

BOD 測定과 實際

鄭 勇·劉 鎮 洙

緒 論

BOD(Biochemical oxygen demand, 生物化学的酸素要求量)는 河川, 湖水 및 公共用水의 水質汚染의 程度를 나타내는 指標로서, 各種産業場 및 工場廢水, 都市下水의 汚染度, 그 處理에 있어서 汚染負荷(loading)나 處理效率를 測定 및 評價하는 等 廣範圍하게 利用된다.

이 BOD測定은 標準화된 實驗室에서 各種用水, 廢水, 및 公共用水 등의 汚染物質에 의한 酸素要求量을 測定하는데 使用되는 相對的이고, 經驗的인 實驗이라 하겠다.

BOD는 水質汚染度를 全体的으로 代表하는 것도 아니며 生物化学的酸素要求量이라고 하여 汚染物質에 의한 全体的 酸素消耗量을 代表하는 것도 아니다.

더욱이 BOD測定은 實驗室內에서 定하여진 方法에 의하여 測定되므로 實際 自然狀態에 의한 生物学的 酸素消耗量과는 다른 理論的인 것이다. 그러므로 BOD值에 의한 酸素要求量(Oxygen demand)은 實際 河川, 下水 또는 工場廢水의 水質汚染狀態에 따른 酸素要求量과는 같다고 볼수없다. 이는 自然狀態의 溫度, 氣候條件, 太陽熱, 微生物集團의 作用, 물의 흐름 및 溶存酸素量 등을 實驗室에서 再現할 수 없으므로 規定된 條件下에서 施行되기 때문이다.

그러나 規定된 條件이라 할지라도 測定操作에는 相當히 많은 誤差의 要因이 있어 同一한 檢水에 對한 測定過程에도 操作에 따라 差가 있다.

따라서 著者들은 BOD測定の 意義와 實際測

定, 및 評價上의 問題點들, 特히 現行 公害 公定試驗法에 對하여 考察하여 보고져 한다.

BOD와 그 測定意義

水中에 溶解된 有機物 등은 好氣의 狀態에서 生物化学的으로 水中의 微生物의 作用, 溶存酸素 등에 의하여 分解되어 더 以上 分解되지 않는 物質로 安定化(無機質化)된다. 이러한 淨化作用에 消費되는 酸素의 量을 生物化学的 酸素要求量(또는 生物化学的 酸素消費量, Biochemical oxygen demand)이라 한다.

따라서 물의 BOD值는 間接的으로 有機物質의 汚染度를 나타낸다. 높은 BOD值는 腐敗性 有機物 등이 많다는 것을 意味하며 溶存酸素量을 減少시키는 原因이 되고 水中生物에 被害를 준다. 또한 이 값이 지나치게 높으면 水中의 溶存酸素는 완전히 消費되어 嫌氣의 狀態가 되어 好氣的 自淨作用이 停止되고 嫌氣의 分解가 일어나 硫化水素(H_2S), 水素(H_2), 암모니아(NH_3) 및 메탄가스(CH_4) 등을 發生하여 惡臭를 낸다.

水中에서의 有機性溶存物質의 酸化 分解樣狀을 보면 初期에는 比較的 不安定한 有機物인 炭水化物類가 分解되고 다음에 窒素化合物의 酸化(nitrification)가 일어난다.

여기에서 炭水化物의 酸化分解가 完了되기까지 消費되는 酸素量을 第一段階(1st stage) BOD라 하고 窒素化合物의 酸化가 完了되기까지 消費되는 酸素量을 第二段階(2nd stage) BOD라 한다. 이들의 分解에 所要되는 時間은 $20^{\circ}C$ 에서 第一段階 BOD는 약 7~10일이며 第二段階 BOD는 약 100일이다.⁽¹⁾ (圖 1)

