

## 부산지역 사업장 폐수 중 총유기탄소(TOC)와 유기물 지표간 상관관계 연구

최성화<sup>†</sup> · 정미은 · 주광용 · 최유정 · 윤나나 · 곽진숙 · 이주희 · 김유라 · 전대영

부산광역시 보건환경연구원

### Study on Correlations between Total Organic Carbon and Organic Matter Indexes in Industrial Wastewater from Busan

Seong-Hwa Choi<sup>†</sup>, Mi-EunJeong, Kwang-Yong Joo, Yoo-Jeong Choi, Na-na Yoon, Jin-Suk Kwak, Joo-Hee Lee, Yu-Ra Kim, and Dae-Young Jeon

Busan Metropolitan City Institute of Health & Environment, Busan 46616, Korea

Received November 29, 2019 / Revised January 26, 2020 / Accepted February 7, 2020

The introduction of total organic carbon (TOC) as a new organic matter index for industrial wastewater is under consideration. In this study, we investigated characteristics of organic pollutant indexes (TOC, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>) for 11 industrial categories comprising 210 industrial wastewater samples from Busan, Korea. Average organic concentrations for chemical manufacturing and food manufacturing industries are higher than that for other industries. The organic matter oxidation rates of COD<sub>Cr</sub> and COD<sub>Mn</sub> for TOC are 88.7% and 51.9%, respectively. Furthermore, the COD test can be underestimated for organic compounds in wastewater. The correlation between TOC and organic matter indexes was in the order of COD<sub>Mn</sub> ( $r = 0.970$ ) > COD<sub>Cr</sub> ( $r = 0.956$ ) > BOD<sub>5</sub> ( $r = 0.812$ ) ( $p < 0.01$ ). In conclusion, the introduction of TOC, which has higher oxidation rate than COD and high correlation with existing organic matter indexes, is appropriate as an organic index to replace COD.

**Key words:** Organic matter index, Industrial wastewater, TOC, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>

### 1. 서 론

유기물은 탄수화물, 단백질, 지방과 휴믹물질 등으로 구성되어 있고 이를 개별적으로 측정하여 유기물의 농도를 구하는 것은 비효율적이기 때문에 유기물 지표로서 BOD(Biochemical Oxygen Demand, 생물화학적 산소요구량)와 COD(Chemical Oxygen Demand, 화학적 산소요구량)처럼 산소요구량을 측정하여 유기물의 농도를 간접적으로 판단하고 있으며 이들 지표는 유기화합물질의 구조에 따라 미생물이 분해하기 어렵거나 산화제의 산화력 차이로 분석 결과가 다르게 나타날 수 있다.<sup>1-3)</sup> 5일간 호기성미생물에 의해 수중에 있는 유기물을 분해할 때 소비되는 산소요구량을 측정하는 BOD<sub>5</sub>의 유기물 산화율은 20~40%, 과망간산칼륨으로 유기물

을 30분간 산화시켜 산소요구량을 측정하는 COD<sub>Mn</sub>의 산화율은 30~60%, 다이크롬산칼륨으로 유기물을 2시간 산화하면서 소비되는 산소의 양을 측정하는 COD<sub>Cr</sub>은 유기물 산화율이 95~100%로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup>

국내에서는 생분해성 유기물질을 대표하는 지표로서 BOD<sub>5</sub>와 난분해성 물질을 대표하는 지표로서 COD<sub>Mn</sub>을 오랫동안 사용해 왔으며, 1997년에는 환경기준에서 COD<sub>Mn</sub>을 COD<sub>Cr</sub>법으로 전환하는 방안을 환경단체와 국회 등에서 검토한 바 있다. 하지만, 난분해성 유기물을 포함하는 시료의 유기물 지표로서 COD<sub>Cr</sub>을 사용할 경우 COD<sub>Mn</sub>에 비해서 산화력은 높지만 COD<sub>Mn</sub>과 마찬가지로 실시간 측정이 곤란하고 실험과정에서 수은 같은 특정수질유해물질이 배출되는 등 문제가 있어 점차 산화력이 높고 신속, 정확하며 실시간 측정이 가능

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

한 TOC(Total Organic Carbon, 총유기탄소)로 전환하는 의견이 주를 이루었고,<sup>4,9)</sup> 2013년부터 하천과 호소와 같은 공공수역에는 생활환경기준에 TOC가 적용되기 시작하였다(환경부, 2012). TOC 기준이 공공수역에 세워지면서 공공수역으로 방류수를 배출하는 하수종말처리시설 및 폐수배출시설에 대한 TOC 배출허용기준 설정 필요성이 제기되어 현재 운영 중인 기존의 공공폐수처리시설은 2021년부터, 폐수배출시설은 2022년부터 TOC 기준 적용이 이루어진다(환경부, 2019).

