

폐수처리장의 배출수 특성에 따른 COD_{Mn} 자동측정기기 분석 평가

변주대¹ · 김태동¹ · 최익원² · 황유식^{2,3} · 김현욱^{2†}

¹안동대학교 환경공학과, ²서울시립대학교 환경공학부, ³서울시립대학교 기계정보학과

Analytical Characteristics of On-line COD_{Mn} Analyzer According to Characteristics of Wastewater Treatment Plants Discharge

Ju-dae Byun¹, Tae-dong Kim¹, Ik-won Choi², Yu-sik Hwang^{2,3}, and Hyunook Kim^{2†}

¹Dept. of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

²Dept. of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

³Dept. of Mechanical and Information Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

Received December 13, 2010/Accepted January 3, 2011

From year 2008, the Korean Government has been continuously monitoring water quality of effluent from mid to large wastewater treatment plants (WWTPs) with on-line analyzers at the discharging point of each plant. The water quality parameters under surveillance include pH, SS, COD or BOD, TN, and TP. For determining COD of wastewater, automated analyzers based on different chemical oxidants are being applied. Among them, the most frequently applied oxidants are permanganate and photo-oxidant. In fact, since wastewater COD can be determined with analyzers based on using different oxidants, sometimes results can be reported according to the wastewater characteristics; it is because they have different oxidation powers. In this study, on-line COD analyzers were applied to continuously monitor the water quality of effluent from three different industrial WWTPs to investigate their analytical characteristics. The WWTPs where the analyzers were installed are for livestock wastewater, for petroleum wastewater, and for electronic wastewater. In general, the analyzers produced relatively large errors according to wastewater characteristics. Therefore, it was concluded that it should be very cautious to select an COD analyzer for monitoring effluent water quality of a WWTP.

Key words: COD_{Mn}, TOC, 유기물, 배출수, TMS, 상대정확도

1. 서 론

우리나라는 1998년에 수립한 물관리종합대책의 일환으로 수질오염총량제를 도입하였으며, 2007년부터 단계적으로 배출사업장에 자동측정기기를 설치하는 수질원격감시시스템(Tele-Metering System 이하 TMS)체계를 구축하고 있다. 현재 수질 TMS를 통해서 측정되는 항목은 pH, COD, 총질소(TN: total nitrogen), 총인(TP: total phosphorus), 부유물질(SS: suspended solids)이다. 이 중 BOD와 COD는 방류수 중 포함된 유기물함량을 나타내는 지표로 사용하고 있다¹⁾.

COD(Chemical Oxygen Demand)는 수중 유기물을 산화제를 이용하여 산화하는데 필요한 산소의 양을 측정하여 유기물의 농도를 나타내는 것이다. 현재 국내외에서 제작, 판매되고 있는 COD 자동측정기기들의 측정방식을 보면, 과망간산칼륨법, 중크롬산칼륨법 및 전기화학적 분해법 등 다양하다. 과망간산칼륨법은 유기물을 산화시킬 때 소모된 과망간산 소비량을 산소량으로 환산하여 나타내는 방법이다. 중크롬산칼륨법은 국제적으로 널리 이용되고 있는 방법으로 과망간산칼륨법에 비하여 산화력이 높은 방법이다. 일정과량의 중크롬산칼륨이 첨가된 시료를 황산산성하에서 2시간 가열

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: h_kim@uos.ac.kr

하면 시료중 유기물은 산화되고 크롬은 6가에서 3가로 환원된다. 반응이 종료된 이후에 환원되지 않고 남아 있는 중크롬산칼륨을 황산제일철암모늄 용액으로 적정하여 시료에 의해 소비된 중크롬산칼륨을 계산하고 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다. 전기화학적 방법은 특수한 복합전극에 일정전압을 걸어 유기물의 산화를 유도하고, 이 때 나타나는 전류값의 변화를 이용하여 유기물의 농도를 간접적으로 알아내는 방법이다. 이 때 전극에서 일어나는 유기물 산화반응의 크기는 유기물의 농도와 비례하므로, 이 값을 COD_{Mn} 으로 환산하여 측정하고 있다.

