

회귀식을 사용한 하수처리장 방류수 COD_{Mn} 농도의 총 유기탄소 및 난분해성 물질 농도 전환

이태환 · 이보미 · 허진[†] · 정명숙^{*} · 강태구^{**}

세종대학교 환경에너지융합학과
^{*}국립환경과학원 한강물환경연구소
^{**}국립환경과학원

Conversion of COD_{Mn} into TOC and Refractory Organic Matter Concentrations for Treated Sewage using Regression Equations

Tae-Hwan Lee · Bomi Lee · Jin Hur[†] · Myung-Sook Jung^{*} · Tae-Gu Kang^{**}

Department of Environment and Energy, Sejong University
^{*}National Institute of Environmental Research, Han River Environment Research Center
^{**}National Institute of Environmental Research

(Received 21 July 2010, Revised 14 October 2010, Accepted 19 October 2010)

Abstract

Estimating the organic matter loadings from individual treated sewage has become important for establishment of effective management strategies to control refractory organic matter (R-OM) in watersheds. For this study, regression equations were constructed using treated sewage data to convert the chemical oxygen demand (COD) concentrations, which are mostly available from open database, into total organic carbon (TOC) and R-OM concentrations. Effluent samples were collected from five major sewage treatment plants (STPs) located upstream of the lake Paldang. Variations in the OM concentrations were not associated with either the location of the STP or the sampling season. The effluent investigated were characterized by higher ratio of R-OM with respect to biodegradable organic matter (B-OM) and higher presence of dissolved organic matters (DOM) versus particulate organic matter (POM). Compared to COD_{Mn}, COD_{Cr} exhibited higher oxidation efficiencies and greater variations in the concentrations. The concentrations of COD_{Mn} were positively correlated with dissolved organic carbon (DOC), total organic carbon (TOC), and R-OM concentrations. There was nearly no seasonal and annual variation in the regression equations between COD_{Mn} and TOC or R-OM concentrations. The constructed regression equations for TOC and R-OM were $0.650(\pm 0.071) \times \text{COD}_{\text{Mn}} + 1.426(\pm 0.575)$ and $0.340(\pm 0.083) \times \text{COD}_{\text{Mn}} + 2.054(\pm 0.670)$, respectively. The established equations are expected to contribute to estimating OM loadings from the STPs into the lake Paldang and also to compensating for the deficiency of the data for effluent OM concentrations in STP.

keywords : Lake Paldang, Organic carbon, Refractory organic matter, Regression analysis, Sewage treatment plants, Wastewater

1. 서론

최근 팔당호 내 장기적인 chemical oxygen demand(COD) 농도 증가 추이는 상류 한강 수계로부터 지속적으로 난분해성 유기물이 유입되고 있으며 그 양이 또한 증가하고 있음을 보여 준다(국립환경과학원, 2005). 난분해성 물질은 생분해성 물질에 비해 자정능력에 의한 정화나 제거가 어렵기 때문에 향후 팔당호 내 유기물 관리방안은 신중하고 장기적인 안목에서 접근할 필요가 있다. 또한 수질관리 방안 수립 시 난분해성 물질 증가 추세로 인한 간접적인 환경영향을 함께 고려해야 할 것으로 판단된다. 수중 유기물질은 상수처리 시 염소소독부산물(disinfection byproducts,

DBPs) 생성에 전구체 역할을 하며(Selcuk et al., 2007), 멤브레인 막힘 현상으로 인한 상수처리 비용 증가를 야기할 수 있다(Peiris et al., 2010). 수계 내 자연유기물질의 경우 증급속과 소수성 유기오염물질이 잘 결합하는 특성을 가지고 있기 때문에(Hur and Schlautman, 2004; Lalah and Wandiga, 2007) 수계 내 유기물 농도 증가는 장기적으로 이들 오염물질의 증가를 가져 올 수 있다.

하천과 호수로 유입하는 유기물의 기원은 크게 환경기초 시설 방류수로 대표되는 점오염원, 수계 내 토지 이용도와 관련이 깊은 외부 비점오염원(토양 및 식물쇄설물 기원 등), 그리고 호수 및 하천 내 조류 증식에 의한 내부생성 유기물로 구분할 수 있다. 이들 증가요인 중 수계 내 유기물 관리 측면에서 가장 효율적인 제어효과를 보일 수 있는 것은 점오염원이 될 수 있다. Imai 등(2002)은 일본의 Kasu-

[†] To whom correspondence should be addressed.
jinhur@sejong.ac.kr

migaura호 내 난분해성 물질 증가요인으로 하수처리장 방류수를 지적한 바 있으며 국내의 경우 신재기 등(2000)은 팔당호 유입 지류중 하나인 경안천 내 유기물 오염 부하의 원인으로 점오염원을 강조한 바 있다.

팔당호 내 난분해성 물질 증가에 대한 원인을 밝히고 효과적인 유기물 관리를 위해서는 유기물 증가에 영향을 주는 다양한 기원에 대해 물질수지 자료를 토대로 각 기원에 대한 부하량 기여도 비교가 선행되어야 할 것으로 판단된다. 그러나 팔당호 상류 수계 내 점오염원에 의한 유기물 부하량 산정의 중요성에도 불구하고 현재까지 주요 환경기초시설 방류수의 총 유기탄소 농도 및 난분해성 농도 기준으로 산정한 예는 전무한 실정이다.

