

## 난분해성 유기물 관리를 위한 산업폐수 TOC 기준 적용방안 연구

최익원 · 김재훈 · 임종권 · 박태진 · 김세영\* · 손대희\* · 허인애 · 류덕희 · 유순주<sup>†</sup>

국립환경과학원 물환경공학연구과  
\*성균관대학교 무배출형환경기술센터

### Application of TOC Standards for Managing Refractory Organic Compounds in Industrial Wastewater

Ik-Won Choi · Jae-Hoon Kim · Jong-Kwon Im · Tae-Jin Park · Se-Young Kim\* ·  
Dae-Hee Son\* · In-Ae Huh · Doug-Hee Rhew · Soon-Ju Yu<sup>†</sup>

Water Environmental Engineering Research Division, National Institute of Environmental Research  
\*Zero Emission Center, Sungkyunkwan University

(Received 2 October 2014, Revised 29 December 2014, Accepted 30 December 2014)

#### Abstract

The aim of this study is to understand the limitation of organic pollutant indexes ( $BOD_5$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ ) and estimate to set the TOC standard by comparing oxidation rates of  $BOD_5$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$  and TOC based on the 487 organic compounds and 11 effluents from industrial wastewater containing various and unknown organic compounds. The range of ratio of theoretical oxygen demand (ThOD) to theoretical organic carbon (TOCt) was 0.00~5.33 and average ratio of classes of organic compounds was 2.68~3.70. According to classes of organic compounds, the average ratio of  $O_2/C$  was 1.2 (range : 1.02~1.39). The order of oxidation rate for 15 organic compounds was TOC (90.7%) >  $COD_{Cr}$  (88.8%) >  $BOD_5$  (54.4%) >  $COD_{Mn}$  (30.8%) indicating the lower oxidation rate of  $BOD_5$  and COD compared with TOC. The ranking for average oxidation rate was  $COD_{Cr}$  >  $COD_{Mn}$  >  $BOD_5$  indicating that  $BOD_5$ ,  $COD_{Mn}$  could be underestimated comparing with ThOD of organic compounds in case of industrial wastewater containing high concentration of refractory organic compounds. Most of the relationships between organic pollutant indexes and TOC were higher than 0.9. The ratio of TOC to organic compound indexes decreased in the order :  $COD_{Cr}$  (3.4) >  $COD_{Mn}$  (1.9) >  $BOD_5$  (0.7).

**Key words** :  $BOD_5$ , COD, Industrial wastewater, ThOD, TOC

### 1. Introduction

유기물은 수질오염의 원인물질 중의 하나이다. 수중에서 유기물의 농도가 높아지면 미생물의 증식이 활발해지면서 수중의 용존산소량을 낮추기 때문에 수질을 악화시킨다. 유기물은 단백질, 탄수화물, 지방과 휴믹물질 등 여러 가지 물질로 구성되어 있어 이를 개별적으로 측정하여 유기물의 농도를 구하는 것은 효율적이지 않기 때문에 유기물 지표로서 산소요구량( $BOD_5$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $COD_{Cr}$ )을 사용하여 유기물의 농도를 간접적으로 판단하고 있다. 우리나라는 이들 지표로 생분해성 유기물질을 대표하는 지표로서  $BOD_5$ 와 난분해성 물질을 대표하는 지표로서  $COD_{Mn}$ 를 사용하고 있다.

공공수역의 수질관리를 위하여 1996년 물관리종합대책, 1998~2005년 4대강 물관리종합대책, 2006~2015년 물환경관리기본계획 등의 주요 수질환경정책을 추진하면서 공공수역의  $BOD_5$  농도는 점차 감소하고 있다. 그러나 산업의

발달과 생활환경의 변화에 따라 화학물질의 사용량 증가 및 비점오염원 등 난분해성 오염물질의 유입 등으로 인해서  $COD_{Mn}$ 의 농도는 다소 증가하여, 공공수역에서 난분해성 유기물질의 관리가 더욱 주목받고 있고 있는 실정이다 (Kim et al., 2013; Lee, 2013; MOE, 2013).