TOC 측정법은 산소요구량을 통해 유기물질을 판단하는 지표들보다 소량의 시료로 단시간에 분석이 가능한 기기분석법이다. 수중에 함유된 유기물을 직접 산화시켜 발생하는 이산화탄소의 양을 측정하여 유기물의 오염정도를 분석함으로써, COD 측정에서 발생할 수 있는 오차를 크게 줄일 수 있으며 수은, 망간, 크롬 등의 중금속에 의한 2차 오염을 예방할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 하천과 호소를 중심으로 유기화합물 지표와 TOC와의 관계를 규명하는 연구는 그간 많이 이루어져<sup>10,11)</sup> 그 상관성을 활용하여 기준 적용에 활용하였지만, 다양한 난분해성 유기물질을 많이 포함하고 있는 산업폐수에 대해서는 아직 폭넓게 연구가 이루어지지 못하였다. 이에 환경부에서는 2016년에 수질오염물질지정 등에 관한 지침을 만들어 2017~2018년 TOC를 감시항목으로 지정하여 각 시·도의 산업폐수에 대한 TOC 기초자료를 확보하기 위해 노력 중이다.

부산에는 2016년 12월말 기준 2,301개의 폐수배출업소가 있으며 업소수는 운수장비 수선 및 세차 > 금속가공제품 제조업 > 도금 > 가구제조 > 식료품 제조업 순으로 많으며, 하루 방류량은 101,651 m<sup>3</sup>로 6대 광역시 중 방류량은 가장 적은 편이지만 수산물가공 등 식료품 제조업소수는 111개소로 가장 많은 특징이 있다.<sup>12)</sup> 이런 특징을 가진 부산지역 폐수배출업소 방류수에 대한 수질 오염도 특성 연구가 그간 많이 이루어지지 못하였다. 이제 새로운 유기물 지표 항목으로 TOC가 도입되기에 앞서, 부산지역 산업폐수를 중심으로 유기물 관련 기초 연구가 무엇보다 선행되어야 할 것으로 판단하였다.

따라서, 본 연구에서는 2017~2018년 부산지역 폐수배출업소 방류수의 유기물 오염도 특성을 분석하고, 현재 물환경보전법에 의해 산업폐수 방류수에 대해 COD를 대체하는 지표로 시행 예정인 TOC와 기존 유기물 지표들과의 관계를 분석함으로써 TOC 규제 기준에 대한 근거자료를 제공하고, 산업계에서 TOC를 관리하는데 도움을 주고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구대상

연구대상 시료는 2017~2018년 부산지역 폐수 배출시설에 대한 시·군 구 지도 점검 시 의뢰된 사업장 방류수 210개를 대상으로 하였으며 업종의 구분은 물환경보전법<sup>13)</sup> 시행규칙 별표4에 제시된 폐수배출시설 분류(82종) 및 한국표준산업분류 중분류 기준(34종)에 따라 분류하였다. 사업장 업종, 규모 및 지역은 의뢰된 시료에 대한 시료채취기록 정보를 활용하여 구분하였다. 연구대상 시료는 TOC에 대한 유기물 지표 간 특성을 비교하기 위해 가급적 BOD와 COD 항목을 함께 관리하는 업종을 우선 대상 시료로 하였다. 단, BOD를 관리하지 않는 운수장비 수선/세차 및 금속가공제품제조업의 BOD는 분석하지 않았으나 부산지역 폐수배출업소 중 다수를 차지하고 시민생활과도 밀접한 업종이므로 연구대상으로 포함하였다.

### 2.2. 분석방법

본 연구에 사용된 모든 분석은 수질오염공정시험기준(환경부, 2017)을 따라 실시하였다. BOD<sub>5</sub>는 하천수를 식중회석수로 사용하여 5일간 20°C에서 항온배양 시 호기성 미생물의 호흡작용에 의하여 소비된 산소의 양을 통해 측정하였으며, COD<sub>Mn</sub>는 산성 과망간산칼륨법, COD<sub>Cr</sub>은 다이크롬산칼륨법을 이용하여 측정하였다. TOC 분석은 고온연소산화방식의 총유기탄소 측정기(TOC-L, Shimadzu, Japan)를 사용하여 NPOC(비정화성 유기탄소) 방법을 이용하여 측정하였다. 산업폐수의 경우 시료 중 여러 가지 입자가 존재하므로 초음파 장치(VCX500, Church Hill RD. Newtown, CT, USA)로 시료를 10분간 파쇄하여 균질화한 후 300 μm이하로 체거름하여 시료주입 전까지 시료가 교반되도록 유지하면서 측정하였다. 유기물 고농도 시료인 경우에는 검정곡선의 범위 안에 들도록 적절히 희석하여 분석을 수행하였다. 각 분석 항목에 대해서 수질오염공정시험기준의 정도보증/정도관리 방법에 따라서 정확도와 정밀도를 확인하고 해당 분석항목별 표준물질을 시료 분석 시 동일한 절차에 따라 분석하여 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율과 측정값의 상대표준편차 값이 기준치 이내를 만족하는지 평가하였다. BOD<sub>5</sub>는 글루코즈(D-glucose, merck, Darmstadt, Germany)-글루탐산(L-glutamic acid, sigma-aldrich, MO, USA) 표준용액을 이용하여 정확도 114%, 정밀도 2%, COD<sub>Mn</sub>과