점오염원 방류수 내 유기물 부하량 산정은 주로 COD_{Mn} 측정방법에 따른 농도를 사용하고 있다. 그러나 COD_{Mn} 농도를 사용한 방류수 내 유기물 정량분석은 실제 유기물 농도를 정량화하는데 많은 한계를 가지고 있다. 우선 COD_{Mn} 농도는 한국과 일본 등 제한된 일부국가에서만 사용하는 유기물 지표로서 국제적 비교가 어렵다(유순주 등, 1999). 또한 산화력의 한계로 인해 총 유기물량을 반영하지 못하며(조수현 등, 2006) 정상별로 산화율에 큰 차이를 보여 시료 간의 객관적인 비교가 불가능하다는 문제점을 지니고 있어 물질수지 방법에 적용이 불가능하다(정가영 등, 2009).

최근 기존 유기물 지표인 COD의 대안으로 total organic carbon(TOC) 농도가 논의되고 있으며 2006년에는 수질오염 공정시험기준에 TOC 항목이 신설된 바 있다(환경부, 2008). 더욱이 TOC 농도는 저농도 범위에서도 정확도가 유지되며 유기물 성상에 따른 농도 변화 차이가 적고 연속측정 시 유리한 장점을 가지고 있어 향후 오염총량제 및 수환경 변화에 대비하여 유기물 항목으로 유리한 점을 지니고 있다. 이러한 최근 추세를 고려할 때 주요 하수처리장 방류수의 TOC 농도 자료를 축적하여 수계 내 유기물 관리를 위한 미래 정책적 변화에 대처할 필요가 있으며 이와 관련 현재까지 10년 이상 방대하게 축적되어 있는 방류수의 COD_{Mn} 자료에 대한 활용방안 또한 마련할 필요가 있다.

이러한 일련의 관점에서 볼 때 방류수 내 COD_{Mn}과 TOC 및 난분해성 물질 농도에 대한 회귀 상관관계식 구축은 향후 유기물 지표전환 및 기준농도에 대한 설정에도 크게 이바지 할 수 있을 것으로 판단된다. 국내 관련한 연구로서는 환경수의 COD_{Mn}자료 활용을 위한 TOC 전환식에 관한 연구(변주대 등, 2008), 공장폐수(김성재와 박정길 1982; 김영권과 조순행 1999), 하천 및 호소(김범철 등, 2007; 최광순 등, 2000) 내의 COD와 TOC의 상관관계에 관한 보고가 있었다. 구축된 상관관계식은 방대한 기존의 COD_{Mn} 농도 자료를 TOC 혹은 난분해성 물질 농도로 전환 가능할 뿐 아니라 방류수에 대한 유기탄소 농도 기반 자료의 결손치를 보완하는데 크게 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

본 연구의 목적은 (1) 대규모 대표 하수처리장 방류수를 대상으로 COD_{Mn}, TOC 및 R-TOC 농도에 대해 유기물 지표로서의 적합성을 평가하고 그 특성을 분석하며, (2) 대규모 대표 하수처리장을 대상으로 COD_{Mn}과 TOC 및 R-TOC

농도 간 상관관계식을 구축하는 것이다. 본 연구결과는 하수처리장 방류수의 유기물질 농도 자료 결측치에 대한 대안으로서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

2. 연구방법

2.1. 연구지점 및 시료 채취

연구지점은 북한강, 남한강 및 경안천을 대상으로 처리수를 방류하는 하수처리장 중 대용량 하수처리장 5군데를 선정하였다(A~E). 선정된 하수처리장의 방류수량은 한강수계로 방류되는 전체 처리수 중 60%에 해당하는 용량이다. 또한 계절적 변화를 반영할 수 있도록 선정된 처리장에 대해 2009년 4월, 7월, 10월 각 1회씩 총 3회 샘플링을 실시하였다. 채수는 최종 처리공정 이후의 방류수를 대상으로 하였다. high-density polyethylene(HDPE) 재질의 채수병을 이용하였으며 채수 전 해당 시료로 3회 세척 한 후 사용하였다. 채수한 시료는 4°C 냉장보관 상태로 실험실로 운반하였으며 도착과 동시에 유기물 농도 분석을 실시하였다.

2.2. 유기물 농도 분석

Biochemical oxygen demand(BOD)는 공정시험법에 준하여 측정하였으며, Carbonaceous BOD(CBOD) 측정은 질산화균 억제제인 TCMP(2-chloro-6-(trichloro-methyl) pyridine)를 10 mg/L가 되도록 첨가한 후 BOD와 같은 방법으로 측정하였다. COD_{Cr}은 HACH DRB200 장비를 사용하여 측정하고 COD_{Mn}은 공정시험법의 과망간산칼륨법을 이용하여 측정하였다. 또한 용존성 물질에 대한 COD 농도를 조사하기 위해 시료를 GF/F(Whatman Westchester, PA)로 필터한 후 COD_{Cr}과 COD_{Mn} 측정 시 사용하였던 방법과 동일하게 용존성 COD_{Cr}(soluble-COD_{Cr} : S-COD_{Cr})과 용존성 COD_{Mn}(soluble-COD_{Mn} : S-COD_{Mn})을 측정하였다.

