

BOD 測定에 影響을 미치는 重金屬이온에 關한 研究

崔澤烈 · 尹晔燮

大田保健專門大學 環境管理科

Study of the Influence of Heavy Metal Ions(Cu, Cr, Pb, Zn) on Biochemical Oxygen Demand

Taek Ryul Choi and O Sub Yun

Dept. of Environmental Management, Taejeon Health Junior College

Abstract

The Biochemical Oxygen Demand(BOD) indicates that microbes are proliferating or that oxygen is being spent by breathing action when examining water under the same aerobic condition.

In this research of the measurement of BOD are the poisonous elements of heavy metal ions such as Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion and Zn-ion. They exert an unfavorable influence in the analysis of BOD and research was performed to provide certain data of minimum negative influence by the poisonous matters. The results of the research confirm that heavy metal ion(Cu, Cr, Pb, Zn) do direct an influence upon the normal growth of aerobic microbes in actual tests of chemical analysis of portable water or sewage. The most critical concentration for a negative effect on lowering oxygen quantity and disturbing the aerobic microbes normal growth was found to be 0.01mg/l. Therefore, test results are not valid if the heavy metal concentration is to or greater than 0.0mg/l. To improve comprehension through out the research the author uses the following abbreviations:

1. The Cu-ion is to be excluded before experimental analysis if it is over 0.01mg/l in order to obtain a real value for the BOD.
2. The Cr-ion is to be excluded before experimental analysis if it is over 0.01mg/l in order to obtain a real value for the BOD.
3. The Pb-ion is to be excluded before experimental analysis if it is over 0.01mg/l in order to obtain a real value for the BOD.
4. The Zn-ion is to be excluded before experimental analysis if it is over 0.01mg/l in order to obtain a real value for the BOD.

序 論

本 研究은 國民保健에 影響을 미치는 汚染源中 水質汚染에 關한 것으로서, 水質汚染의 指標로^{1,2)} 利用되고 있는 生物化學的 酸素消費量 (BOD Biochemical Oxygen Demand) 을 測定하는데 가장 難點이 되고있는 重金屬 有害要素인 Cu-ion,^{3,4)} Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion 이 生物化學的 酸素消費量의 分析에 미치는 影響을 研究하여 正確한 水質分析을 하는데 그 目的이 있다.

水質汚染 問題를 解決하는 方案은 여러가지가 있으나 水質汚染에 關한 問題를 解決하려면 우선 正確한 水質分析을 하여 諸 汚染源 및 汚染狀態를 正確히 把握하고 이에 對한 對策으로서 水質汚染防止策을 세우야 할 것이다.

현재 물의 利用은 生活用水, 工業用水, 農業用水 등 廣範圍하다. 그러나 地球의 約 3/4 이라는 물도 約 97%는 海水이고 나머지 3% 중 우리가 實際 利用할 수 있는 물은 約 1%에 지나지 않는다고 하기 때문에 水質汚染은 더욱 深刻한 問題라고 생각된다.

그러므로 各種 生活用水 및 工業用水의 合理的인 利用과 水質管理를 올바르게 하기 위해서는 水質分析이 大端히 重要한 要素로 되어있다.

여러가지 分析 項目中에서도 特히 生物化學的 酸素消費량이 水質汚染의 指標로^{2,5,6)} 利用되고 있다.

Phelps (Stream Sanitation)⁷⁾ 에 依하면 Dupre (1884)⁷⁾ 가 水中에 溶存되어 있는 酸素가 微生物에 依해서 消費된 事實을 確認한 이래 Adney⁸⁾ 등이 그 酸素消費량을 汚染의 指標로 採擇하였다.

生物化學的 酸素消費량을 試驗하는 方法으로서는 直接法⁹⁾과 稀釋法⁹⁾이 있으며, 現在는 稀釋法이 標準試驗法¹⁰⁾으로 採擇되고 있다.

稀釋法은 直接法에 比하여 特殊한 器具와 高度의 技術을 要하지 않으며 下川에 放流되는 汚染된 물이 下川水로 稀釋된 狀態와 類似하기¹¹⁾ 때문에 實質的으로 適用할 수 있는 方法이라고 생각된다. 그러나 稀釋法의 最大 難點은 試料中에 溶存되어 있는 各種 有害物質 즉, Cu-ion,^{3,4)} Cr-ion, Pb-ion, Zn-ion 및 Cd, CN 등이 防害因子로 含有되어 있을때는 이들 有害物質로 因하여 微生物의 正常的인 發育이 防害되어 眞價의 生物化學的 酸素消費量의 正確한 測定이 곤란하다.