과거 COD 자동측정기기의 경우, 측정 방해 물질에 의한 오차 발생 해소와 분해시간의 단축²⁾ 등과 같은 측정분석의 개선에 초점이 맞추어져 왔다³⁾. 예를 들면 하·폐수의 방류수에 존재하는 부유성 입자들이 COD 자동측정기기에 유발하는 오차 발생을 해결하기 위해서 필터와 같은 전처리장치 등을 설치하는 것이 권장되고 있다. 그리고, UV 흡광광도법의 분석부는 광학센서를 이용하기 때문에, 발색된 화합물이 광학센서 표면에 부착하여 측정 민감도를 떨어뜨린다⁴⁾. 이러한 측정기기의 운전성 저하 정도는 측정대상 시료의 특성에 따라서 크게 달라진다. 또한 위에서 언급된 바와 같이, 측정기기마다 적용되는 유기물 산화방식이 다르기 때문에 측정치의 차이를 보이고 있다⁵⁾. 이러한 문제점을 근원적으로 해결하기 위해서는, 각 시료의 수질특성에 따른 COD 자동측정기기의 오차 발생 경향을 세밀하게 조사하고, 이를 통해서 방류수 특성에 맞는 적절한 COD 측정기기를 선정하고, 측정오차를 최소화하는 방안을 연구할 필요가 있다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 3개의 다른 업종의 사업장에 설치된 폐수처리장(축산도축시설, 반도체 및 전자부품시설, 산업용 화합물 제조시설)에서 배출되는 처리수의 특성이 COD 자동측정기기의 정확도에 어떠한 영향을 미치는지를 평가하였다. 특별히, 축산도축시설 폐수처리장의 경우에는 COD_{Mn} 와 TOC 자동측정기기의 연속 측정결과를 비교하고, 이를 통해 방류수 내 유기물 함량을 평가하는 지표로서의 TOC의 활용 가능성 또한 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험실 내 COD 자동측정기기 정확도 평가

현장에서 설치 운영되는 COD 자동측정기기의 정확

도를 검토하기 앞서, 일반적인 정도검사방법을 사용하여 COD 자동측정기기의 정확도를 실험실 내에서 평가하였다. 시험에 사용된 COD 자동측정기기는 과망간산칼륨법(산성)을 이용하는 측정기기를 대상으로 하였다. 자동측정기기의 교정은 공급회사에서 시행하여 현장에서 사용되는 조건에서 시험이 진행될 수 있도록 하였다. 정확도 시험을 위해 총 3 종류의 시료를 준비하여 분석하였다. 첫 번째 시료는 마당시료로 정제수(Bakers, USA), 두 번째 시료는 10 mg/L의 글루코오스 용액, 세 번째 시료는 서울의 한 하수처리장의 방류수로 하였다. 측정의 재현성을 확보하기 위하여 각 시료당 7회 반복 분석하였다. 정확도의 기준값은 수질오염공정시험⁷⁾ 기준에서 1번으로 제시된 과망간산칼륨법을 적용하여 수행된 수분석의 결과값으로 하였다.

2.2. 업종별 COD 자동측정기기의 상대정확도 평가

3개의 업종(축산 도축시설, 반도체 및 전자부품시설, 산업용 화합물 제조시설) 폐수처리장에서 운영되고 있는 COD 자동측정기기를 대상으로 측정 정확도가 평가되었다. 축산 도축사업장과 반도체 및 전자부품시설의 폐수처리장에서 설치 운영 중인 자동측정기기는 과망간산칼륨법을 이용하고 있으며, 측정범위는 0~200 mg/L이며 최소 눈금간격은 0.1 mg/L이다. 이들 장비는 2주 1회의 교정주기를 가지며, 데이터 저장을 위한 출력 방식은 RS232이다. 산업용 화합물 제조시설의 폐수처리장에 운영 중인 측정기기는 COD 광산화법의 측정방식을 이용하고 있으며, 측정범위는 0~250 mg/L이며 최소 눈금간격은 0.1 mg/L이다. 이 장비는 월 1회의 교정주기를 가지며, 데이터 저장을 위한 출력방식은 전류식이다.