산소요구량으로 측정하는 이들 지표는 유기화합물질의 구조에 따라 미생물이 분해하기 어렵거나 산화제의 산화력 차이로 물질별 이론적 산소요구량에 비하여 낮거나 다르게 나타날 수 있다(Choi et al., 2012; Han and Choi, 2011; MOE, 2008; Park et al., 2006). 일반적으로  $BOD_5$ 와  $COD_{Mn}$ 의 산화율은  $BOD_5$  20~40%,  $COD_{Mn}$  30~60%로 알려져 있으며(Kim et al., 2013; Lee, 2013; MOE, 2008),  $BOD_5$ 는 독성물질에 대한 영향을 많이 받고, 곧은 사슬 지방족탄화수소나 벤젠, 톨루엔, 피리딘과 같은 방향족탄화수소 화합물 등의 산화시키기 어려운 난분해성 유기화합물을 다량 포함할 경우에는  $COD_{Mn}$ 의 산화율이 현저하게 떨어질 수 있다(Kim and Park, 1982). 이와 같은 경우 실제 함유하고 있는 유기물의 양이 저평가 될 수 있다(Choi et al., 2012; Han and Choi, 2011; MOE, 2008; Park et al., 2006).

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
ysu1221@korea.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 같은 한계 뿐 아니라 BOD<sub>5</sub>와 COD<sub>Mn</sub>는 신속·정확한 측정에 어려움이 따르기 때문에, 난분해성 유기화합물을 포함하는 시료의 지표로 이용하여 근본적인 원인규명과 관리 대책 마련에 한계를 드러낸다는 의견들이 꾸준히 제기되어 1997년에는 환경기준에서 COD<sub>Mn</sub>를 COD<sub>Cr</sub>법으로 전환하는 방안을 환경단체와 국회 등에서 검토한 바 있다(Kim and Cho, 1999; Lee, 2013; Yoon and Jung, 1998). 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 특정 수질유해물질이 배출되는 등 문제가 있어 점차 의견들이 산화력이 높고 신속·정확하고 실시간 측정이 가능한 TOC로 전환하자는 의견이 주를 이루어(Byoun et al., 2008; Kim et al., 2007; Kim et al., 2013; Lee, 2013; Lee et al., 2010a; Visco et al., 2005; Yoon et al., 1998), 2012년에는 하천, 호소의 생활환경기준에 TOC 기준을 설정하기에 이르렀다.

이와 같이 난분해성 유기물의 지표로서 TOC가 주목을 받으면서 기존의 유기화합물 지표와 TOC와의 관계를 구명하는 연구가 많이 이루어지고 있지만(Byoun et al., 2008; Choi et al., 2012; Choi et al., 2000; Kim et al., 2007; Kim et al., 2013; Kim and Cho, 1999; Lee et al., 2010a, 2010b), 대부분 하천·호소로 치중되어 왔다. 앞으로 환경기준을 달성하기 위해서는 규제 기준 마련이 필요하나 난분해성 유기물질을 많이 함유하고 있는 다양한 산업폐수를 대상으로 기존의 유기화합물 지표와 TOC와의 관계에 대한 연구는 폭넓게 이루어지지 않았다. 더욱이 다양한 미지의 유기화합물질을 함유하는 산업폐수의 경우 기존의 유기물 지표의 한계와 그 대응으로 TOC 기준 설정의 타당성을 판단할 기초자료를 확보하지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 다양한 유기화합물질을 대상으로 COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>의 산화율 정도와 산업폐수에서 유기물 지표의 산화율을 조사하여 산업폐수의 유기물 관리에서 이들 지표의 한계점을 파악하고, 이를 보완할 수 있는 TOC 적용 방안을 제시하고자 한다.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. 유기화합물의 이론적 산소요구량(ThOD)과 이론적 총유기탄소(TOCt) 관계

도시 및 산업폐수에 함유되어 있을 것으로 판단되는 총 487종류의 유기화합물을 대상으로 한 분류는 Table 1에서 보는 바와 같다. 이들 물질을 14개의 화학물질그룹(탄화수소[63종], 알콜/페놀[75종], 알데히드/케톤/퀴논[47종], 유기산[61종], 아미노산[30종], 에스테르[18종], 에테르[32종], 아민/아미드/니트릴[55종], 할로젠과 니트로유도체[61종], 헤테로사이클릭 화합물[13종], 당류[7종], 알킬벤젠술폰산염과 알킬황산염[16종], 염료[6종] 및 기타[3종])으로 분류하여 유기화합물별 ThOD와 TOCt 값을 구하고 그룹별 비를 계산하였다. 유기화합물의 이론적 산소요구량(ThOD)은 유기

**Table 1.** Summary of organic compounds used in this study

Organic compounds	Number
Hydrocarbons	63
Alcohols/Phenols	75
Aldehydes, Ketones, Quinones	47
Organic Acids	61
Amino Acids	30
Esters	18
Ethers	32
Amines, Amides, Nitriles	55
Halogen and Nitro Derivatives	61
Heterocyclic Compounds	13
Saccharides	7
Alkyl Benzene Sulfonates and Alkyl Sulfates	16
Dyes	6
Miscellaneous Substances	3
Total	487

화합물이 산화되어서 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 완전히 분해될 경우에 소모되는 산소의 몰 비를 이용하여 구하였고, 유기화합물의 이론적 총유기탄소(TOCt)는 각 유기화합물이 함유하고 있는 탄소의 함량을 나타내었다.