COD<sub>Cr</sub>은 글루코즈(D-glucose, merck, Darmstadt, Germany) 표준용액을 이용하여 각각 정확도 103%, 정밀도 5%와 정확도 105%, 정밀도 5%를 나타냈었다. TOC는 프탈산 수소칼륨표준용액(potassium hydrogen phthalate, Accustandard, New Haven, USA)으로 정확도 101%, 정밀도 1% 그리고 TOC 부유물질에 대해서는 셀룰로오즈(CELLULOSE 20 μm, sigma-aldrich, MO, USA)를 사용하여 정확도 83%, 정밀도 15% 이내를 나타내었으며, 각 항목에 대한 방법바탕시료는 방법검출한계 이하를 유지하였다. 탄소 농도를 측정하는 TOC에 대하여 산소요구량을 측정하는 지표(BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>)의 산화율 분석을 위해서는 측정농도에 산소(O<sub>2</sub>)에 대한 탄소(C)의 무게 비인 12/32를 곱하고 산업폐수를 대상으로 연구한 Choi 등<sup>14)</sup>의 연구결과를 참고하여 산소(O<sub>2</sub>)/탄소(C) 평균 몰비인 1.24로 나누어 환산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 대상시료의 특성

2017~2018년 부산지역 시·군 구에서 의뢰된 폐수배출업소 총 210개소를 대상으로 업종별, 사업장 규모별, 지역별로 구분하여 Table 1에 나타내었다. 업종의 구분은 물환경보전법 시행규칙 별표4에 제시된 폐수배출시설 분류(82종)를 한국표준산업분류 중분류 기준(34종)에 따라 총 11개의 폐수배출업종으로 재분류하여 구분하였다. 연구대상 시료는 폐기물수집/운반/처리업, 운수

장비 수선/세차시설, 식료품제조업, 보건업(병원시설)순으로 다수를 차지하였다. 폐기물수집/운반/처리업 시료가 가장 많은 것은 TOC와 유기물 지표 간 산화율과 상관성을 비교하기 위해 BOD, COD 항목을 모두 규제하는 업종을 우선 대상 시료로 선정하였기 때문이다. 그 다음 가장 많은 업종은 운수장비 수선/세차 및 식료품제조업으로 이들 업종은 부산지역 폐수배출업종 중 가장 다수를 차지하는 업종이다.<sup>12)</sup> 그리고, 기타업종에는 업소 수가 2~4개소 소수의 업종을 묶어서 분류하였으며 세탁, 발전시설, 섬유염색, 의약품제조시설, 수산물판매, 이화학시험시설, 도금시설을 포함하였다. 업종별 부유물질(SS)의 평균농도(범위)는 폐기물수집/운반/처리업 9.1(0.1~57.3)mg/L, 운수장비 수선/세차시설 11.7(1.3~41.0) mg/L, 식료품제조업 74.3(1.3~610.0) mg/L, 보건업(병원시설) 13.9(0.7~50.0) mg/L, 1차 금속제조업 5.8(0.4~24.0) mg/L, 전자부품/반도체제조업 20.0(0.1~107.0) mg/L, 화학물질/화학제품 제조업 13.9(1.6~37.0) mg/L, 금속가공제품 제조업 6.0(4.0~8.0) mg/L, 고무제품/플라스틱 제조업 27.4(2.0~54.0) mg/L, 비금속 광물광업 11.8(4.0~17.0) mg/L, 기타업종이 20.3(1.2~56.0)mg/L이었다.

사업장 규모는 물환경보전법 시행령 제44조에 따라 방류수의 1일 폐수배출량에 따라 1종(2,000 m<sup>3</sup>이상), 2종(700~2000 m<sup>3</sup>), 3종(200~700 m<sup>3</sup>), 4종(50~200 m<sup>3</sup>), 5종(50 m<sup>3</sup>미만)으로 구분하는데, 방류량이 50톤 미만인 5종 사업장이 전체 79개소(37.6%)로 가장 많았으며 다

**Table 1.** Industrial categorization targeted in this study

Category	No. of facilities	Amount of daily discharge(m <sup>3</sup> )					Discharge area*		
		Over 2,000	700~200	200~700	50~200	below50	Clean	Ga	Na
Industrial wastewater facilities									
Waste collection/transport/disposal	52	8	2	15	27	-	1	2	49
Vehicle/repair/car wash	40	-	-	-	2	38	-	5	35
Food production	20	-	-	4	10	6	-	11	9
Hospital/Hygiene	16	-	-	-	3	13	-	-	16
Primary metal work	14	8	1	-	2	3	-	1	13
Electronic parts/semiconductors	13	3	-	4	3	3	-	9	4
Chemical products manufacturing	7	-	3	3	1	-	-	3	4
Metal processing/product	13	-	2	5	1	5	-	3	10
Rubber goods/plastic	8	2	1	2	1	2	-	2	6
Nonmetallic mineral	6	-	-	3	3	-	-	1	5
others	21	2	1	1	8	9	-	7	14
Total	210(%)	23(11.0)	10(4.8)	37(17.6)	61(29.0)	79(37.6)	1(0.5)	44(20.9)	165(78.6)

\*Discharge areas are classified according to the grade (I-V) in which water quality is conserved according to the standard of water quality and ecological environment. "Clean" denotes very good (Ia) grade, "Ga" denotes good (Ib) - slightly good (II) grade, and "Na" denotes moderate (III) - bad (V) grade.