따라서 本 研究에서는 이미 敘述한 바와 같은 生物化學的 酸素消費의 有害要素인 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion 이 生物化學的 酸素消費量 分析에 어떠한 影響을 미치는가를 調査하였다. 만약 測定 조작에 誤差가 없고 檢水의 稀釋率에 比例하여 測定值가 一方的으로 增大할 경우에는 重金屬 有害物質^{3,4)}의 存在를 의심해 볼 必要가 있다. 그리고 實驗을 하는데 生物化學的 反應에 影響을 미치는 諸 因子¹²⁾ 즉 溫度, pH, 無機鹽類, 生物數, 試料의 稀釋度¹³⁾ 등에 關한 資料가 必要하다고 생각된다.

以上과 같은 原因으로 말미암아 生物化學的 酸素消費量 分析에 影響을 미치는 要素를 最少로 할 수 있는 資料를 提供하여 水質分析實驗 및 水質汚染防止에 조금이나마 도움을 주고자 한다.

實 驗

1. BOD 測定 : 稀釋法에 依함.^{9,14,15)}
2. 試料 : C. 衛生處理場의 酸化 曝氣槽에서 配出되는 것을 取하여 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion 을 0~1mg//의 濃度로 注入한 것을 試料로 取했다.
3. 稀釋水의 調製 및 試藥 : 稀釋法에 依함.^{9,14,15)}

4. 裝置 및 器具

稀釋裝置 : Mass cylinder 2l (U.S.A.)

BOD 瓶 : U.S.A. (300 ml)

Incubator : Sanyo (-15°C ~ 55°C)

pH meter : Toya (日製)

5. 檢水의 稀釋 및 DO測定 : 稀釋法에 依함. 9, 14, 15)

實驗結果

Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion, Zn-ion 濃度를 0mg/l에서부터 1mg/l 까지 0.005mg/l 의 간격으로 濃度를 增加시키면서 實驗을 했으며 試料의 生物化學的 酸素消費量은 183.52 mg/l 이었다.

1) 여기에 Cu-ion 濃度를 0.005mg/l 로 注入 實驗한 結果 177.46 mg/l 로 眞價의 生物化學的 酸素消費量에 對하여 183.52-177.46 = 6.06 mg/l 로 3.3% 減少率을 나타냈다. 또 Cu-ion를 0.01mg/l 로 注入, 實驗을 했으며 그 結果 183.52-147 = 36.52 mg/l 로 眞價의

生物化學的 酸素消費量에 對하여 19.9%의 減少率을 나타내어 이 값은 生物化學的 酸素消費量의 試驗誤差範圍^{1,6)}인 ±7.2%의 範圍를 벗어나 急激한 減少를 나타내기 시작했고 試料의 Cu-ion 濃度를 1mg/l 로 增加시켰을 때는 眞價의 生物化學的 酸素消費量에 對하여 44.4% 즉 眞價의 生物化學的 酸素消費量의 約 50%에 가까운 減少를 나타냈으며 實驗結果는 Fig. 1 과 같다.

지금까지는 試料에 Cu-ion 濃度를 0.005 mg/l 씩 增加해서 實驗을 했으나 다음은 濃度增加幅을 좁혀 0.001mg/l 씩 濃度를 增加시켜 實驗을 했을때의 結果는 Fig. 2 와 같다.

2) Cr-ion의 濃度를 0.005mg/l 注入했을때는 183.52 - 176.55 = 6.97mg/l 로 3.8%의 減少를 나타냈다. 또 0.01mg/l 일때는 183.52 - 160.58 = 22.94mg/l 로 12.5%의 減少를 나타내었으며 其他 濃度에 따른 實驗結果는 Fig. 3 과 같다. Fig.3 은 試料에 Cr-ion 濃度를 各各 0.005mg/l 씩 增加하여 實驗을 했을 경우이고 濃度增加幅을 줄여 0.001mg/l

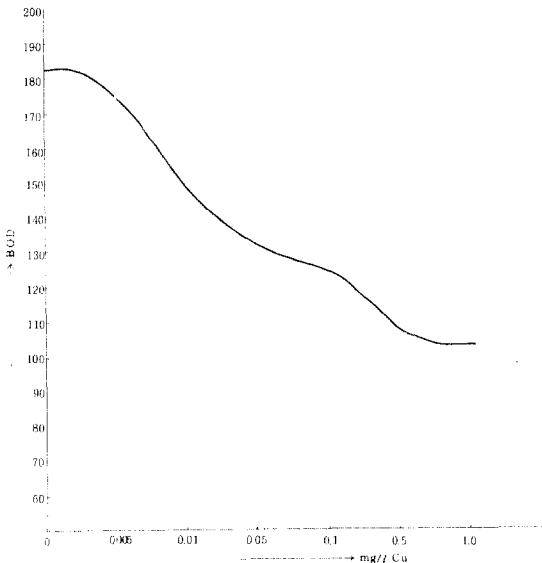


Fig. 1. BOD Ratio by Cu-ion concentration.