유기탄소 농도는 GF/F필터를 이용하여 시료를 용존성과 입자성으로 분류한 후 Dissolved organic carbon(DOC)는 유기탄소 분석기(Shimadzu V-series, TOC-CHP)의 non-purgeable organic carbon(NPOC) 방법을 사용하여 측정하였다. 입자성 유기탄소(particulate organic carbon, POC) 농도는 여과된 GF/F 필터를 데시케이터에 넣어 무기탄소를 충분히 제거 후 tin foil에 여과지를 싸서 CHN 원소분석기(Flash EA1112)를 사용하여 측정하였다. TOC 농도는 DOC와 POC 농도를 합하여 산정하였다. 난분해성 유기탄소인 Refractory DOC(R-DOC), Refractory POC(R-POC), Refractory TOC(R-TOC)는 Servais 등(1999)의 방법을 사용하였다. 시료를 28일간 20°C의 암실조건에서 배양하여 생분해를 유도한 후 남은 시료에 대해서 유기탄소 농도 측정과 같은 방법으로 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 하수처리장 방류수 농도 비교

측정한 방류수의 BOD와 CBOD 농도 범위는 각각 1.3~

9.2 mg/L, 0.6~4.5 mg/L로서 처리장 시설별로 차이를 보였으며 동일 처리시설에 대해서도 계절에 따른 농도 편차가 대체적으로 큰 편이었다(Fig. 1). BOD의 농도가 높은 경우 CBOD 농도도 함께 높았으나 BOD와 CBOD 농도의 차이는 처리시설과 조사 시기에 따라 달라졌다. 이것은 방류수 내 암모니아 등의 질소화합물의 농도가 계절적으로 달라지기 때문으로 사료된다. 예를 들어 질소의 경우 다른 항목에 비해 처리효율이 낮으며 특히 겨울에 낮은 처리효율을 보일 수 있다(곽미애 등, 2004; 김미란 등, 2008). 방류수 내 COD_{Mn}농도는 5.2~11.2 mg/L의 범위를 보였으며 5개 처리장 모두 4월에 농도가 가장 높은 것으로 조사되었다. COD_{Cr}농도 범위는 10.4~23.2 mg/L로 COD_{Mn}에 비해 높은 산화율을 보였으며 대체적으로 4월에 농도가 높았다. 비록 본 연구에서는 조사당일 한 시점에 대해 샘플링을 실시했지만 하루 중 농도 변화 차이는 실제로 크지 않을 것으로 판단된다. 서용찬과 김기동(2007)에 의하면 하루 동안 하수처리장의 유입수의 유량 및 농도는 변하지만 그에 관계없이

방류수는 일정한 BOD 및 COD_{Cr}, COD_{Mn} 농도를 유지하는 것으로 나타났다. 또한 조사된 방류수내 BOD와 COD농도 범위도 본 연구결과와 비슷한 농도 범위를 보였다.

DOC의 농도 범위는 3.6~6.4 mg/L로서 BOD와 COD 농도에 비해 그 편차가 상대적으로 적었다(Fig. 2). 이것은 BOD와 COD의 경우 유기물 성상에 따른 산화율 차이에 의한 농도 변화가 DOC에 비해 더 크기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 방류수 내 유기물 농도를 반영하는데 있어 BOD나 COD보다는 유기탄소 농도가 더 적합할 수 있음을 시사한다. 방류수 내 POC 농도는 0.4~2.9 mg/L로 DOC에 비해 낮은 농도를 보였는데 이것은 하수처리과정 중 용존성보다 입자성 유기물의 제거가 더 크다는 기존 문헌결과와 잘 일치한다(이태환 등, 2009). 난분해성 물질 농도는 유기탄소 농도와 비슷한 경향을 보였다. 방류수 내 R-DOC 농도는 2.9~5.5 mg/L로 비교적 적은 편차를 보였으며 R-POC는 0.5~1.9 mg/L의 농도 범위로 R-DOC에 비해 더 낮은 농도 분포를 보였다.

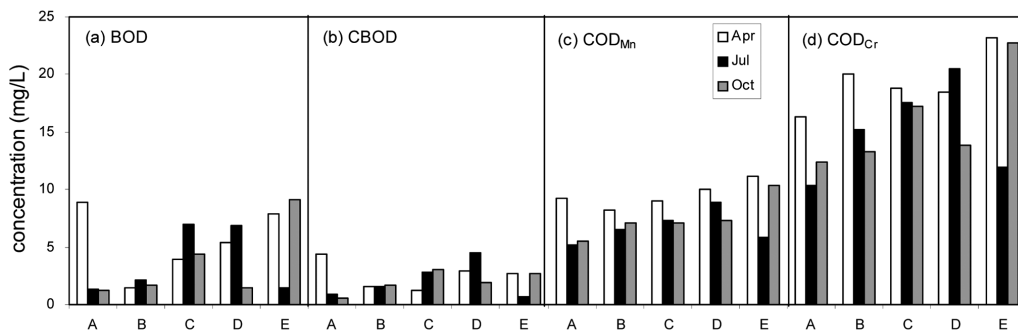


Fig. 1. The concentrations of (a) BOD, (b) CBOD, (c) COD_{Mn}, and (d) COD_{Cr} for the effluents of the sewage treatment plants investigated.