COD 자동측정기기의 상대정확도 평가를 위한 수분석 기준값 결정을 위해서, 자동측정기기에 도입되는 시료와 동일한 현장시료를 실험실 분석용으로 채수하였다. 시료는 1시간 단위로 총 5회 연속 채취하고, 수질오염공정시험기준을 적용하여 COD_{Mn} 을 측정하였다. 측정된 결과는 자동측정결과와 비교하여 측정기기의 상대정확도를 평가하였다. 상대정확도 평가는 총 8회에 걸쳐 시행되었다. 상대정확도 산출은 환경관리공단의 “상대정확도시험 업무처리 절차”에 기술된 주시험법에 의한 방법을 이용하였다⁸⁾. 이 방법은 수질오염공정시험기준에 따라 측정된 COD_{Mn} 값(주시험법 측정값)과 수질자동측정기기로 측정된 결과값을 상호 비교하는 방법이다(식 (1)~(2)). 본 연구에서 상대정확도 산출을 위

해서 사용한 시료의 개수는 5개이며, 이에 상응하는 $t_{.975}$ 값은 2.776이다.

$$\text{상대정확도}(\%) = \frac{|\bar{d}| + C.I._{.95}}{\text{주시험법 측정값 평균}} \times 100 \quad (1)$$

여기서, $|\bar{d}|$: 측정편차(자동측정기기 측정값 - 주시험법 측정값)의 평균

$C.I._{.95}$: 95%의 신뢰구간

$$C.I._{.95} = \frac{t_{.975}}{n\sqrt{n-1}} \sqrt{n(\sum d_i) - n(\sum d_i)^2} \quad (2)$$

여기서, d_i : 각 측정값의 오차(자동측정기기 측정값 - 보정값)

n : 측정회수

$t_{.975}$: 측정값이 참값의 95% 이내에 존재할 확률에 대한 t 값

2.3. 유기물질 자동측정기기별 안정성 평가

방류수 내 유기물질 지표로 활용되는 자동측정기기의 안정성을 비교 평가하기 위한 목적으로, 축산 도축 시설의 폐수처리장의 경우에는 COD_{Mn}과 더불어 TOC 자동측정기기 또한 분석 대상으로 연구되었다. 설치 운영 중인 TOC자동측정기기는 시료중 유기물을 고온산화하여 발생하는 CO₂를 NDIR(비분산적외선분석)로 분석하는 방법이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실험실 내 COD 자동측정기기 정확도 평가

현장에서 설치 운영되는 COD 자동측정기기의 정확도를 검토하기 위해서 COD 자동측정기기와 수분석간의 정확도를 비교 평가하였다(Table 1). 측정결과를 보면 정제수의 경우 수분석에서는 0.17±0.05 mg/L로 매우 낮은 농도의 COD_{Mn}가 측정되었지만, 자동측정기기를 이용한 분석결과와는 0.00 mg/L로 검출되지 않았다. 이는 자동측정기기의 경우, 실험실 정제수를 blank로 0 mg/L의 COD_{Mn}에 상응하도록 검정 프로그램화 되어 있는 반면, 수분석의 경우에는 적정 용액의 색이 변하는 것을 눈으로 확인하여 측정값을 얻기 때문에 저농도에서 오차가 발생 할 수 있을 것으로 판단된다. 그러므로 상대정확도를 평가할 때에는 기준 수분석방법이 저농도에서 보일 수 있는 오차를 고려하여야 할 것이다. 또한, 수질자동측정기기의 영점을 단순히 blank를 통해서

Table 1. Comparison of COD_{Mn} measured by manual measurement and by on-line COD_{Mn} analyzers

		Manual, mg/L	On-line COD _{Mn} analyzer, mg/L
Distilled water	mean	0.17	0.00
	STD	0.05	0.00
Glucose 10 mg/L	mean	6.40	4.89
	STD	0.10	0.50
Effluent water	mean	9.12	10.67
	STD	0.10	1.72

STD: standard deviation.