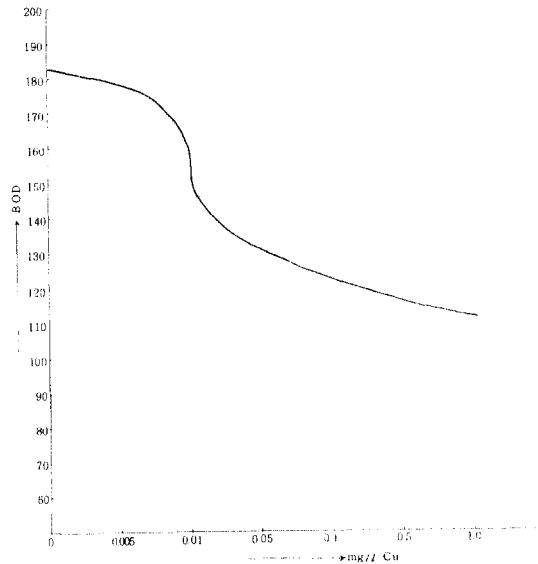


Fig. 2. BOD Ratio by Cu concentration

식 濃度를 增加시켜 實驗한 結果는 Fig. 4와 같다.

3) Pb-ion과 Zn-ion의 實驗結果는, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8과 같다.

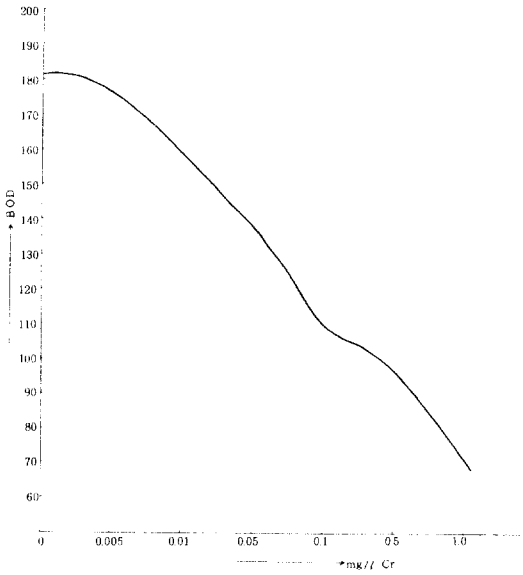


Fig. 3. BOD Ratio by Cr concentration.