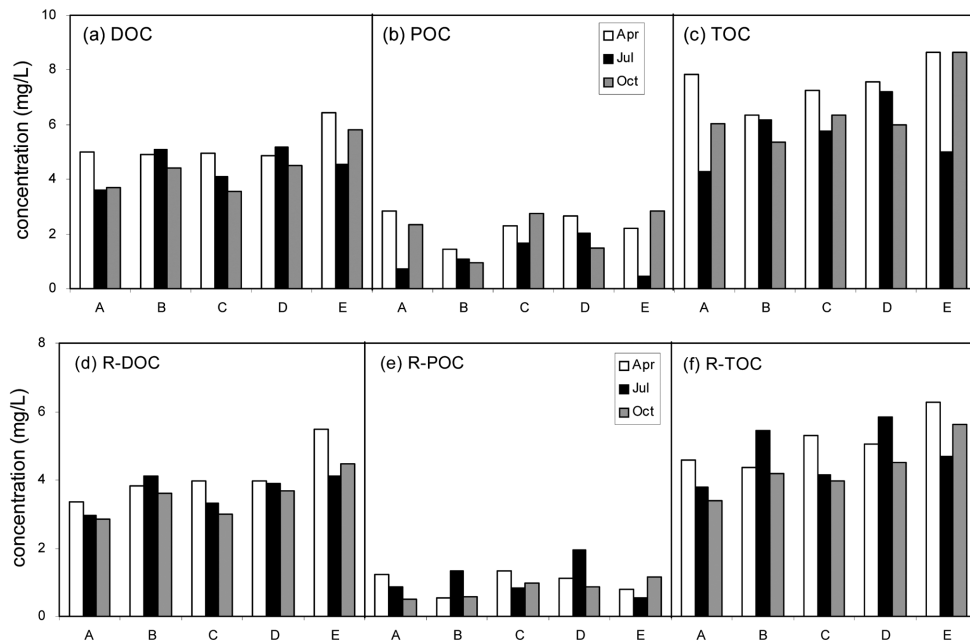


Fig. 2. The concentrations of (a) DOC, (b) POC, (c) TOC, (d) R-DOC, (e) R-POC, and (f) R-TOC for the effluents of the sewage treatment plants investigated.

처리장 뿐 아니라 유기물 항목별로도 그 계절적 변동폭에 차이가 있었다. 예를 들어 B 처리장의 경우 방류수 내 BOD와 CBOD 농도가 다른 처리장에 비해 낮은 수치를 보였으며 그 계절별 변화폭도 작았다. 그러나 이러한 특징이 COD 및 유기탄소 농도에서는 보이지 않았다. 또한 대부분 시료에서 COD_{Mn}의 농도가 높은 경우 TOC 농도 역시 높은 것을 관찰할 수 있었는데 이전 연구결과에서도 유사한 경향성을 보였다(김정훈 등, 2007)

3.2. 하수처리장 방류수 특성 및 COD 산화를 비교

방류수 특성 조사의 일부로서 유기물 항목 간의 비율을 비교하였다(Table 1). 생분해성 유기물의 지표인 BOD/COD_{Mn}과 BOD/COD_{Cr}의 비율은 각각 0.18~0.96과 0.08~0.54로 비교적 넓은 범위를 보였으나 계절이나 시설에 따른 일정한 변화패턴은 관찰할 수 없었다. 다만 그 변화양상에서 BOD/COD_{Mn}과 BOD/COD_{Cr}가 서로 유사한 경향을 보였다. R-DOC/DOC 비율은 0.67~0.90으로 방류수 내 용존성 유기물 중 난분해성 물질의 비중이 높은 것으로 조사되었는데 이는 유입수가 생물학적 공정을 거치면서 생분해성 유기물이 크게 감소된 결과로 볼 수 있다. R-TOC/TOC값으로 조사된 총 유기물 내 난분해성 물질 분포는 0.56~0.94의 범위로 R-DOC/DOC보다는 다소 낮은 수치를 보였는데 이는 R-POC가 R-DOC에 비해 그 제거효율이 높음을 의미

한다. 유기물 항목을 통해 조사한 생분해도(BOD/COD_{Mn}, BOD/COD_{Cr})와 난분해성 분포(R-DOC/DOC, R-TOC/TOC)를 비교해 보면 생분해도에 비해 난분해성 분포의 변화폭이 더 적었다. 이것은 앞서 논의한 BOD와 COD의 시료에 따른 산화율 차이에 의한 결과로 볼 수 있다.

COD_{Mn}/TOC와 COD_{Cr}/TOC 비율은 각각 34.3~49.6%와 77.2~117.8%의 범위를 보여 COD_{Cr}이 COD_{Mn}에 비해 훨씬 높은 산화율을 나타냈다. 또한 이산화탄소 기준 탄소 농도로 전환된 산화율 값이 일부 COD_{Cr}에서 1.00을 초과한 경우가 있었는데 이는 유기물 탄소구조에 따라 화학적 산화 시 단순 화학식에서 예상되는 산소보다 더 많이 소모될 수 있음을 보여 준다.

