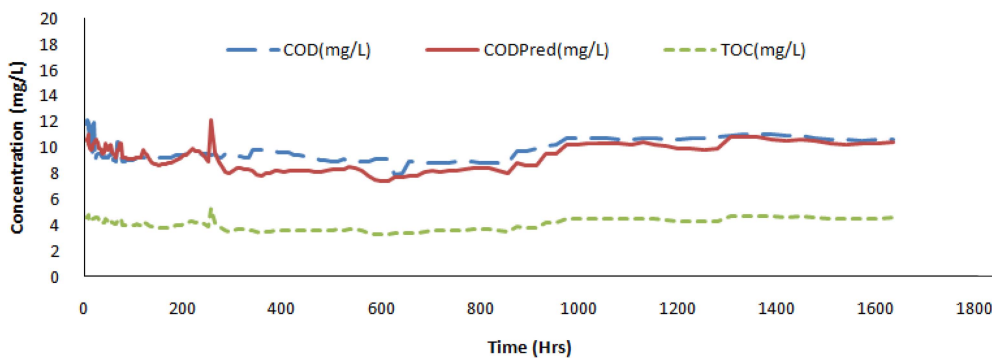
**Fig. 2.** Time profiles of TOC and COD_{Mn} analyzers installed in WWTP A.**Fig. 3.** Time profiles of TOC and COD_{Mn} analyzers installed in WWTP B.

Fig. 2는 하수처리장 A의 시간흐름에 따른 각각의 지표별 유기물 양의 변화를 나타낸 그래프이며, Fig. 3은 하수처리장 B의 시간흐름에 따른 지표별 유기물 양의 변화를 나타낸 그래프이다.

Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 바와 같이 COD_{Pred} 는 대부분의 구간에서 COD_{Mn} 측정값과 거의 비슷한 값을 보이는 것을 알 수 있다.

특히, Fig. 3을 보면 200시간 이후에 TOC값이 경향성에서 벗어나게 되고 이에 따라 COD_{Pred} 값이 크게 되는 것을 볼 수 있다. 이는 TOC 자동측정기의 운전에 의해서 생기는 것이다. TOC 자동측정기의 경우 5 mL의 샘플만을 채취하여 분석을 시행하는데, 이때 수중 유기물 입자가 샘플에 포함되게 되면 위의 그래프와 같은 경향성에서 벗어나는 값을 나타내게 된다. 이러한 값들은 TOC 자동측정기로 유입되는 유입수를 필터로 전처리하거나 얻어진 데이터 중 경향성에서 크게 벗어나는 데이터를 제거하는 소프트웨어 필터를 통해 없앨 수 있다. 물론 이 값들을 포함하더라도 Fig. 2와 Fig. 3의 그래프를 보면 COD_{Mn} 측정값과 COD_{Pred} 는 같은 경향을 갖는 것으로 볼 수 있다.

하지만 단순히 그래프를 보고 두 값이 통계적으로 같은 값을 갖는 것인지는 알 수 없다. 따라서 COD_{Mn} 자동측정기의 측정값과 COD_{Pred} 값을 t-검정 두검체 비교를 통하여 두 값이 같은 값이라는 가정을 검증한 결과 하수처리장 A, B 모두 신뢰구간 95% 이내에서 위의 가정이 성립함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 우리는 두 곳의 하수처리장에 COD_{Mn} 측정기와 TOC 측정기를 설치하고 하수처리장 유출수의 TOC와 COD_{Mn} 의 상호 교환성에 대해서 조사하였다. 결과적으로 두 처리장의 유출수의 TOC를 통해 COD_{Mn} 을 예측할 수 있었다. 그러므로 적절한 COD_{Mn} 과 TOC의 비율을 결정하면 TOC와 COD_{Mn} 은 서로 변환 가능하다. Fig. 1에서 나타나듯이 단순상관 분석을 통해서 A, B 하수처리장의 TOC 측정값 및 COD_{Mn} 측정값의 상관성에 대해서 평가할 수 없었다.

따라서 t-검정 두검체 비교를 통해 A, B 하수처리장의 COD_{Mn} 측정값과 COD_{Pred} 의 동일성을 평가한 결과 신뢰구간 95% 이내에서 두 값은 같은 값을 알 수 있었다. 이를 통해서 잠재적으로 TOC를 통해서 하수처리장 방류수 중에 포함된 유기물 함량 지표로 사용할 수 있음을 확인하였다. 각 하수 혹은 폐수처리장의 방류수에 대한 특성 분석(기존 COD 혹은 BOD 분석값과 TOC 값의 상대비교)이 선행된다면, 빠른 시간에 수중 유기물 함량을 분석할 수 있는 TOC 자동분석기는 하수처리장의 유기물 제거 성능 평가에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 국립환경과학원, 2001, 유기오염물 지표전환에 관한 연구- COD_{Mn} , COD_{Cr} , TOC의 장단점 비교분석, 환경부.
2. 환경관리공단, 2005, 폐수배출업소 오염물질 자동감시 시스템 구축방안 수립을 위한 연구
3. 변주대 외 4인, 2009, 총유기탄소 분석의 산화방법 비교, 한국환경분석학회지 제 12권(제3호) pp. 172~176.
4. 이충열 외 6인, 2007, 수질자동측정시스템에서 온라인 TOC 자동측정장치의 불확도 산출, Korean J. Limnol. 40(2), pp. 193~200.
5. 이석기 외 4인, 2006, 수질자동측정 시스템에서 온라인 TOC 모니터링에 관한 연구, 한국환경분석학회지 제9권(제4호), pp. 235~242.
6. 김재구 외 4인, 2007, 한강수계 주요하천과 호수내 TOC와 DOC분포 및 BOD와 COD의 산화율 비교, Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 23, No. 1, pp. 72~80.
7. 류재홍 외 1인, 2007, 미호천의 물 환경 탐구-TOC를 중심으로 한 수질모니터링, Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 23, No. 5, pp. 731~739.
8. 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.
9. APHA, 2005, Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th Edition.
10. Edward todd Urbansky, 2000, Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural water.
11. ASTM, 2002, Standard method.