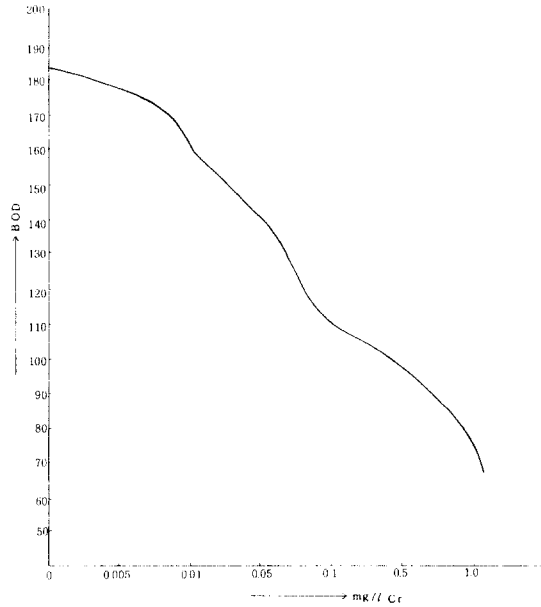


Fig. 4. BOD Ratio by Cr concentration

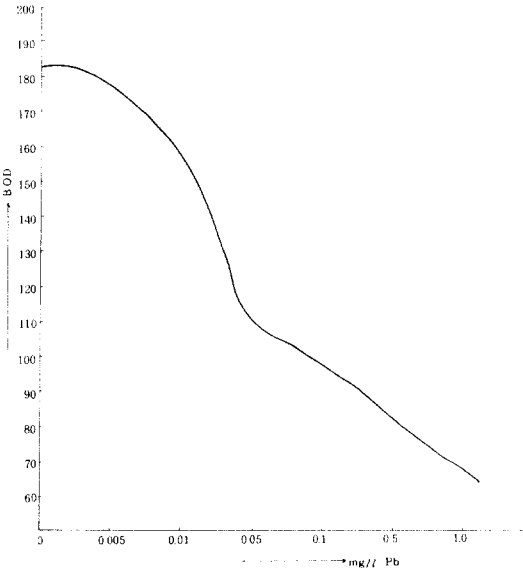


Fig. 5. BOD Ratio by Pb concentration.

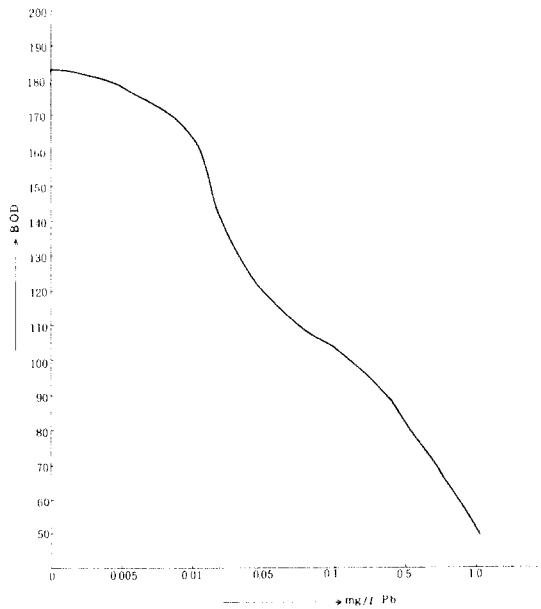


Fig. 6. BOD Ratio by Pb concentration.

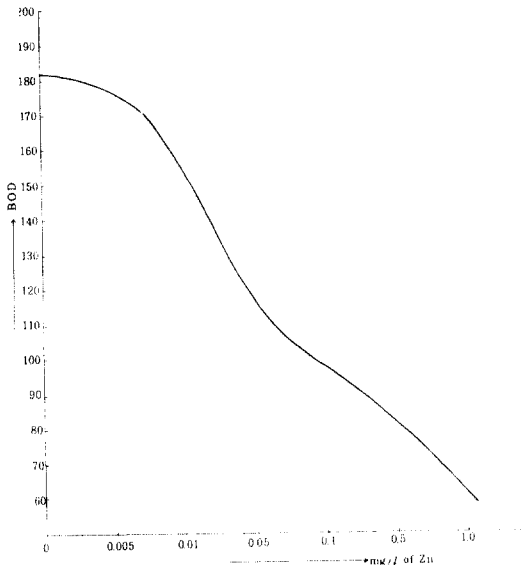


Fig. 7. BOD Ratio by Zn concentration.

上記實驗結果에서 볼 수 있는 바와같이 通常 飲料水나 下水등의 化學分析^{13,14)}에서는 그다지 影響을 미치지 않는 程度의 이들 重金屬 濃度인 0.01mg/l에서 好氣性 生物의 正常的인 發育을 妨害하여 眞價의 生物化學的 酸素消費量에 對하여 急激한 減少를 나타내고 있다. 또 이것들은 모두 生物化學的 酸素消費量의 試驗 誤差 範圍^{1,6)}인 $\pm 7.2\%$ 을 훨씬 넘고있다.

考 察

上記 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8.에서와 같이 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion의 濃度 0.01mg/l 즉, Cu-ion 183.52-147 = 36.52mg/l 로 19.9%의 減少率을 나타냈고, Cr-ion은 183.52-160.58 = 22.94mg/l 로 12.5%의 減少率을 나타냈고, Pb-ion은 183.52-159.84 = 23.68mg/l 로 12.8%의 減少率을 나타냈고, Zn-ion은 183.52-157.28 = 26.24mg/l 로 14.3%의 減少率을 나타내어 眞價의 生物化學的

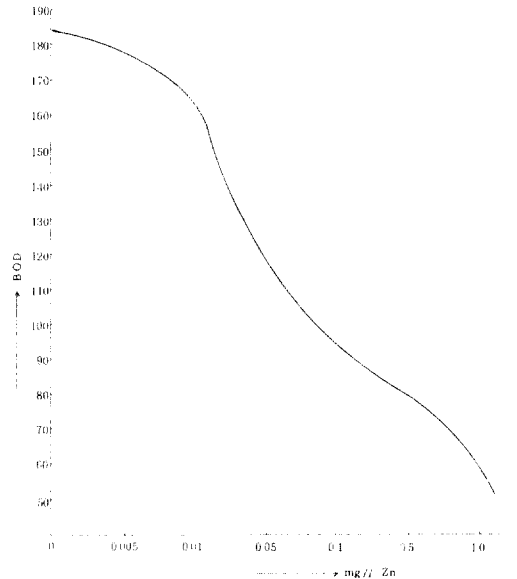


Fig. 8. BOD Ratio by Zn concentration.