### 2.2. 유기화합물별 유기물 지표의 산화율

유기물을 측정하는 유기물 지표의 정확성을 파악하기 위하여 유기화합물 표준물질을 사용하여 유기물 지표(BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> 및 TOC)의 산화율을 조사하였다. 조사대상 유기화합물은 15종으로 글루코스(glucose), 아세트산(acetic acid), 자당(sucrose), 가용성전분(starch), 셀룰로오즈(cellulose), 벤조산(benzoic acid), 프로피온산(propionic acid), 글리세린(glycerin), 페놀(phenol), 이소부틸릭산(isobutyl acid), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 벤젠(benzene), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol) 및 에테르(ether)를 대상으로 하였다. 유기물 지표의 산화율은 ThOD에 대한 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub> 및 COD<sub>Cr</sub>의 회수율과 TOCt에 대한 TOC의 회수율을 각각 산화율로 보았다.

### 2.3. 산업폐수 방류수의 유기물 지표의 산화율과 상관관계

산업폐수 업종에 따른 방류수의 유기물질 지표의 산화율 특성을 구분하여 보고자 11개 업종을 대상으로 104개소(기타 식품 제조시설[10개소], 비알콜성 음료품 제조시설[10개소], 가죽, 모피가공 및 제품제조시설[10개소], 펄프, 종이 및 종이제품 제조시설[10개소], 석유정제품 제조시설[7개소], 석유화학계 기초화합물 제조시설[7개소], 기타 기초유기화합물 제조시설[10개소], 합성수지 및 기타 플라스틱 물질 제조시설[10개소], 금속가공제품 제조시설[10개소], 반도체 및 전자제품 제조시설[10개소] 및 화력발전시설[10개소])에서 배출되는 방류수를 대상으로 유기물 지표 항목별 조사를 실시하였다. 산화율은 ThOD에 대한 각각의 유기물 지표의 측정값으로 구해야 하나, 산업폐수의 특성상 표준물

질과는 달리 ThOD를 정확하게 알 수 없으므로 값을 구하기 위하여, 측정된 TOC값으로부터 유기화합물질 487종의 ThOD와 TOCt의 몰 비를 이용하여 ThOD 값을 환산하였다. 그리고 산업폐수에서 유기물 지표(BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>)와 TOC의 상관관계는 선형회귀분석(p < 0.05)을 실시하여 상관계수(R<sup>2</sup>)값이 0.9 이상인 상관성이 높은 업종을 중심으로 나타내었다.

### 2.4. 분석방법

본 연구에 사용된 모든 결과는 수질오염공정시험기준(MOE, 2012)에 따라서 분석하였다. BOD<sub>5</sub>는 20°C에서 5일간 항온배양시 호기성 미생물의 호흡작용에 의하여 소비된 용존산소의 양으로부터 측정하였으며, COD<sub>Mn</sub>는 산성 과망간산칼륨법을 이용하여 측정하였고, COD<sub>Cr</sub>은 다이크롬산칼륨법을 이용하여 측정하였다. TOC 분석은 총유기탄소 측정기(TOC-L, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 산업폐수의 경우 입자를 포함하는 시료가 다수 존재하여 초음파 장치(POWERSONIC-420, Korea)로 시료를 60분 동안 파쇄하여 균질화한 후 측정하였다. 각각의 분석항목에 대한 정확도와 정밀도를 확인하기 위해서 수질오염공정시험기준의 정도보증/정도관리 방법에 따라서 각각의 분석항목별 표준물질을 시료 분석시 동일한 절차에 따라 분석하여 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율과 측정값의 상대표준편차값이 기준치 이내에 포함되는지를 평가하였다.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. 유기화합물의 이론적 산소요구량(ThOD)과 이론적 총유기탄소(TOCt)의 관계