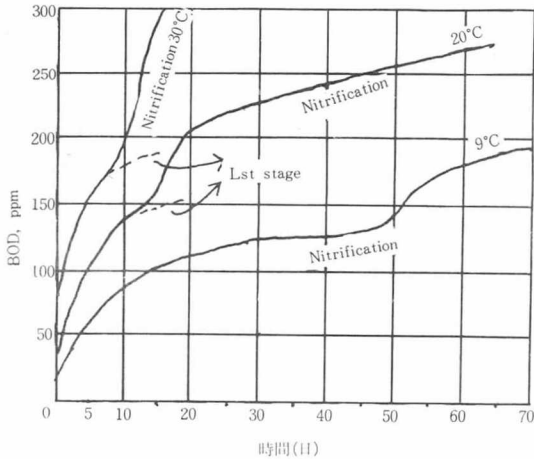


圖1. 有機物の 酸素消費過程
(From Theirault, Bull. 173, U. S. Public Health Service, 1927)

그러나 一般의인 BOD測定은 第一段階BOD 중 20°C에서 5日間に 消費하는 酸素量으로 表示한다. (韓國; 公害公定試驗法, 日本; JIS, 美國; Standard method for the examination of water and waste water)

이 20°C에서 5日間の BOD는 大体로 總BOD 中 約 68%에 해당한다. 이것은 實際 汚染物 物質의 狀態에 따라 항상 一定하지는 않다.

水中의 生物化學的 酸素消費量의 樣狀을 보면 大体로 t時間동안에 酸化分解 될때에 酸素를 消費하는 量(L)과는 다음 圖2에서 $\frac{dL}{dt} = -KL$ 혹은 $\frac{dL}{L} = -K'dt$ 가 된다.

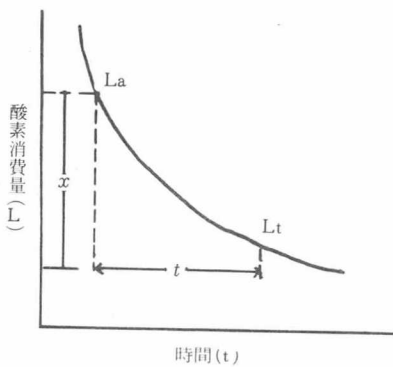


圖2. 生物化學的 酸素消費 曲線 Model

이것을 積分하면

$$\log_e L = -K'T + C \text{ 이 된다.}$$

여기서 $L=Lt$ 이고 $t=t_1$ 이 된다 하면

$$\log_e Lt = -K't_1 + C \quad e e e$$

$$C = \log_e Lt + K't_1 \text{ 되며}$$

그러므로

$$\log_e L = -K't + \log_e Lt + K't_1 \text{ 이 되고}$$

$$\log_e Lt/L = K'(t-t_1) \text{ 또는 } Lt = L10^{-K'(t-t_1)}$$

이 된다.

그리고 t日동안 消費된 酸素量($y=La-Lt$)은 $y=La(1-10^{-K't})$ 이 된다.

여기서 K (脫酸素恒數)는 Thomas의 實驗式⁽²⁾ ($K=\sqrt[3]{t_w}$)에 따라 구하면 汚染도가 높은 河川의 경우 0.2~0.3이고 下水의 汚泥는 0.03~0.05이다⁽¹⁾

이때의 K值는 溫度에 따라 달라진다. 이의 實驗式⁽³⁾은 $K_T = K_{20}(1.047^{T-20})$ 이 된다.

이때의 KT 는 T°C일때의 脫酸素恒數

K_{20} 는 20°C일때의 脫酸素恒數. 보통 0.100이다.

그리고 溫度 變異에 따른 生物化學的 酸素消費量, $(La)_T$ 는 다음의 式에 따라 理論的으로 求하여진다.

$$\text{即 } (La)_T = (La)_{20} (0.02T + 0.6)$$

이때 $(La)_T$ 는 T°C일때의 BOD

$(La)_{20}$ 은 20°C일때의 BOD

또한 第一段階와 第二段階의 BOD를 고려한 任意時(t)까지의 總BOD(Y)는 다음 式과 같 이 된다.

$$Y = L_c (1 - 10^{-K_c t}) + L_n (1 - 10^{-K_n (T-a)})$$

이때 Y는 總 BOD

L_c 는 第一段階 BOD

L_n 는 第二段階 BOD

K_c 는 第一段階의 脫酸素恒數

(20°C에서 0.100)

K_n 는 第二段階의 脫酸素恒數

(20°C에서 0.031)

a는 第二段階의 BOD가 始作할때 까지의 日數

위의 式들은 特히 汚染이 심한 河川水, 下水 및 그稀釋水, 工場廢水 등에 잘 通用된다.