酸素消費量에 對하여 急激한 減少를 나타내기 始作했다. 이는 通常 飲料水나 下水등의 化學分析^{13,4)}에는 그다지 影響을 미치지 않는 程度의 重金屬 ion의 含量, 즉 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion이 各各 0.01mg/l 程度에서는 好氣性 微生物의 發育을 妨害하여 眞價의 生物化學的 酸素消費量 값을 나타내지 않는다고 생각한다.

따라서 稀釋水 調製에 使用하는 精製水 및 藥品은 完全히 精製된 것을 使用해야 한다.^{12,16)} 그러나 여기에 아무리 細心한 注意를 하여도 最近과 같이, 各種 産業施設의 發達로 因한 産業廢水가 未處理狀態¹⁷⁾로 都市下水 및 下川 등에 放流되는 일이 많으므로 試料中에 有害한 重金屬ion이 含有되는 경우가 많다.

이들 含有된 重金屬 有害物質 即, Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion이 微生物 發育의 抑制劑로 作用하여, 好氣性 微生物의 正常的인 發育을 妨害하여 試料中의 有機物 分解가 充分하지 못하여 生物化學的 酸素消費量이 減少되고 있는 것이다.^{3,14)}

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8. 에서와 같이 0.5mg/l 에서는原試料의 生物化學的 酸素消費量 보다 約 50% 가 감소되었다.

上記 實驗結果에서 볼 수 있는 바와 같이試料中에 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion, 및 Zn-ion 0.01mg/l 이상 함유되어 있으면 眞價의 生物化學的 酸素消費量 보다 낮게 測定되므로 이들 重金屬 有害要素인 防害因子를 除去한 後에 分析하지 않으면^{3,4)} 正確한 汚染度を 測定할 수 없으므로, 生物化學的 酸素消費量을 分析할 試料는 우선 水質을 正確히 把握하여 이들 防害因子를 除去 한 후 分析을 하여야 生物化學的 酸素消費量의 實驗誤差^{3,4)}를 最少로 할 수 있다고 思料된다.

이들 防害因子인 重金屬 有害物質을 除去하지 않고 實驗을 했을 경우는 上記 Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에서와 같이 同一試料를 同一條件에서 實驗하여도 有害性 重金屬 ion의 濃度에 따라 현저한 誤差를 나타내고 있다고 思料되며, 이는 現在 各 試驗機關間에 生物化學的 酸素消費量 分析에 誤差를 나타내는 한 要素라고 생각된다.

또 그외의 生物化學的 酸素消費量의 測定을 防害하는 有害物質에는 甚소한 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion을 除外 하고도 Cd, CN^{3,4)} 등이 있으며, Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion과 마찬가지로 이들 重金屬 有害物質들도 試料에 少量만 存在하더라도 微生物의 正常的인 發育을 低害한다고 생각되기 때문에 眞價의 生物化學的 酸素消費量을 나타내지 않는다고 思料된다.

生物化學的 酸素消費量 分析의 最大の 缺點이 여기에 있다고 생각된다.

다른 測定 조작에 誤差가 없고, 特히 檢水의 稀釋率에 比例하여 測定值가 增大하고 있는 경우에는 重金屬 有害物質의 存在를 의심해 볼 必要가 있다고 생각된다.

Sawyer Collejas & Tom(1950)⁸⁾은 試料中에 毒物이 存在하는지의 여부를 檢査하기 위하여 미리 正確한 生物化學的 酸素消費量의 값이 알려진 標準物質을 利用하여 實驗을 하였다.

生物에 依하여 비교적 容易하게 酸化되는 有機化合物^{7,8)}로서 glucose, 포도당, peptone 및 6種의 Amine 酸을 先擇하여, 이들 生物의 生物化學的 酸素消費量의 理論과 實際 값과를 비교하였다.

그 結果 함수탄소로서 glucose를, 窒素化合物로서 glutamic acid를 利用하면 좋은것을 알았다.