이론적 산소요구량(Theoretical Oxygen Demand, ThOD)은 화학물질이 산화될 때 이론적으로 소모되는 산소(O<sub>2</sub>)의 함량을 나타내고, 이론적 총유기탄소(Theoretical total organic carbon, TOCt)는 이론적으로 화학물질이 함유하고 있는 총유기탄소의 함량을 나타낸다. 유기물은 원소의 구성에 따라 ThOD와 TOCt가 다르기 때문에 유기화합물질마다 그 비율도 다르다. Kim et al. (2007)의 논문에 따르면 일반적으로 유기물의 산화시 소비되는 산소와 탄소의 몰 비는 1.1이라고 하여, 호수와 하천에서 BOD와 COD의 산화율 계산에 이용하였다. 하지만, 산업폐수의 경우는 호수 하천과는 달리 다양한 미지의 유기물이 함유되어 있고 그 비율을 추측하기 어렵기 때문에 산업폐수에 함유되어 있을 것으로 판단되는 다양한 물질을 대상으로 ThOD와 TOCt를 조사하여 그 비를 구하였다.

도시 및 산업폐수에 함유되어 있을 것으로 판단되는 487개의 유기화합물질에 대한 ThOD와 TOCt의 비율을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 각각의 물질별로 보면 TOCt에 대한 ThOD는 0.00~5.33의 범위로 각각의 물질별로 다르게 나타났다. TOCt에 대한 ThOD가 높은 그룹은 탄화수소류, 알코올/페놀, 알데히드/케톤/퀴논, 에테르 및 알킬벤젠술폰산염과 알킬황산염 그룹이었고, 낮은 그룹은 당류, 아미노산

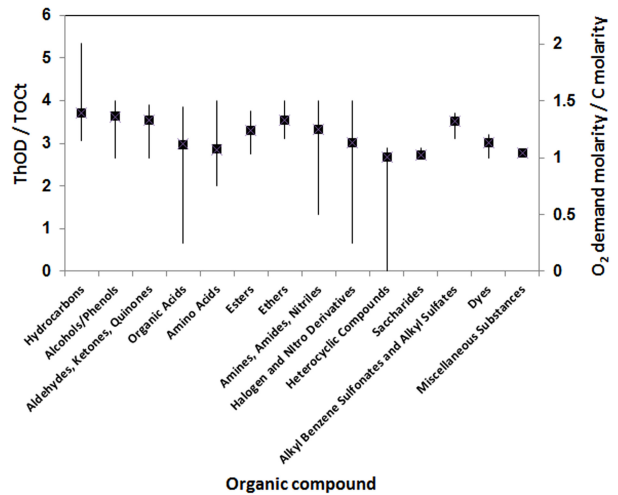


Fig. 1. Ratio of theoretical oxygen demand (ThOD) and theoretical total organic carbon (TOCt).

및 헤테로사이클릭 화합물 그룹이었다. 탄화수소류, 유기산, 아민/아미드/니트릴, 할로젠과 니트로유도체 및 헤테로사이클릭 화합물 그룹의 물질들은 ThOD/TOCt의 편차가 큰 것으로 나타났다. 유기화합물의 각각의 그룹별 평균값은 2.68~3.70의 범위이었고, 487개 유기화합물의 ThOD/TOCt 전체 평균은 3.32로 나타났다. 유기화합물의 각각의 그룹별 산소(O<sub>2</sub>)/탄소(C) 몰 비의 평균값은 1.02~1.39의 범위이었고, 487개의 전체 평균 몰 비는 1.24로 나타났다.

### 3.2. 유기화합물에 대한 유기물 지표 산화율

유기화합물 15종에 대한 유기물 지표의 산화율을 조사한 결과는 Table 2와 같다. 15개 유기화합물의 TOC, COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub> 및 BOD<sub>5</sub> 분석한 결과를 토대로 ThOD에 대한 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>값의 비율과 TOCt에 대한 TOC 값의 비율을 각각의 산화율로 보았다. 항목별 산화율 평균은 TOC (90.7%) > COD<sub>Cr</sub> (88.8%) > BOD<sub>5</sub> (54.4%) > COD<sub>Mn</sub> (30.8%)순으로 COD<sub>Mn</sub>의 산화율이 가장 낮게 나타났다. COD<sub>Mn</sub>은 실제로 ThOD를 충분히 반영하지 못하고, TOC는 TOCt를 90.7% 반영하는 것으로 나타났다. BOD<sub>5</sub> 산화율을 보면 대부분이 50% 이상으로 나타났으나, 전분이 40%, 벤젠이 24%로 비교적 낮은 산화율을 나타내었고, 셀룰로오스와 에테르가 상당히 낮은 산화율을 나타내었다. Inoue (1972)의 연구결과를 보면 각종 유기물의 생화학적 분해정도를 BOD<sub>5</sub>/ThOD로 나타내었는데, BOD<sub>5</sub>/ThOD이 40% 이상의 경우를 높은 분해그룹으로 20% 이하를 낮은 분해그룹으로 분류하고 있다. COD<sub>Mn</sub> 산화율을 보면 자당과 페놀이 70% 이상의 비교적 높은 산화율을 나타내었고, 글루코스, 전분, 글리세린 및 에탄올이 40~70%의 다소 낮은 산화율을 나타내었으며, 셀룰로오스, 아세톤 및 에테르는 5.5% 이하로 특히 낮게 나타났다. COD<sub>Cr</sub> 산화율은 대부분의 유기화합물들이 90% 이상이었고, 가용성전분과 셀룰로오스는 90%에서 다소 낮은 산화율을 나타내었으며, 벤젠과 에틸아세테이트의 산화율이 80% 이하, 에테르의 산화율은 35% 이하로 특히 낮게 나타났다. 이러한 결과는 벤젠의 COD<sub>Cr</sub>