3.3. 방류수내 용존성 비율 비교

방류수 내 총 유기물 농도 중 용존성 물질이 차지하는 비율을 조사하였다(Fig. 3). 그 결과 DOC/TOC의 경우 0.56~0.91 범위로 하수처리장 방류수 내 유기물 농도는 입자성에 비해 용존성의 비율이 높은 것으로 나타났으며 대부분의 경우 7월 중 DOC/TOC 비율이 상대적으로 높은 것으로 조사되었다. S-COD_{Mn}/COD_{Mn} 및 S-COD_{Cr}/COD_{Cr}은 각각 0.75~1.02와 0.62~0.99의 범위를 보여 유기탄소 농도에 비해 용존성 비율이 더 높았다. 이것은 DOC/TOC의 범위인 0.56~0.91과 비교해볼 때 상대적으로 높은 범위로

Table 1. Organic matter characteristics and COD oxidation efficiencies for the effluents of sewage treatment plants

STP	Sampling	BOD / COD _{Mn}	BOD / COD _{Cr}	R-DOC / DOC	R-TOC / TOC	COD _{Mn} / TOC	COD _{Cr} / TOC
A	Apr	0.96	0.54	0.67	0.58	0.44	0.78
	Jul	0.25	0.13	0.82	0.88	0.45	0.91
	Oct	0.23	0.10	0.78	0.56	0.34	0.77
B	Apr	0.18	0.08	0.78	0.69	0.48	1.18
	Jul	0.32	0.14	0.81	0.88	0.40	0.92
	Oct	0.24	0.12	0.82	0.78	0.49	0.93
C	Apr	0.44	0.21	0.80	0.73	0.47	0.97
	Jul	0.96	0.40	0.81	0.71	0.47	1.14
	Oct	0.62	0.25	0.84	0.63	0.42	1.02
D	Apr	0.54	0.29	0.81	0.67	0.50	0.92
	Jul	0.77	0.34	0.75	0.81	0.46	1.07
	Oct	0.20	0.11	0.81	0.76	0.46	0.86
E	Apr	0.70	0.34	0.85	0.73	0.49	1.01
	Jul	0.24	0.12	0.90	0.94	0.44	0.89
	Oct	0.89	0.40	0.77	0.65	0.45	0.99

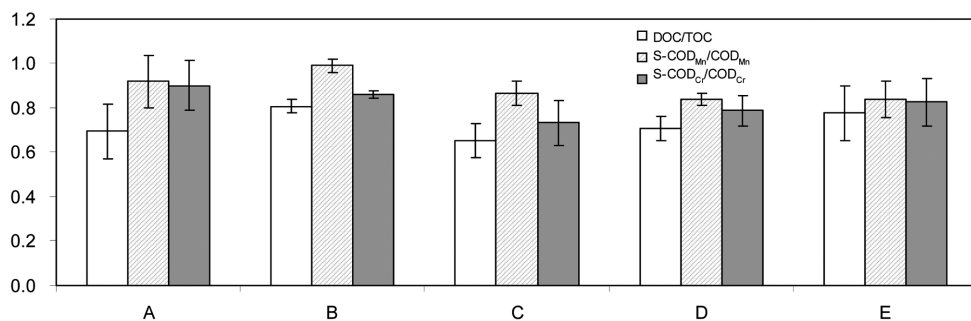


Fig. 3. The relative ratios of dissolved components to total organic matters in terms of various indices.

COD 농도가 유기물 정량에 있어 입자성 물질을 충분히 반영하지 못하기 때문에 사료된다.

3.4. 유기물 항목간 상관성 조사 및 시기별 지점별 농도 변화

조사한 방류수의 기존 유기물 농도(즉, BOD, COD)와 유기탄소 및 난분해성 물질 농도와의 상관성을 조사하였다 (Table 2). 유기물 지표간의 상관성을 알아보기 위해 피어슨 상관계수와 p 값을 사용하였다. DOC는 CBOD를 제외한 모든 유기물 항목과 유의한 상관관계를 보였으며(p<0.05) 특히 COD_{Mn}과는 그 상관성이 높은 것으로 나타났다. POC 농도는 BOD 및 CBOD와 유의한 상관성을 보였는데 이것은 방류수 내 호기성 미생물에 의한 산소소모가 상당수 입자성 유기물에서 기인할 수 있음을 시사한다. 한편 TOC 농도는 조사한 모든 기존 유기물 항목과 유의한 상관성을 보였으며 특히 COD_{Mn}과의 상관관계에서 가장 낮은 p값을 보였다. 난분해성 물질 농도의 경우 유기탄소 농도에 비해 기존 유기물농도와의 상관관계가 상대적으로 작았다. R-DOC는 S-COD_{Cr}과 R-TOC는 COD_{Mn}과 가장 좋은 상관성을 갖는 것으로 조사되었다.

조사한 하수 처리시설 방류수 내 COD_{Mn}, 유기탄소 및 난분해성 물질 농도에 대한 조사시기별, 처리장별 변화 정도를 상대오차를 통해 비교하였다(Table 3). 그 결과 시기별, 처리장별 변화에 주목할 만한 경향성은 보이지 않았으며 총 유기탄소와 난분해성 유기탄소 농도의 경우 시기별 처리장별 상대오차는 30%이내의 낮은 범위를 보였다. 이것은 하수처리장 방류수 내의 COD_{Mn}, 총 유기탄소 및 난분해성 물질 농도가 시기와 처리장의 차이에 의해 크게 변하지 않는다는 것을 나타낸다.