이들 研究에 依하면 glucose 300ppm일때 生物化學的 酸素消費量의 값은 20°C, 5일간에서 224ppm±11ppm이고, glutamic acid의 生物化學的 酸素消費量의 값은 20°C, 5일간에서 217ppm±10ppm이다.

試料中の 毒物의 有害를 檢査하기 위하여 먼저 稀釋水에 이 被檢試料를 殖種하여 上記 有機化合物의 生物化學的 酸素消費量의 값을 測定한다.

만약 殖種에 利用한 試料에 有毒物質이 含有되어 있다면 上記의 生物化學的 酸素消費量 보다 현저하게 낮은 값이 얻어질 것이다. 그 實例가 本 研究에서의 Cu-ion, Cr-ion, Pb-ion 및 Zn-ion 重金屬 有害物質이며 반면에 窒化生物이 存在하면 일반적으로 높은값을 나타낸다.

또 生物化學的 酸素消費量에 關係하는 主因子로서는

첫째, 溫度 1°C 增加에 對하여 Theriault^{7,8)}에 依하면 生物化學的 酸素消費량이 2% 增加 한다고 했으며

둘째, Theriault Mendmee & butter field^{7,8)}에 依하면 pH는 7.2가 標準으로 採擇되고 있다.

셋째, 無機鹽類 및 生物數^{7,8)}

네째, 試料의 稀釋度^{7,8)}를 들수 있으며, 이 稀釋度는 5일간에 最初로 存在하고 있는 溶存

酸素量の 40~70%를 消費하도록 試料가 採擇되어야 한다.

以上과 같이 生物化學的 酸素消費量은 諸般條件과 因子들에 依하여 많은 影響을 招來하므로 水質關係業務에 종사하는 사람은 水質分析에 보다 더 細心한 主意를 하여 正確한 資料를 提供하도록 努力해야 한다고 思料되는 바이다.

結 論

飲料水나 下水등의 化學分析에 있어서는 實驗에 直接 影響을 미치지 않는 程度의 重金屬 有害物質들이라 할지라도 好氣性 微生物의 正常的인 發育을 妨害하고 있으므로 眞正한 生物化學的 酸素消費量 보다 낮은 結果를 보여주고 있는 事實을 알았으며, 지금까지의 研究結果를 要約하면 다음과 같다.

1) Cu-ion이 0.01mg/l 以上으로 試料에 含有되어 있을때는 Cu-ion을 除去한 後에 分析을 해야 眞價의 生物化學的 酸素消費量을 얻을 수 있다.

2) Cr-ion이 0.01mg/l 以上으로 試料에 含有되어 있을때는 Cr-ion을 除去한 後에 分析을 해야 眞價의 生物化學的 酸素消費量을 얻을 수 있다.

3) Pb-ion이 0.01mg/l 以上으로 試料에 含有되어 있을때는 Pb-ion을 除去한 後에 分析을 해야 眞價의 生物化學的 酸素消費量을 얻을 수 있다.

4) Zn-ion이 0.01mg/l 以上으로 試料에 含有되어 있을때는 Zn-ion을 除去한 後에 分

析을 해야 眞價의 生物化學的 酸素消費量을 얻을 수 있다.

參考文獻

1. 萩原耕; BOD試驗法解説, 續文堂, 1960.
2. 萩原耕; 公害分析指針, 共立出版株式會社, 1972.
3. 수처리 공학.
4. 小栗拾藏; 工業用水, 共立社, 1955.
5. 東京都 公害局; 公害防止管理者 핸드북, 1975.
6. 半谷高父; 水質調査法, 丸善出版社, 1960.
7. E. B. Phelps, John Wiley & Sons, New York; stream sanitation, 1944.
8. Sawyer C. N., Collejas M. & Tom. A. Q.; Primary standard for proof work, 1950.
9. APHA, AWWA and WPCF; Standard method, 13th Ed. 1971.
10. 보건 사회부; 公害公定試驗法, 1972.
11. 하수설계 지침.
12. 日本藥學協會編; 衛生試驗法註解, 金原出版, 1973.
13. 堀春雄; 上水試驗法, 日本水道協會, 1970.
14. 堀春雄; 下水試驗法, 日本水道協會, 1970.
15. 岩崎岩次; 水質試驗法, 日本工業用水協會, 1973.
16. JIS 公害關係; 日本規格協會, 1970.
17. 서울시 일원 하수가스, 수질조사; 서울시 土木試驗所, 1971.