결정하는 것 보다는 각 기기의 검량한계점을 측정하여 제시할 수 있어야 할 것이다. 문헌에 보고된 COD_{Mn} 자동측정기기의 검량한계는 글루코오스(glucose) 표준시약을 기준으로 0.3~0.5 mg/L라고 한다⁹⁾. 글루코오스 10 mg/L(theoretical COD equivalent)의 경우, 수분석 측정값 6.40±0.10 mg/L와 자동측정기기에 의해서 측정된 값 4.89±0.50 mg/L는 약간의 차이는 있지만 비슷한 수준을 유지하였다.

표준물질 글루코오스 농도와 측정값이 차이가 큰 이유는 산화력이 낮은 과망간산의 소모량을 통해서 COD_{Mn}값을 결정하기 때문인데, 일반적으로 글루코오스에 대한 과망간산칼륨 산화효율은 60~70%인 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 하수처리장 방류수의 경우에는, 수분석 결과 9.12±0.10 mg/L와 자동측정기기에 의해서 측정된 결과 10.67±1.72 mg/L가 비슷한 수치를 나타내었다.

수분석의 반복측정에 대한 표준편차의 경우는 0.05~0.10 mg/L의 범위로 낮은 반면, 자동측정기기의 반복측정에 대한 표준편차는 상대적으로 높게 나타났는데, 10 mg/L 글루코오스 용액의 경우는 0.50 mg/L 이었고, 방류수의 경우는 1.72 mg/L로 상당히 높게 나타났다. 특히 하수처리장 방류수에 대한 측정값의 표준편차값이 글루코오스표준용액의 그것에 비해서 높게 나타났는데, 이는 자동측정기기로 유입되는 시료양이 작아서 시료 중에 입자성 물질의 존재여부에 따라 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. 업종별 폐수처리장 폐수처리 및 방류수 특성 평가

본 연구의 대상으로 3개 사업장(축산도축시설, 반도체 및 전자부품 제조시설, 산업용 화합물 제조시설)의 폐수발생원, 폐수처리 방식 및 방류수 등을 조사하였고,

유입수와 방류수에 대한 수질공정시험기준에 의한 수 분석 결과는 Table 2에 나타내었다.

축산도축시설은 소, 돼지 및 가금류를 도살, 해체하여 털과 피, 내장을 제거하고 고기를 1차 손질, 가공하는 시설이다. 폐수는 계류장 청소 시 배출되는 분뇨와 도축 과정에서 발생하는 혈액, 육편, 지방질, 내장 적출물 등을 포함하고 있기 때문에, 상대적으로 유기물 농도가 높으며, 그 외에 질소, 부유물질(SS) 등이 고농도로 존재하는 것으로 확인되었다(Table 2). 본 연구에서 대상으로 한 축산도축시설의 폐수처리공정은 스크린, 침사지, 집수조, 응집조, 가압부상조, 유량조정조, 폭기조, 최종침전조 등으로 구성되어 있다. 이 처리과정을 거친 방류수의 평균농도는 SS 10.5 mg/L, BOD 12.1 mg/L, COD_{Mn} 49.6 mg/L, TN 38.4 mg/L, TP 1.7 mg/L이었다.

반도체 및 전자부품 제조시설은 일반적으로 영상, 음향, 통신장비 제조시설을 말하며, 본 연구의 대상이 된 시설은 LCD 패널을 제조하는 시설이다. 폐수 발생이 각 공정간 산세공정시 사용되는 화학물질이 주요 오염물질이 된다. 발생폐수의 특징은 다른 2개의 업종보다는 상대적으로 낮은 유기물과 SS 농도를 보이고 있다(Table 2). 폐수처리공정은 부유물질을 제거하기 위한 스크린과 혐기조, 무산소조, 접촉여재를 이용한 생물막 반응조, 호기조, 2차 침전지, 고속응집침전지, UV/소독조 또는 UV/광촉매 산화조로 구성된다. 방류수의 평균농도는 BOD와 COD_{Mn}는 각각 1.0 mg/L와 12.8 mg/L로 나타났으며, TN과 TP도 14.4 mg/L와 0.1 mg/L로 검출되었고, 방류수 또한 유입수와 마찬가지로, 낮은 유기물과 SS농도를 보이고 있다. 그리고 유기물질의 제거를 위해 생물학적 처리를 주처리시설로 두는 다른 2개 업종과는 다르게, 방류되기 전에 UV/광촉매 산화조에 의한 처리시설이 있기 때문에 유기물의 성상 또한 다를 수 있을 것으로 판단되었다.