그러나 水中에 水中生物 및 BOD를 左右하는

因子에 障害을 주는 毒性物質이 含有된 경우에는 그測定은 不確實하다 이때는 適切한 다른 水質測定項目(COD等)을 찾아서 實驗한다.

BOD測定과 實際問題點

水中 汚染物이 완전히 安定化하기 위하여서는 너무 많은 時間을 要하므로 5日間, 20°C 에서의 生物化學的 酸素消費量을 BOD의 標準으로 定하고 있다.

BOD測定の 原理는 「試料를 20°C에서 5日間 貯藏해 두었을때 감소되는 酸素의 量으로 求한다」(保社部, 公害公定試驗法)이며 그리고 「溶存酸素가 감소되는 酸素의 量보다 적을 때에는 稀積水로 試料를 적당히 稀積하여 使用한다」

이때 試料에 따라서는 水中의 有機物等을 充分히 酸化分解시킬수 있는 微生物을 試料에 넣는다.

이를 植種(Seeding)이라 한다. 事實 家庭下水等과 같이 微生物汚染이 심한 경우에는 植種이 必要치 않다.

實際로는 試料에 따른 植種의 如否는 實驗的으로 測定後 定한다.

植種方法은 標準物質에 系統的 植種을 行한 후 所定の BOD測定值를 나타내는 植種量을 定한다.

標準物質은 Glucose 또는 Glutamic acid를 使用한다. 普通은 Glucose 및 Glutamic acid의 各己 混合液(各己 150mg/ℓ)을 使用한다. (4)

Standard method(APHA, AWWA, WPCF)에 의한 各 植種種類에 의한 植種使用量을 보면 다음 表1과 같다.

表1. 植種에 따른 標準物質의 BOD測定成績

植種種類	植種量 (5日, mg/ℓ)	BOD ± SD (平均, mg/ℓ)
沈澱生下水	> 0.6	218 ± 11
沈澱腐敗下水	> 0.6	207 ± 8
河川水(4種)	0.05 ~ 0.22	224 ~ 242 ± 7 ~ 13
活成汚泥流下液	0.07 ~ 0.68	221 ± 13
撒水濾床流下液	0.2 ~ 0.4	225 ± 8

(Standard method for the Examination of water and Waste Water, 1970)

그리고 日本JIS中 BOD實驗法에는 稀積水 1ℓ에 對하여 植種物質이 不水인 경우 室温에서 24~36時間 放置後 沈澱下水의 上澄液 5~10mℓ를, 河川水인 경우 10~50mℓ를, 土壤抽出液은 20~30mℓ를 加하는 것이 좋다고 한다.

勿論 이들도 實驗的으로 植種物質로서 適當한 가를 測定한후 施行한다. 即 植種物質은 植種稀積水에 對하여 5日間の BOD가 0.6ppm以上이 되는 것이 必要하다(5).

그러나 우리나라의 公害公定試驗法에는 植種에 對하여 「가정하수·지표수等과 같이 원래 微生物이 있는데는 植種이 필요없다. 植種은 20°C에서 24~36시간 가라 앉힌 가정하수를 희석수 매 ℓ당 1~2mℓ씩 넣는다. 이는 당일 사용한다」로 되어있다. 그러므로 이 植種方法이 標準物質로 부터 測定되어진 結果에 의한 것이 아니고 또한 家庭下水의 종류도 多樣한 것이어서 實際測定者들間의 差異가 많을 것이 豫想된다.

著者들이 調査한 都市 家庭下水(서울 特別市 西大門區 新村洞 一帶)를 植種物質로 使用하였을 때의 成績을 보면 大体로 家庭下水의 植種量은 15~20mℓ이 適當한 것으로 나타났다(表2).