Table 3. Seasonal variations and the differences among the concentrations of the effluents from the sewage treatment plants investigated (as expressed by the percentage relative error)

		COD _{Mn}	DOC	TOC	R-DOC	R-TOC
Seasonal Variation (%)	A	33.6	19.1	29.3	8.9	15.6
	B	11.9	7.4	8.8	6.8	14.7
	C	13.3	16.7	11.4	14.7	16.2
	D	15.3	7.0	11.9	4.0	12.8
	E	31.8	17.1	28.4	15.0	14.6
Variation Among STP (%)	Apr	11.9	12.9	11.1	19.4	14.6
	Jul	21.4	15.0	19.6	14.5	18.0
	Oct	23.5	20.4	19.6	18.3	19.2

3.5. 하수처리장 방류수 내 COD_{Mn}과 유기탄소 농도와의 상관관계

방류수 내 유기물 기준으로 사용되고 있는 COD_{Mn}과 유기탄소 농도와의 상관관계식을 조사시기별로 비교하였다 (Fig. 4). 비록 한정된 수의 자료를 토대로 한 결과이지만 COD_{Mn}과 DOC의 회귀식에서 10월 자료에서 유의한 상관관계를 보였다. COD_{Mn}과 TOC의 경우 4월과 7월 자료에서 유의한 상관관계를 보였다. 전반적으로 조사시기별 상관관계식에 조금의 차이는 있었지만 계절별 관계식 기울기의 95% 신뢰구간을 비교할 때 대부분 일치하는 것으로 조사되었다.

연도별 상관관계식 변화 가능성을 조사하기 위해 이태환 등(2009)에서 조사했던 2008년 하폐수처리장 및 농공단지 폐수의 방류수 농도를 이용하여 2008년과 2009년의 COD_{Mn}과 TOC의 상관관계를 비교하였다(Fig. 5). 두 경우 모두 p 값은 0.001 이하로 아주 좋은 상관관계를 보였다. 또한 연

Table 2. Correlation coefficients among various organic matter parameters

	DOC	POC	TOC	R-DOC	R-POC	R-TOC
BOD	0.57*	0.70**	0.80***	0.39	0.51	0.55*
CBOD	0.34	0.60*	0.59*	0.12	0.65**	0.40
COD _{Mn}	0.82***	0.65**	0.93***	0.69**	0.40	0.75**
COD _{Cr}	0.75**	0.61*	0.86***	0.65**	0.42	0.72**
S-COD _{Mn}	0.79***	0.51	0.82***	0.64*	0.35	0.69**
S-COD _{Cr}	0.83***	0.34	0.73**	0.77**	0.17	0.71**

* : p<0.05, ** : p<0.01, *** : p<0.001, p : significance level

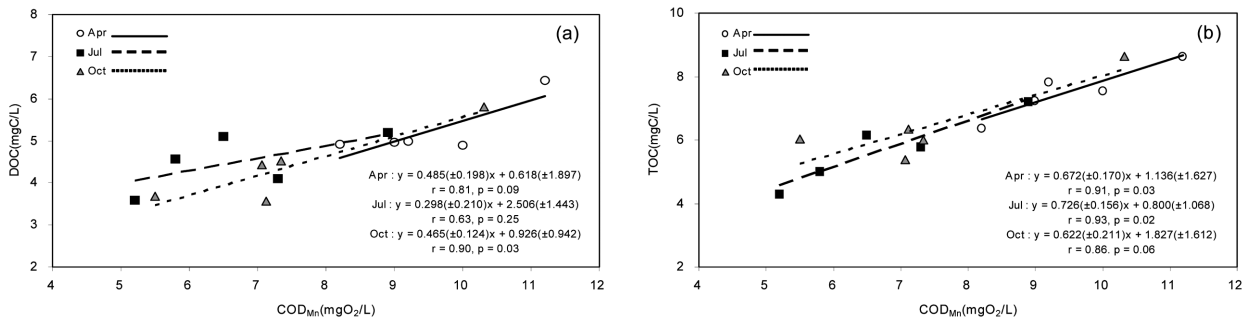


Fig. 4. Comparison of the regression equations obtained based on different sampling seasons (a) between DOC and COD_{Mn} concentrations of the effluent (b) between TOC and COD_{Mn} concentrations of the effluent.

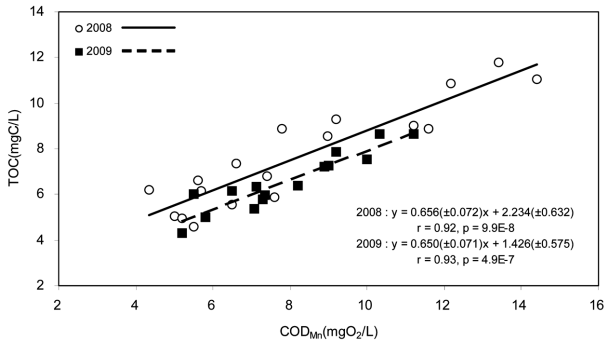


Fig. 5. Comparison of the regression equations between TOC and COD_{Mn} values of the effluent established in different years (2008 and 2009).

도별 회귀식의 기울기는 TOC 경우 2008년과 2009년에 각각 0.656(±0.072)과 0.650(±0.071)로 서로 유사한 값을 나타냈다. 다만 2008년의 경우 2009년보다 더 높은 절편값을 보였다.

3.6. 하수처리장 방류수의 COD_{Mn}과 난분해성 물질 농도의 상관관계

COD_{Mn}과 난분해성 유기탄소 농도 사이의 상관관계 및 관계식을 조사시기별로 비교하였다(Fig. 6). COD_{Mn}과 R-DOC의 상관관계에서는 4월과 7월의 p값이 각각 0.10와 0.64로 유의한 상관관계가 관찰되지 않았다. 그에 반해 COD_{Mn}과 R-TOC의 상관관계식은 4월과 10월에 유의한 상관관계를 보였다. 또한 R-TOC 예측에서는 조사시기별 상관관계식이 크게 다르지 않음을 관찰할 수 있었다.