산업용 화합물(석유화학계 기초화합물) 제조시설은 석유 또는 석유부생가스 중에 함유된 탄화수소를 분해·분리 또는 기타 화학 처리하여 석유화학계 기초제품과 그 유도체 또는 그와 연관된 지방족계 또는 방향족계 유도체 등을 제조하는 시설을 말한다. 본 연구에서 대상으로 한 산업용 화합물 제조시설의 폐수처리공정은 균등조, 1차 침전지, 포기조, 2차침전지 등으로 구성되어 있고, 고도처리를 위하여 후단에 응집 및 모래여과 등이 추가되어 있다. 유입수는 축산도축시설보다는 훨씬 낮은 유기물 농도와 SS농도를 보이고 있다. 유출수의 평균농도는 COD_{Mn} 24.48 mg/L, SS 8.42 mg/L, TN 12.49 mg/L, TP 1.59 mg/L으로 배출허용기준을 초과하지 않았다. Table 2에 나타내지는 않았으나, 중금속 물질과 유기용제로 사용되는 노말헥산물질이 검출되었다. 또한 석유제품 제조공정에 사용되는 유기염소계 화합물에 의해 방류수내 고농도의 염소농도가 나타나는 것이 특징이었다.

3.3. 연구대상 업종별 COD_{Mn} 자동측정기기의 상대 정확도 평가

축산도축 사업장의 폐수처리장 방류수에 대한 COD_{Mn} 수분석과 COD 자동측정기기의 분석 결과(Fig. 1의 그래프)를 이용하여 COD_{Mn} 자동측정기기의 상대정확도(Fig. 1의 표)를 평가하였다.

총 8회에 걸쳐 1시간 간격으로 5회 연속 측정된 COD 자동측정기기의 결과는 28.77~67.76 mg/L의 범위로 측정되었으며, 수분석에 의한 측정 결과는 44.6~72.0 mg/L의 범위로 측정되었다. 전반적으로 자동측정결과값이 수분석값 보다 다소 낮게 나타났다. 이는 앞에서 설명된 바와 같이 축산도축업 폐수처리장 방류수 특성인 고농도의 색도 화합물이나 부유물질에 기인한 것으로 판단된다. 각 차수별로 주시험방법에 의한 상대정확도는 4.3~64.3%로 나타났으며, 5번과 8번을

Table 2. Influent/effluent water quality of wastewater treatment facility

	Measurement item	pH	Concentration, mg/L				
			COD	BOD	SS	TN	TP
Slaughter facility	Influent	7.1±0.7	1076.7±522.8	749.6±254.6	1199.4±1071.9	45.2	5.8±2.6
	Effluent	7.3±0.3	49.6±9.2	12.1±6.5	10.5±5.6	38.4±14.6	1.7±2.1
Electronics manufacturing facility	Influent	7.8±0.3	49.0±22.6	115.56±48.2	62.0±25.0	40.5±9.6	2.7±1.2
	Effluent	7.2±0.2	12.8±4.2	1.0±0.5	1.9±0.8	14.4±2.5	0.1±0.1
Industry chemical industry	Influent	-	70.58±14.50	-	77.78±43.05	18.16±3.34	2.55±0.52
	Effluent	-	24.48±6.59	-	8.42±3.57	12.49±3.91	1.59±0.68

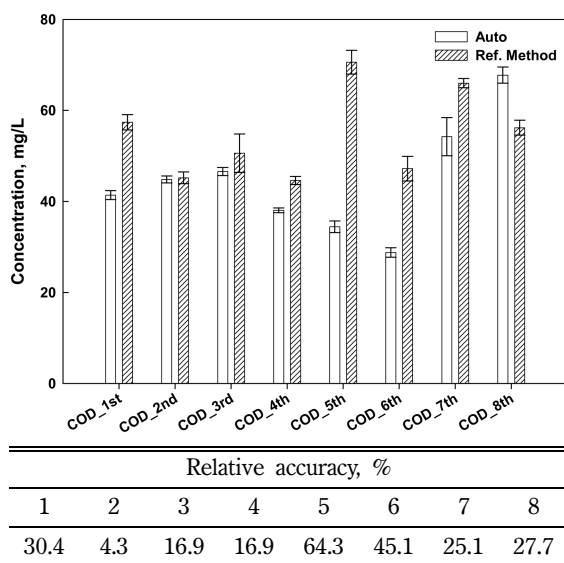


Fig. 1. Relative accuracy with on-line data collected at WWTP for slaughter facility.