表2. 植種下水량에 따른 標準物質의 BOD

植種	植種量 (mg/ℓ)	평균 BOD (mg/ℓ)	S. D	備考
서울特別市 家庭下水	2	38.5	9.38	} 적합
	3	41.7	15.34	
	4	79.5	39.83	
	5	119.2	38.27	
	10	132.7	48.60	
	15	208.0	1.40	
	20	241.4	4.24	

더욱이 測定者의 現行 公害公定法에 대한 任意解釋에 따라 植種에 對한 檢討없이 試料(특히 河川水의 경우)에 植種을 하지 않으면 많은 誤差를 가져온다.

著者들이 1975년 12月중 漢江上流(九宜洞) 一 지점에 對한 BOD試驗에서 植種을 施行한 경우와 안한 경우를 比較하여 본 결과는 다음 表3과 같았다. 이때 植種을 하지 않은 경우는 水中 有機物質等에 對한 充分한 生物化學的 酸素消費를 할 수 있는 與件이 갖추어져 있지 않음

므로 適當한 量의 植種이 必要하다. 더욱이 그 當時 漢江水의 水温은 5°C以下이었으므로 充分히 微生物이 生存할수 없는 與件이라 하겠다.

그리고 公害公定試驗法上의 植種補正을 할 경우 「회석수를 식중할 경우에 별도로 종자(種子; Seed)를 몇가지로 회석하여 5일후 40~70%의 산소가 감소되는 것을 택하여 종자의 산소 감소를 측정한다. 이 감소중의 한가지로 회석수에서의 식중에 의한 보정을 산출한다」라 規定하고 있다.

또한 회석수에 關하여서도 「용존산소가 適當히 감소되도록 시료를 몇가지로 회석한다. 사전에 經驗이 없을 때에는 다음과 같이 회석한다.

- 강한공업폐수는 시료를 0.1~1.0%
- 미처리와 침전된 하수는 시료를 1~5%
- 처리후 방류수는 시료를 5~25%

오염된 강물은 시료를 25~100%를 넣는다」

以上の 植種補正이나 稀積方法은 標準物質의 BOD에 따른 補正의 結果로 부터 根拠되어야 하므로 반드시 公定廢水라 할지라도 一律的일 수 없다. 그러나 회석방법중 「사전에 經驗이 없을 때……」라고 規定된 操作방법은 實際 강한 公定廢水, 하수, 오염된 강물등의 한계가 汚染強度를 測定하여 보지 않고서는 그 범위를 정하는 것은 타당치 못하다.

어느 工場廢水에 對한 BOD測定時 그 工場廢水を 試料 또는 植種水로 使用할때 標準物質(Glucose 및 Glutamic acid 혼합액 각각 150 ppm)에 對한 서로다른 稀積度의 妥當性을 檢査한 結果 例를 보면 다음 表4와 같다.

따라서 植種液의 添加量과 稀積度는 檢水에 따라 變化있게 數個를 系統的(Serial)으로 만들어 이중 가장 適當한 것(酸素消費가 40~70%에 해당되는것등)과 標準物質의 BOD와 率

이 같은 것을 選擇하지 않으면 안된다.

表 4. 各種稀釋度에 BOD測定一例

No.	※ 試料ml	稀釋度 (倍)	※※ 測定BOD	酸素消費率%	備 考
1	5	200	284	17.2	適當한 稀釋度
2	10	100	256	31.0	
3	15	67	222	41.4	
4	20	50	213	51.7	
5	25	40	227	69.0	
6	30	33	199	72.4	
7	35	29	175	74.1	
8	40	25	156	75.9	
9	45	22	145	79.3	

※ 稀釋試料 1ℓ中の 試料ml ※※ 標準物質과 比較

BOD의 標準物質에 對하여서는 微生物에 의하여 比較的 容易하게 水中에서 分解되는 有機化合物에 對하여 研究가 있다⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

即 標準物質로 一般的으로 使用되는 glucose 및 Glutamic acid는 分析化學用 純品을 103°C에서 1時間 乾燥후 使用된다.