음으로 4종 > 3종 > 1종 > 2종 순이었다. 방류수의 배출 지역은 수질 및 수생태계 환경기준에 따라 “청정 지역”은 매우 좋음(Ia)등급, “가 지역”은 좋음(Ib)~약간 좋음(II)등급, “나 지역”은 보통(III)~나쁨(V)등급 정도의 수질을 보전하여야 하는 지역으로 구분되는데 연구대상 시료는 “나 지역”(78.6%)이 대부분을 차지하였으며 나머지는 “가 지역”(20.9%), “청정 지역”(0.5%) 순이었다.

### 3.2. 유기물질 농도 분포

유기물을 나타내는 지표인 TOC, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>에 대해 업종별 농도를 Table 2에 나타내었다. 폐수 업종별 혹은 동일 업종 안에서도 넓은 범위의 농도 분포가 확인되었다. 전체 유기물 지표의 평균농도 중 COD<sub>Cr</sub>의 농도가 가장 높게 나타났으며, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub> 및 TOC는 업종에 따라서 농도 순서가 차이가 있었다. 이것은 산업폐수배출업소가 다양한 업종과 업체로 이루어져 있으며 동일 업종 내에서도 업체 간 원료와 공정이 다르기 때문에 나타나는 결과로 생각된다.

업종별 TOC와 COD<sub>Mn</sub> 및 COD<sub>Cr</sub> 평균 농도를 보면 화학물질/화학제품 제조업 > 식료품제조업 > 폐기물수집/운반/처리업 순으로 높게 나타났고, 1차 금속제조업 및 비금속광물광업에서는 비교적 낮은 농도를 보여, TOC와 COD 농도는 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나, BOD<sub>5</sub>의 경우에는 식료품제조업 > 전자부품/반도체제조업 > 폐기물수집/운반/처리업 > 화학물질/화학제품제조업 등의 순으로 높은 농도를 나타내어 TOC 및 COD 지표와는 조금 다른 경향을 나타내었다. 즉, BOD<sub>5</sub>는 식료품제조업 같은 생분해성 유기물이 많은 업종을 평가하는데, TOC 및 COD는 화학물질/화학제품

제조업 등에서 배출되는 난분해성유기물 수준을 잘 반영하는 것을 확인할 수 있었다. 부산지역 폐수를 타 시도 폐수의 TOC 배출업종과 비교하기 위해 대전광역시 폐수와 유기물 오염도 특성을 비교하여 보았다(Table 3). 식료품제조업의 경우 부산지역 산업폐수가 대전에 비해 TOC를 비롯해 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>의 농도가 훨씬 높은 수준을 나타내었다. 반면, 전자부품/반도체 제조업의 경우에는 부산지역 폐수의 유기물 지표(TOC, BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>)가 대전지역 폐수에 비해 매우 낮은 수준이었다. 이것을 토대로 지역의 산업 특성이 폐수의 유기물질 오염도 특성에도 반영된다는 것을 짐작할 수 있었다.

부산지역은 타 시도에 비해 어묵 등 수산물가공업체를 포함한 식품제조 업체수가 6대 광역시 중 가장 많고 TOC 배출 또한 타 업종에 비해 높은 농도로 이루어지고 있는 것을 확인하였으므로 지역 산업의 특성을 고려한 TOC 관리 방안이 함께 이루어져 할 것으로 사료된다.

### 3.3. 유기물질 지표 산화율

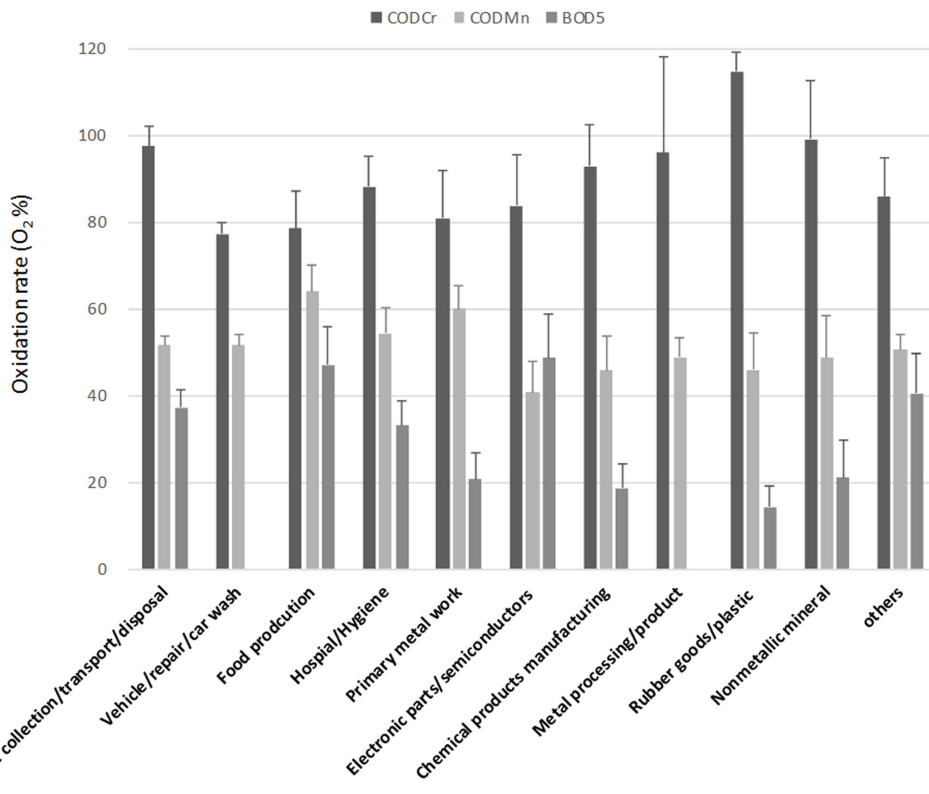
11개 폐수 업종을 대상으로 유기탄소의 직접 측정법인 TOC에 비해, 산소요구량으로 유기물의 양을 간접 측정하는 유기물 지표들(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD) 상대적으로 어느 정도의 유기물 산화율을 갖는지 확인하기 위해 비교한 결과는 Fig. 1과 같다. 산업폐수 방류수의 항목별 산화율 평균은 COD<sub>Cr</sub>(88.7%) > COD<sub>Mn</sub>(51.9%) > BOD<sub>5</sub>(39.1%) 순으로 BOD<sub>5</sub>의 산화율이 가장 낮게 나타났다. BOD<sub>5</sub>의 산화율이 가장 낮게 나온 이유는 폐수의 처리과정에서 생물학적분해가 먼저 이루어지는데 생물학적 분해가 어려운 난분해성 물질이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 판단된다. BOD<sub>5</sub>의 산화율은 전