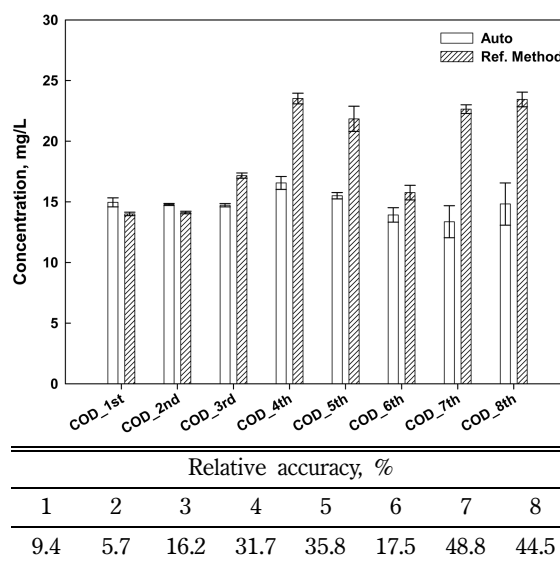


Fig. 2. Relative accuracy with on-line data collected at WWTP for Electronics manufacturing facility.

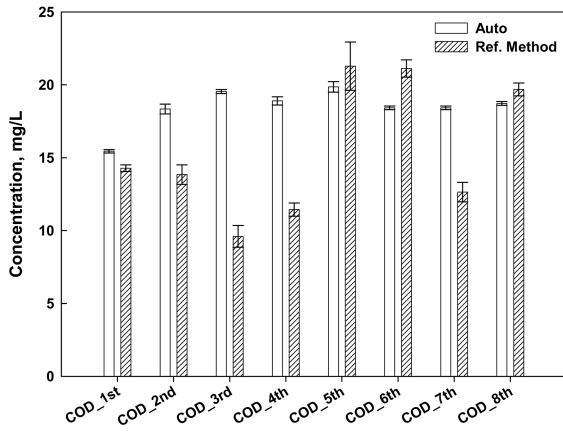
제외한 나머지 6회는 상대적 정확도 오차 정도가 낮은 것으로 분석되었다. 5번 6번의 측정결과는 64.3%와 45.1%의 상당한 오차를 나타내었는데, 그 원인으로는 수분석을 위한 시료채취 및 보관에 있어서의 안정성 결여 등을 의심할 수 있기는 하나 다양한 원인이 존재할 수 있으므로, 정확한 판단을 내리기 어려웠다.

반도체 제조시설의 폐수처리장 방류수에 대한 COD_{Mn} 수분석과 COD 자동측정기기의 분석결과값(Fig. 2의 그래프)를 이용하여 자동측정기기의 상대정확도(Fig. 2의 표)를 평가하였다. 이 폐수처리장의 방류수는 유기 물질이나 부유성 입자의 농도가 낮은 특성을 가지는 관계로, 초기에 설치 운영된 과망간산칼륨법을 이용하는 자동측정기기에서 4차 분석시부터 기기유지 관리가 상대적으로 간단한 광산화법 자동측정기기로 교체 설치하였다.

총 8회에 걸쳐 1시간 간격으로 5회 연속 측정 한 COD_{Mn} 자동측정기기 결과는 13.36~16.56 mg/L의 범위로 측정되었으며, 수분석으로 측정 한 결과는 14.00~23.52 mg/L의 범위로 측정되었다. 각 차수별로 상대정확도는 5.7~48.8%로 나타났다. COD_{Mn} 자동측정기기를 사용한 초반에는 수분석값이 자동측정결과치와 비슷한 값을 나타내었으나 4회에 들어서면서 광산화법을 이용한 COD 자동측정기기로 바꾸어 설치한 결과는 수분석값보다 상당히 낮게 나타났고, 그 결과 상대정확도 오차가 상당히 높아졌다. 이는 폐수처리장의 마지막 단계

로 UV/광촉매 처리과정을 거쳤기 때문에 방류수내 대부분의 잔류유기물이 난광분해성 물질로부터 기인된 것으로 판단된다. 이러한 결과들은 업종뿐만 아니라 폐수처리장의 처리방법 또한 자동측정기기의 선택에 중요한 영향인자로 작용한다는 것을 의미한다.