3.5절과 같은 자료를 이용하여 2008년과 2009년 전체자료에 대한 COD_{Mn}과 R-TOC의 상관관계를 비교하였다(Fig. 7). 2008년과 2009년 각각 0.005 및 0.001의 낮은 p값으로 좋은 상관관계를 보였으며 회귀식의 기울기도 서로 유사한 것으로 나타났다.

조사 시기를 구분하여 COD_{Mn}과 난분해성 유기탄소 농도 간 상관관계를 비교한 결과 유의성을 보이지 않는 시점도 있었다. 그러나 2009년 시기별 자료를 모두 포함하여 2008년과 2009년 연도별 비교 결과 한강 상류에 위치한 하폐수처리장 방류수 내 COD_{Mn} 농도와 R-TOC 농도는 유의한 상관관계를 보이는 것으로 조사되었다.

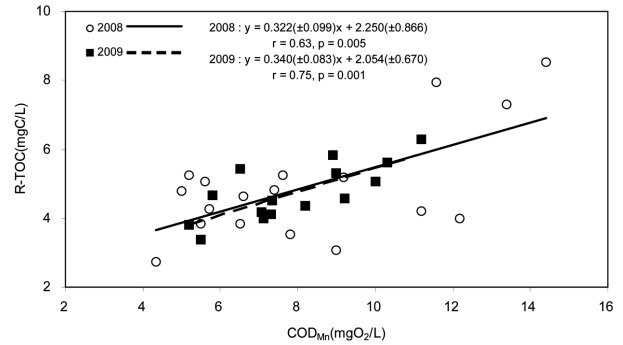
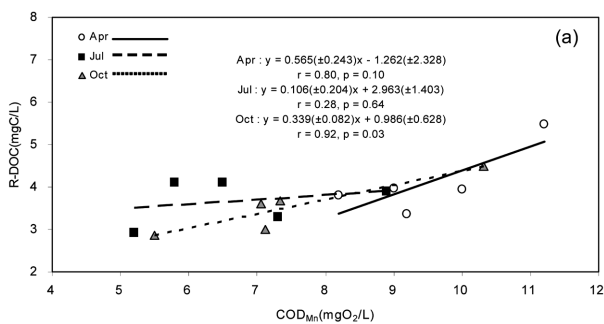


Fig. 7. Correlations changes of year between R-TOC and COD_{Mn} values of the effluent.

본 연구결과를 종합해 볼 때 한강 상류에 위치한 하수처리장 방류수 내 COD_{Mn} 농도를 활용한 TOC 및 난분해성 물질 농도 산정은 처리장과 조사시기와 무관하게 사용 가능할 것으로 판단된다. 또한 본 연구에서 도출된 두 항목 간의 상관관계식은 하수처리장에서 배출되는 총 유기탄소 및 난분해성 물질 농도 기준 부하량 산정에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대한다. 다만 본 연구에서 산출된 회귀식의 사용은 상관관계 도출에 사용된 농도 범위 내에서 이루어져야 하며 새로운 TOC 및 R-TOC자료의 생성보다는 유기물질 농도 결측치 보완을 위한 활용에 더 유용할 것으로 판단된다.

4. 결론

한강 상류에 위치한 대용량 하수처리장 방류수 내 유기물 농도를 비교한 결과 시설별 시기별로 유의한 차이가 관찰되지 않았으며 유기탄소 기준 농도는 기존 유기물 항목에 비해 그 변화가 상대적으로 적었다. 하수처리장 방류수 R-DOC/DOC는 0.67~0.90으로 비교적 높은 범위를 보였으며 R-TOC/TOC 값은 용존성보다 다소 낮은 0.56~0.94 범위를 나타냈다. DOC/TOC 비율은 0.56~0.91의 범위를 보였다. COD_{Mn}에 비해 COD_{Cr}의 산화율은 더 높게 나타났으나 시료에 따른 산화율 차이가 비교적 큰 편이었으며 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 모두 유기탄소 농도에 비해 용존성 물질의 비율이 높게 나타나 방류수 내 COD 농도는 유기탄소 농도에 비해 입자성 유기물질 농도를 잘 반영하지 못하는

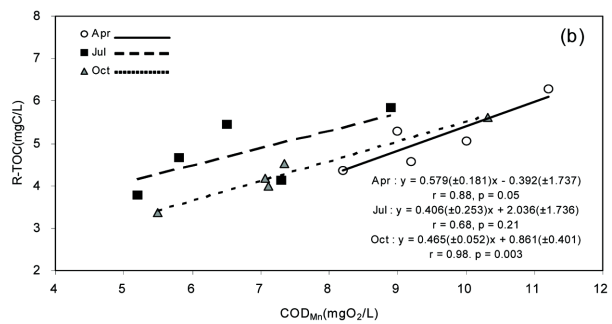


Fig. 6. Correlations changes of season (a) between R-DOC and COD_{Mn} values of the effluent (b) between R-TOC and COD_{Mn} values of the effluent.