**Table 2.** Average concentration of organic matters in industrial wastewater (Mean ± standard deviation)

Category	No. of sample	TOC(mgC/L)	BOD <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	COD <sub>Mn</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	COD <sub>Cr</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)
Waste collection/transport/disposal	52	37.0 ± 116.9	38.3 ± 131.6	49.4 ± 136.1	89.7 ± 267.8
Vehicle/repair/car wash	40	18.7 ± 33.0	-	22.8 ± 23.3	38.3 ± 69.8
Food production	20	64.9 ± 181.2	88.4 ± 190.7	90.2 ± 205.0	213.3 ± 621.8
Hospital/Hygiene	16	19.4 ± 12.1	24.1 ± 28.5	31.5 ± 15.5	53.7 ± 28.3
Primary metal work	14	7.6 ± 9.0	5.3 ± 5.7	15.9 ± 20.7	16.5 ± 11.3
Electronic parts/semiconductors	13	22.4 ± 30.1	57.6 ± 94.1	18.2 ± 14.0	70.4 ± 101.2
Chemical products manufacturing	7	86.6 ± 110.9	37.1 ± 36.6	80.5 ± 113.5	269.8 ± 366.7
Metal processing/product	13	14.2 ± 26.6	-	22.7 ± 38.6	128.5 ± 165.5
Rubber goods/plastic	8	16.2 ± 20.1	15.7 ± 24.0	17.1 ± 27.4	86.6 ± 97.8
Nonmetallic mineral	6	3.1 ± 1.3	2.8 ± 1.6	4.2 ± 1.1	11.8 ± 5.8
others	21	17.4 ± 22.8	15.5 ± 17.0	22.7 ± 24.1	37.6 ± 54.5
Total	210	34 ± 107.4	50.2 ± 138.1	41.9 ± 121.4	89.3 ± 282.3

**Table 3.** Comparison of average concentration of organic matter in industrial wastewater between Busan and Daejeon Metropolitan City

Category	No. of sample	TOC(mgC/L)	BOD <sub>5</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	COD <sub>Mn</sub> (mgO <sub>2</sub> /L)	Reference
Vehicle/repair/car wash	40	18.7	-	22.8	Busan
	70	16.6	-	31.0	Daejeon <sup>19)</sup>
Food production	20	64.9	88.4	90.2	Busan
	5	11.9	9.8	18.5	Daejeon <sup>19)</sup>
Hospital/Hygiene	16	19.4	24.1	31.5	Busan
	10	26.9	63.5	40.1	Daejeon <sup>19)</sup>
Electronic parts/semiconductors	13	22.4	57.6	18.2	Busan
	3	69.2	133.9	62.9	Daejeon <sup>19)</sup>
Chemicalproducts manufacturing	7	86.6	37.1	80.5	Busan
	7	53.6	32.6	61.5	Daejeon <sup>19)</sup>



**Fig. 1.** Comparison of oxidation rate(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub> and BOD<sub>5</sub>) at industrial wastewater facilities. Oxidation rate (%) : Organic pollution indexes (BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>) × (12/32) ÷ 1.24 ÷ TOC × 100

자부품/반도체(48.7%) > 식료품제조업(47.0%) > 기타 업종(40.6%) > 폐기물수집/운반/처리업(37.3%) > 보건업(33.0%) 순으로 나타내었으며 나머지 업종은 30% 이하의 낮은 산화율을 보였다. 그 중 고무제품/플라스틱 제조업은 14.3%로 매우 낮은 산화율을 나타내었다. COD<sub>Mn</sub>의 산화율은 40.7%~63.9%로 나타났다. 반면, COD<sub>Cr</sub>의 산화