산업용화합물시설의 폐수처리장 방류수에 대한 COD_{Mn} 수분석과 COD 자동측정기기의 분석결과(Fig. 3의 그래프)를 이용하여 COD_{Mn} 자동측정기기의 상대정확도(Fig. 3의 표)를 평가하였다. 이 폐수처리장은 초기에 설치 운영된 광산화법을 이용한 COD 자동측정기기의 정확도를 평가 하였으나, Fig. 3와 같이 오차가 상당히 크게 발생하는 것으로 파악되어 5차 분석시부터 과망간산칼륨법을 이용하는 자동측정기기로 교체하여 정확도를 평가 하였다. 총 8회에 걸쳐 1시간 간격으로 5회 연속 측정 한 COD_{Mn} 자동측정기기의 결과는 15.44~19.86 mg/L의 범위로 측정되었으며, 실험실에서 측정 한 결과는 9.60~21.28 mg/L의 범위로 측정되었다. 각 차수별로 상대정확도는 8.4~114.1%로 나타났다. 광산화법 자동측정기를 사용한 초기에는 수분석 결과값에 비하여 자동측정기기의 결과값이 상당히 높게 나타났고, 이 결과는 반도체 제조시설의 결과와는 상반된 것이다. 이는 업종별 폐수처리공정별로 COD 측정기기에 대한 민감도가 다르다는 것으로 의미한다. 광산화법을 이용한 자동측정기기에서 COD_{Mn}법을 이용한



Relative accuracy, %	
1	9.9
2	40.4
3	114.1
4	72.9
5	15.5
6	15.8
7	52.4
8	8.4

Fig. 3. Relative accuracy with on-line data collected at WWTP for industry chemical manufacturing facility

자동측정기기로 바꾸어 설치한 결과는 수분석 결과값에 비해서 자동측정기기의 결과값이 약간 낮게 나타났지만, 상대정확도의 오차는 뚜렷하게 줄어들었다. 산업용 화학물 시설의 특징인 고농도의 유기용제와 유기염소계 화합물이 자동측정기기의 정확도에 어떠한 영향을 미쳤는지를 평가 하기는 어려웠지만, 일반적으로 고농도의 염소를 함유한 방류수의 경우 자동측정결과가 기준 수분석 결과값 보다 상당히 높게 나오는 것으로 알려져 있다¹¹⁾.

3.4. 유기물질 자동측정기기별 안정성 평가

앞 절에서 설명된 바와 같이 COD 자동측정기기를 이용한 유기물 측정은 다양한 요소에 의해 결과값이 영향을 받을 수 있다. 이에 방류수 내 유기물질 지표로 활용되는 자동측정기기의 안정성을 평가하기 위해 축산도축업 폐수처리시설에 COD_{Mn}와 TOC 자동측정기기를 설치하여 운영하였다(Fig. 4). COD_{Mn} 자동측정기기는 매 시간마다 측정된 결과를 나타내었으며, TOC는 5분 간격으로 측정된 결과를 시간별로 평균한 값이다.

일반적으로 COD는 TOC의 결과에 3~4배 정도 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 4와 같이 초기 COD_{Mn}와 TOC의 농도는 비슷한 결과를 나타내고 있으며 이후에는 약 2배의 농도 차이를 보이고 있다. 이는 COD_{Mn}법이 난분해성 유기물을 완전히 분해하지 못

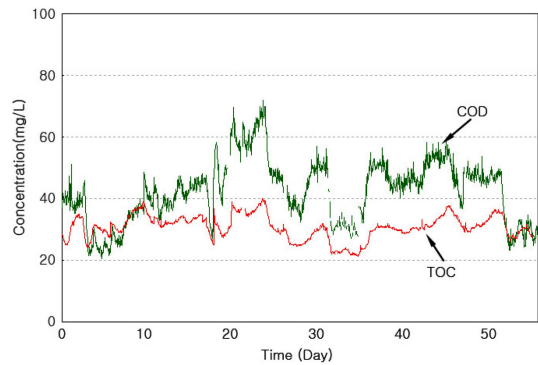


Fig. 4. Time profiles of COD_{Mn} and TOC measured by automated analyzer at WWTP for slaughter facility.