것으로 조사되었다. 2009년 조사된 모든 시료를 대상으로 2008년 시료와의 상관관계를 검토한 결과 COD_{Mn}과 총 유기탄소 농도 및 난분해성 물질 농도간의 유의한 상관관계식이 도출되었다. 2009년 전체 자료를 통해 구축된 TOC와 난분해성 물질에 대한 예측식은 각각 $TOC = 0.650(\pm 0.071) \times COD_{Mn} + 1.426(\pm 0.575)$ 와 $R-TOC = 0.340(\pm 0.083) \times COD_{Mn} + 2.054(\pm 0.670)$ 이었다. 본 연구를 통해 구축된 방류수 유기물 예측 관계식은 향후 하수처리장에 의한 유기탄소 및 난분해성 물질 농도 기준 유기물 부하량 산정과 본 연구 측정 농도 범위 내에서 방류수 유기물질 농도 결측치 보완에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대한다. 다만 본 연구결과는 2년간의 자료만을 토대로 한 것으로 보다 광범위한 적용을 위해서는 추가적인 자료 확보가 요구된다.

사 사

본 연구는 2009년과 2010년 한강 수계 환경기초조사사업 「한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구」의 일부로 수행되었습니다.

참고문헌

- 곽미애, 정종흡, 어수미, 이흥근(2004). 서울시 하수처리장 수질의 변동 및 방류수의 영향 평가. *대한위생학회지*, **19**(3), pp. 1-13.
- 국립환경과학원(2005). *한강수계 오염총량관리 대상물질 연구사업*. 한강수계관리.
- 김미란, 김경희 박해식, 강동효, 이제근(2008). S하수처리장 방류수 중 총질소 농도 제어를 위한 주요공정 물질수지 분석. *춘계학술연구회 발표논문집*, 한국폐기물자원순환학회, pp. 118-121.
- 김범철, 정성민, 장창원, 김재구(2007). 호수와 하천에서 유기물 오염도의 지표로서 BOD, COD와 TOC의 비교 및 분해율 산정. *대한환경공학회지*, **29**(6), pp. 640-643.
- 김성재, 박정길(1982). 식품공장 폐수의 BOD, COD, TOD 및 TOC 값들 간의 상관관계에 관한 연구. *대한환경공학회지*, **4**(1), pp. 8-22.
- 김영권, 조순행(1999). 폐수의 유기물질 분석 지표간 상관관계. *대한환경공학회지*, **21**(12), pp. 2385-2395.
- 김정훈, 우봉제, 시서쿠마바헤라, 박홍석(2007). 공업용수의 재이용을 위한 하수 및 폐수 처리장 방류수 수질특성 연구. *공동추계학술발표회 논문집*, 대한상하수도학회 · 한국물환경학회, pp. 1006-1016.
- 변주대, 김태동, 이석기, 홍태기, 김현욱(2008). 환경수 중 유기물량 지표로서 TOC, UVA 및 COD_{Mn}간의 상관관계. *한국환경분석학회지*, **11**(4), pp. 286-291.
- 서용찬, 김기동(2007). 남한강 북쪽 유역 하수종말처리장의 24시간별 수질 변화 분석. *한국환경분석학회지*, **10**(2), pp. 98-394.
- 신재기, 조주래, 황순진, 조정재(2000). 경안천 ~ 팔당호의 부영양화 수질오염 특성. *Korean J. Limnol.*, **33**(4), pp. 387-394.
- 유순주, 황종연, 윤영삼, 천세억, 한의정(1999). 하천 호소의 유기물 지표 평가. *한국환경영향평가학회지*, **8**(1), pp.81-92.
- 이태환, 박민혜, 이보미, 허진, 양희정(2009). 하·폐수 처리시설 내 유입수 특성이 유기물 처리효율에 미치는 영향. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(5), pp. 674-681.
- 정가영, 박민혜, 허진, 이승윤, 신재기(2009). 기원별 용존 유기물의 분광특성 및 COD 산화율 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(4), pp. 589-596.
- 조수현, 강미아, 추용엽, 정교철, 정동희, 이준홍(2006). 유기물오염도 지표를 이용한 하천수질영향평가. *대한지질공학회지*, **16**(4), pp. 373-379.
- 최광순, 김범철, 김형봉, 사승환(2000). 소양호에서 유기탄소와 COD_{Mn}과의 상관관계. *한국하천호수학회지*, **33**(4), pp. 328-335.
- 환경부(2008). 수질오염공정시험기준.
- Hur, J. and Schlautman, M. A. (2004). Influence of humic substance adsorptive fractionation on pyrene partitioning to dissolved and mineral-associated humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(22), pp. 5871-5877.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y. H., and Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, **36**(4), pp. 859-870.
- Lalah, J. O. and Wandiga, S. O. (2007). Copper binding by dissolved organic matter in freshwaters in Kenya. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **79**, pp. 633-638.
- Peiris, R. H., Budman, H., Moresoli, C., and Legge, R. L. (2010). Understanding fouling behavior of ultrafiltration membrane processes and natural water using principal component analysis of fluorescence. *Journal of Membrane Science*, **357**(1-2), pp. 62-72.
- Selcuk, H., Rizzo, L., Nikolaou, A. N., Meric, S., Belgiorno, V., and Bekbolet, M. (2007). DBPs formation and toxicity monitoring in different origin water treated by ozone and alum/PAC coagulation. *Desalination*, **210**(1-3), pp. 31-43.
- Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., and Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Research*, **33**(16), pp. 3521-3531.