율은 77.3%~114.7%로 매우 높게 나타났다. 그 중에서 BOD<sub>5</sub>의 산화율이 가장 낮았던 고무제품/플라스틱 제조업은 COD<sub>Cr</sub>의 산화율이 114.7%로 가장 높은 것을 확인하였다. COD<sub>Cr</sub>의 산화율이 100% 이상으로 나타나는 이유는 COD<sub>Cr</sub> 농도는 순수한 유기탄소 외에도 제일철이온 등 무기성이온과 아질산염과 아황산염 등 염의 산소요구량

까지 포함되어 실제 포함된 유기물에 의한 산소요구량보다 과대 평가될 수 있기<sup>14,15)</sup>때문인 것으로 사료된다.

국내에서는 그동안 BOD 중심의 유기물질 관리 정책을 추진한 결과 공공수역 및 하수처리시설의 BOD 오염도는 지속적으로 감소하고 있는 반면, 수계 내 난분해성유기물질은 지속적으로 증가하고 있는 추세이다.<sup>4,5)</sup> 기존의 COD 지표는 앞서 기술한 바와 같이 폐수 중 유기물의 산화율이 TOC에 비해 낮아 실제 폐수 중 난분해성 유기물의 양을 제대로 반영하기 부족하였던 것으로 판단된다. 따라서, 폐수 중 많은 난분해성 유기물들을 평가하기 위해, 보다 산화율이 높고 신속하게 유기물의 양을 평가할 수 있는 TOC의 도입은 타당하다고 판단하였다.

### 3.4. 유기물질 항목별 상관관계

부산지역 폐수배출시설 방류수에서 측정된 유기물 지표 간 상관성을 분석하였다(Table 4). TOC는 유의수준 0.01에서 COD<sub>Mn</sub> ( $r=0.970$ )과 COD<sub>Cr</sub> ( $r=0.956$ )이 0.95 이상의 매우 높은 상관관계를 나타내었고, BOD<sub>5</sub> ( $r=0.812$ )와도 높은 상관성을 보였다. 이렇듯 TOC와 기존 유기물 지표(COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>, BOD<sub>5</sub>) 간 상관성이 매우

높고 특히 TOC와 COD의 상관관계가 매우 높게 나타난 것은 TOC가 폐수 방류수 수질 기준에 COD를 대체하는 새로운 유기물 지표로 적용 가능성을 시사한다.

### 3.5. 폐수 업종별 유기물질 상관관계

부산지역 산업폐수 방류수 11개 업종별 각 유기물 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관 관계를 구한 결과는 Table 5와 같다. 대부분의 폐수배출업종의 유기물 지표가 TOC와 높은 상관 관계를 나타내었다. 그 중에서도 폐기물수집/운반/처리업은 기존의 유기물 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관계수 ( $R^2$ )가 전부 0.9 이상으로 매우 높은 상관관계를 나타내었다. 또한, COD<sub>Cr</sub>과 TOC는 상관계수가 전 업종에서 0.830 이상의 높은 상관성을 나타내었다. 그러나, BOD<sub>5</sub>와 TOC와의 상관관계는 0.493~0.999까지 다양하게 나타나 업종에 따른 차이를 확인할 수 있었다. Choi 등<sup>14)</sup>의 연구결과에서도 비알콜성 음료품 제조시설, 가죽/모피 가공 및 제품제조시설, 펄프/종이 및 종이제품 제조시설, 석유정제품 제조시설, 기타 기초유기화합물 제조시설 및 금속가공제품 제조시설의 경우 기존의 유기물 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관관

**Table 4.** Correlation coefficients among organic matter parameters measured in industrial wastewater: cells show the Pearson correlation coefficient and the corresponding  $p$  value(in parenthesis)

	TOC	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Mn</sub>	COD <sub>Cr</sub>
TOC	1	0.812	0.970	0.956
BOD <sub>5</sub>	0.812	1	0.846	0.689
COD <sub>Mn</sub>	0.970	0.846	1	0.923
COD <sub>Cr</sub>	0.956	0.689	0.923	1

( $p < 0.01$ ,  $p$ : significance level)

**Table 5.** Correlation of indicator for organic compounds (COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, and BOD<sub>5</sub>) and TOC in industrial wastewater effluent

Industrial wastewater facilities	Correlation with TOC ( $p < 0.01$ )			Ratio		
	COD <sub>Cr</sub>	COD <sub>Mn</sub>	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Cr</sub> /TOC	COD <sub>Mn</sub> /TOC	BOD <sub>5</sub> /TOC
Waste collection/transport/disposal	0.996	0.995	0.978	3.2	1.7	1.3
Vehicle/repair/car wash	0.993	0.905	-	2.6	1.7	-
Food production	0.997	0.991	0.664	2.9	2.1	1.6
Hospital/Hygiene	0.830	0.567	0.867	2.9	1.8	1.1
Primary metal work	0.942	0.978	0.550	2.7	2.0	0.9
Electronic parts/semiconductors	0.978	0.844	0.998	2.8	1.3	1.6
Chemical products manufacturing	0.992	0.646	0.493	3.1	1.5	0.6
Metal processing/product	0.999	0.989	-	3.2	1.6	-
Rubber goods/plastic	0.999	0.495	0.856	3.8	1.5	0.5
Nonmetallic mineral	0.867	0.345	0.999	3.3	1.6	0.7
others	0.972	0.972	0.561	2.8	1.7	1.3
Average				2.9	1.7	1.3