한다는 것을 보여주는 결과라 할 수 있다. 또한 방류수에 대한 TOC의 일변화는 크게 변하지 않는 반면, COD_{Mn} 자동측정기기는 크게 변화하고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 매시간 발생하는 시료의 변화라기보다는 COD_{Mn} 측정기기의 산화율 또는 기기 특성에 의한 것으로 판단되며, 잠재적으로 측정결과의 오차를 증가 시키는 원인이라 할 수 있을 것이다. 본 연구의 결과로부터 폐수처리장의 방류수 유기물 측정에 TOC 자동측정기기가 적극 검토되어야 할 필요가 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 3개 다른 업종의 사업장의 폐수처리장(축산도축시설, 반도체 및 전자부품시설, 산업용 화학물 제조시설)에서 배출되는 처리수의 특성이 COD 자동측정기기의 정확도에 미치는 영향을 평가하였다. 결과적으로, 폐수처리장 방류수의 특성과 자동측정기기 종류에 따라 측정값에 큰 차이가 발생하는 것으로 파악되었다. 특히 부유물질이 상대적으로 고농도로 배출되는 처리장에서 정확도가 낮아지는 것으로 확인되었다. 또한 COD 자동측정기기마다 적용되는 유기물 산화방식의 차이에 따라 측정값에서 오차가 크게 발생하는 것으로 파악되었다. 이상과 같이 COD 자동측정기기를 이용한 유기물 측정은 다양한 방류수 특성과 기기특성에 의해 측정값이 다르고 측정치의 변동 또한 크기 때문에, 업종별 방류수 특성에 맞는 기기의 선정이 신중하게 이루어져야 할 것으로 판단된다. 그리고 TOC 자동측정기기에 의한 유기물질 함량 분석은 COD 자동측정기기보다 상대적으로 안정한 것으로 확인되었다.

이에 따라 하폐수처리장의 유기물 제거 성능 평가 및 방류수 내 유기물 함량 평가에 TOC수질자동측정기기의 도입이 고려될 필요가 있는 것으로 판단한다.

참고문헌

1. 환경부, **2009**, 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 시행령.
2. Meredith, W.D., Recent innovations in instrumentation for sewage treatment plant monitoring and control In: *Advances in Water Pollution Control*, **1990**, 699-703, Ed. Briggs R., Pergamon Press, London.
3. Korenaga, T., Takahashi, T., Moriwake, T. and Sanuki, S., Water quality monitoring system using a flow-through sensing device In: *Advances in Water Pollution Control*, **1990**, 625-631, Ed. Briggs R., Pergamon Press, London.
4. Thomas, O., Theraulaz, F., Cerda, V., Constant, D. and Quevauviller, P., **1997**, Wastewater quality monitoring, *Trs. Anal. Chem.*, 16, 419-424.
5. 변주대, 김태동, 이석기, 김현욱, 김재령, **2009**, 총유기탄소 분석의 산화방법 비교, *한국환경분석학회지*, 12(3), 172-176.
6. 국립환경과학원, **2001**, 유기오염물 지표전환에 관한 연구-COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC의 장단점 비교 분석.
7. 환경부, **2008**, 수질오염공정시험기준.
8. 환경관리공단, **2009**, 상대정확도 시험 업무처리절차.
9. 환경관리공단, **2008**, 수질자동측정기기 운영 및 유지관리절차서.
10. Boyles, W., **1997**, *The Science of Chemical Oxygen Demand Technical Information Series*, Booklet No. 9.
11. 환경관리공단, **2008**, 수질자동측정기기의 업종별 운영 특성에 관한 연구.