標準物質들의 使用量에 따른 BOD는 다음 表5와 같다.

이들 標準物質이 BOD測定을 할 경우는 植種한 稀積水를 使用하며 植種은 馴化된 것이어야 한다. BOD測定の 檢定 및 正確度測定은 標準物質의 BOD測定이 옳바로 시행될 때에만 可能한 것이다.

이들 標準物質은 微生物에 의하여 分解되기 쉬우므로 長期間 保存하고 使用될수 없다. 大体로 5°C 以下에서 1週間程度 保存可能하다.

BOD測定の 精密度

實際 河川水, 家庭下水, 工場廢水 등의 試料에 對한 BOD測定值의 再現性에 對하여서는 반

表 3. 河川水에 對한 BOD測定 成績

植種與否	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	평 均
	否		1.0	2.6	1.2	1.4	1.4	1.6	1.7	1.0	1.0	1.4	2.8	2.4	1.6
植 種		5.6	12.1	9.5	9.5	6.9	10.4	12.9	10.8	9.2	9.2	9.7	19.5	9.7	10.4

表 5. 標準物質에 따른 BOD

標準物質 No	BOD(5日, 20°C) (mg/ℓ)	理論全BOD (mg/ℓ)
1. Glucose 300mg/ℓ	224±11	320
2. Glutamic acid, 300mg/ℓ	217±10	294
3. Glucose 150mg + Glutamic acid 150mg/ℓ	220±10	

드시 一定한 값을 얻기 힘들다. BOD測定에 있어 正確度(accuracy)를 測定하는 基準(Standard)은 없다. 단지 精密度(Precision)를 測定하기 위하여 美國 34個所 實驗室에 보내어진 Glucose-Glutamic acid 混合 標準物質에 의한 實驗結果에서 보면 幾何學的 平均과 그 標準偏差는 $184\text{mg}/\ell \pm 31\text{mg}/\ell$ 이었다. 이것은 平均에 對하여 約 17%의 誤差가 있을수 있음을 意味하고 1個人에 對한 精密度는 BOD $218\text{mg}/\ell$ 에 對하여 $\pm 11\text{mg}/\ell$ 로 約 $\pm 5\%$ 의 偏差範圍에 있었다고 한다.

따라서 BOD測定은 恒時 標準物質의 再現性에 따른 最少限의 誤差範圍(5%以內)에서 이루어져야 할 것이다.

또한 工場廢水 등의 有毒物質을 含有하거나 液性(pH)에 따라 微生物이 生存할 수 없는 경우에는 BOD測定으로 그 汚染度를 推定할 수 없다.

結 論

BOD測定은 生物化學的으로 일어나는 反應을 基礎로 한 것임으로 試料에 따라서는 再現性이 全혀없는 경우가 많다.

BOD測定値는 自然狀態의 汚染物質(有機物等)의 酸化分解狀態와는 반드시 一致하는 것이 아닌 相對的인 數值이다.

따라서 이는 水質汚染 등의 間接的 指標라 할 수 있으며 이것으로만 水質汚染 등의 程度를 말할 수 없다.

그리고 우리나라의 公害公定試驗法中의 BOD測定部分에 對하여서는 研究檢討後 補完이 要求된다.

參考文獻

- 1) Babbitt, E Harold and Baumann, E Robert : Sewerage & Sewage treatment, p 345~ p 352, John wiley & Sons, Inc. 1960.
- 2) Thomas, H. A Jr. : Water and Sewage Works p 123, 1950,
- 3) Streeter, H. W : Modern Sewage Disposal, p 191, Federation of Sewage Works Association, 1958.
- 4) APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the examination of water and Waste water, p 493, 13thed, 1970.
- 5) 日本規格協會 : J. I. S Hand book, 公害關係, p 153, 1975.
- 6) Sawyer. N. C. et als : Sewage works J. 22 (1) : 26, 1950.
- 7) 萩原耕一 : 公害分析指針, p 49~50. 日本分析化學會 關東支部, 1972,