계( $R^2$ )는 전부 0.9 이상으로 나타났으며, 염색폐수를 대상으로 한 Kim and Cho<sup>16)</sup>의 연구에서도 유기물 지표( $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $BOD_5$ )와 TOC와의 상관관계( $R^2$ )는 0.9 이상으로 나타났고, 식품공장에서 연구한 Kim and Park<sup>17)</sup>의 결과에서도 마찬가지로 0.81~0.99 수준으로 기존의 유기물 지표와 TOC와의 상관관계가 상당히 높음을 증명하였다.

업종별 TOC에 대한 유기물 지표( $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $BOD_5$ ) 간 농도 비율은 Table 5에 나타내었다. TOC에 대한  $COD_{Cr}$ 의 비는 2.6~3.8 범위로 분포하였고, TOC에 대한  $COD_{Mn}$ 의 비율은 1.3~2.1을 나타내었고, TOC에 대한  $BOD_5$ 의 비율은 0.5~1.6 범위를 나타내었다. Choi 등<sup>14)</sup>이 국내 다수 지역 104개소 폐수배출업소를 대상으로 한 연구에서는 TOC에 대한  $COD_{Cr}$ 의 비가 2.3~4.4, TOC에 대한  $COD_{Mn}$ 의 비율은 1.4~2.2, TOC에 대한  $BOD_5$ 의 비율이 0.4~1.0 수준으로 나타났다. 한강 및 임진강 권역 4개 공공하수처리시설 처리방류수 연구 결과<sup>18)</sup>에서는 TOC에 대한  $COD_{Cr}$ 의 비가 3.4~4.1, TOC에 대한  $COD_{Mn}$ 의 비율은 1.5~2.2, TOC에 대한  $BOD_5$ 의 비율이 0.8~1.3 수준을 나타내었다. 대전지역 폐수를 대상으로 한 연구<sup>19)</sup>에서는 TOC에 대한  $COD_{Mn}$ 의 비율이 0.9~1.9, TOC에 대한  $BOD_5$ 의 비율은 0.5~1.7 범위를 나타내어 본 연구와 유사한 경향의 결과를 보여주었다. TOC에 대한  $BOD_5$ 의 전체 비가 Choi 등<sup>14)</sup>의 결과 0.7 보다 다소 높은 1.3을 나타내었는데 이는 본 연구대상 업종의 절반을 차지하는 전자부품/반도체제조업, 식품제조업, 폐기물수집/운반/처리업, 보건업(병원)이 앞서 3.3. 유기물질 지표산화율에서 언급한 바와 같이 다른 업종에 비해 BOD 산화율이 높은 업종이기 때문이며, 연구대상 시료의 19%를 차지하는 운수장비 수선/세차업의  $BOD_5$ 결과가 없어 반영되지 못했기 때문인 것으로 사료된다.

결과적으로, 폐수 업종별 TOC와 각 유기물 지표 간 상관관계에서도 매우 높은 상관성을 나타내었다. 유기물 지표 간 항목별 농도 비율 역시 지역과 업종에 따라 큰 차이 없이 일관성 있는 결과가 나타난 것으로 볼 때 기존의 유기물 지표 데이터들을 충분히 검토하여 적용한다면, 새로운 TOC 기준을 적용하는 것에 큰 어려움이 없을 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 산업폐수에 대한 유기물질 지표전환에

앞서 부산지역 산업폐수의 유기물 오염도 특성을 평가하고 새로이 적용될 유기물 지표항목인 TOC 항목에 대응하기 위하여 기존의 유기물 지표항목( $BOD_5$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ )과의 산화력을 비교하고 상관관계를 분석한 결과는 다음과 같다

1. 2017~2018년 부산지역 폐수방류 업소 총 210개소를 대상으로 유기물농도 특성을 연구한 결과, 유기물 고농도 배출 업종은 화학물질/화학제품 제조업 및 식료품제조업으로 확인되었다. TOC와 COD는 화학제품제조업 > 식료품제조업 > 폐기물처리업 순, BOD는 식료품제조업 > 전자부품/반도체제조업 > 폐기물처리업 > 화학제품제조업 순으로 높게 나타났다. 부산은 타 광역시에 비해 식품제조 업체수가 많으므로 산업 특성을 고려한 TOC 관리방안이 요구된다.

2.  $COD_{Mn}$ 과  $COD_{Cr}$ 의 TOC에 대한 유기물 산화비를 확인한 결과  $COD_{Cr}$ 이 88.7% , $COD_{Mn}$ 이 51.9%로 나타나, 기존의 COD 농도는 난분해성 유기물의 양을 실제보다 저평가하고 있을 수 있음을 확인하였다. 폐수 중 많은 난분해성 유기물들을 평가하기 위해, 유기물 산화율이 높은 TOC의 도입은 타당한 것으로 판단하였다.

3. TOC와 기존 유기물 지표( $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ ,  $BOD_5$ ) 간 상관관계는  $COD_{Mn}(r=0.970) > COD_{Cr}(r=0.956) > BOD_5(r=0.812)$  순으로 높은 상관관계를 나타내었고 업종별 상관관계를 구한 결과에서도 대부분의 폐수배출업종의 유기물 지표가 TOC와 높은 상관관계를 나타내었다. 특히, TOC와 COD의 상관관계가 매우 높게 나타난 것은 향후 폐수 방류수 수질 기준에 COD를 대체하게 될 TOC가 유기물 지표로서 타당성이 있음을 보여주었다.

유기물오염도 지표는 모든 배출업소에 적용되는 가장 기본적인 배출허용기준 항목이므로, TOC라는 새로운 유기물 항목을 적용함에 앞서 가장 중요한 것은 기존 유기물 지표들과의 연계성을 분석하고 오염도를 예측하여 대비하는 일이라 할 수 있다. 따라서, 이번 연구는 산업폐수 방류수 수질기준에 새로이 도입될 TOC를 관리하는데 중요한 참고 자료가 될 것이며, 실제 부산지역 산업폐수를 중심으로 지표타당성을 적극 검토한 결과로서 의의가 있다고 하겠다.

#### 감사의 글

이 연구는 환경부 국립환경과학원 환경분야시험검사의 국제적 적합성기반구축사업비 지원으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. D. H. Choi, J. H. Choi, K. S. Yoon, K. S. Lee, U. J. Choi, S. S. Lim, H. N. Park, and T. H. Hwang, "Estimation of TOC concentration using BOD, COD in runoff from paddy fields", *Journal of Korean Society on Water Environmental*, **2012**, 6, 813-818.
2. D. H. Han and J. Y. Choi, "Selection of optimum organic matter index for surface water quality management", *Korea Environment Institute*, **2011**, 4, 61-80.
3. H. Y. Park, J. K. Lee, H. Ha, H. B. Lee, Y. K. Kim, C. O. Park, and S. I. Park, "A correlation study of organic matters by TOC", *Journal of Korean Society Environmental Engineers Proceeding of Spring Conference*, **2006**, 834-842.
4. H. S. Kim, J. J. Hong, J. U. Seong, K. S. Choi, and J. C. Park, "Comparison of Organic Matter Distribution in Major Tributaries of the Nakdong River", *Journal of Korean Society on Water Environment*, **2013**, 5, 618-624.
5. Y. G. Lee, "Add to living environmental standard and health protection standard, including standards for total organic carbon and 1,4-dioxane", *Journal of Environmental Hi-technology*, **2013**, 1, 37-41.
6. J. D. Byoun, T. D. Kim, S. G. Lee, T. G. Hong, and H. Y. Kim, "Correlation between TOC, UVA and COD<sub>Mn</sub> of environmental water samples", *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, **2008**, 4, 286-291.
7. B. C. Kim, S. M. Jung, C. W. Jang, and J. K. Kim, "Comparison of BOD, COD and TOC as the indicator of organic matter pollution in streams and reservoirs of Korea", *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, **2007**, 6, 640-643.
8. A. Y. Lee, M. J. Park, D. J. Jo, and S. D. Kim, "Estimating BOD, COD and TOC hydrologic flux in Nakdongriver basin", *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, **2010**, 9, 830-839.
9. G. Visco, L. Campanella, and V. Nobili, "Organic carbons and TOC in waters: an overview of international norm for its measurements", *Microchemical Journal*, **2005**, 1-2, 185-191.
10. 국립환경과학원, "산업계 TOC 배출실태 조사와 규제기준 개선 방안 연구", **2014**.
11. 환경부, "산업폐수 TOC 배출허용기준 설정방안연구", **2015**.
12. 환경부, "2018 산업폐수의 발생과 처리", **2018**.
13. 법제처, <https://www.moleg.go.kr/index.es?sid=a1>, 2019년 11월.
14. I. W. Choi, J. H. Kim, J. K. Im, T. J. Park, S. Y. Kim, D. H. Son, I. A. Huh, D. H. Rhew, and S. J. Yu "Application of TOC standards for managing refractory organic compounds in industrial wastewater", *Journal of Korean Society on Water Environmental*, **2015**, 1, 29-34.
15. C. N. Sawyer, P. L. McCarty, and G. F. Parkin "Chemistry of environmental engineering and science", **2005**, 5th edition, 687, Donghwa Technology, Korea.
16. Y. K. Kim and S. H. Cho, "Relationship between analytical parameters of organics in the wastewater", *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, **1999**, 12, 2385-2395.
17. S. J. Kim and Park, C. K., "A study on the Correlation among BOD, COD, TOD, and TOC values for food-processing wastewaters", *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, **1982**, 1, 8-22.
18. 조영범, 오용걸, 신동철, 박철휘, "하수처리시설 총유기탄소 분포 및 유기물질간 상관관계 분석", *한국환경분석학회지*, **2014**, 17, 207-214.
19. 대전광역시보건환경연구원, <http://www.daejon.go.kr/health/index.do>, 2018년 11월.