**Table 2.** ThOD, TOCt and oxidation rate of organic compounds (Theoretical value : 1,000 mg/L)

Organic compound	Chemical formula	Theoretical value (mg/L)			Oxidation rate (%)			
		ThOD	TOCt	COD <sub>Mn</sub>	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	TOC	
Glucose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	1,070	400	59.9	99.4	56.0	99.7	
Acetic acid	CH <sub>3</sub> COOH	1,070	400	22.3	95.2	78.6	101.6	
Sucrose	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	1,120	420	71.8	95.9	54.5	100.6	
Starch	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ) <sub>n</sub>	1,070	400	57.8	86.9	40.4	96.1	
Cellulose	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	1,180	440	1.4	89.5	5.5	89.2	
Benzoic acid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	1,970	690	8.3	99.8	72.5	106.8	
Propionic acid	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	1,510	490	12.3	100.4	76.7	104.8	
Glycerin	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (OH) <sub>3</sub>	1,220	390	67.7	96.9	65.9	101.5	
Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	2,380	770	76.4	100.4	77.3	102.2	
Isobutyl acid	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	1,820	550	10.5	94.1	64.7	99.9	
Ethyl acetate	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,820	550	6.6	73.2	62.0	66.9	
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,070	920	12.5	77.1	24.0	55.6	
Acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	2,200	620	4.7	92.2	62.4	89.8	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	2,080	520	43.6	96.6	74.5	101.8	
Ether	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	2,590	650	5.4	34.2	1.3	43.2	
Range				1.4 ~ 76.4	34.2 ~ 100.4	1.3 ~ 78.6	43.2 ~ 106.8	
Average				30.8	88.8	54.4	90.7	

ThOD : Theoretical oxygen demand

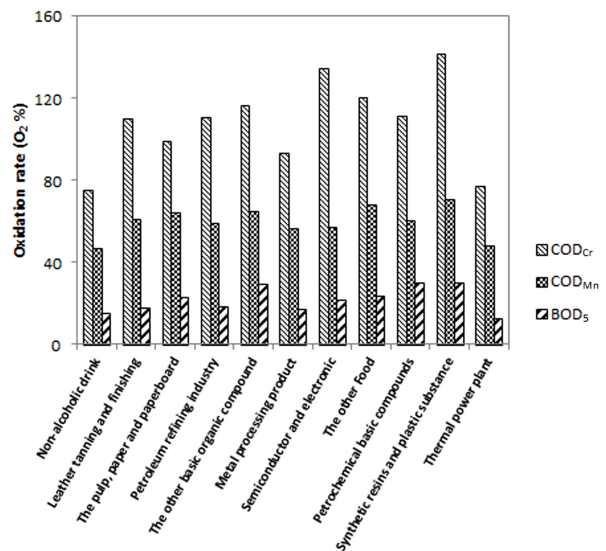
TOCt : Theoretical total organic carbon

Oxidation rate : Organic compounds measurement ÷ Theoretical value × 100

산화율이 낮고, 전분, 시트릭산 및 케론류의 COD<sub>Cr</sub> 산화율이 90%에서 다소 낮게 나타난 Kim and Park (1982)의 연구결과와도 일치하였다. TOC의 산화율을 보면 에테르, 벤젠, 에틸아세테이트를 제외하고는 거의 100%에 가까운 산화율을 나타내었다. 방향족 탄화수소인 벤젠의 경우는 4가지의 모든 유기물 지표에서 낮은 산화율을 나타내었다. 유기화합물 중에서 난분해성의 경우는 TOC에 비해서 기존의 유기물 지표(BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>)의 산화율이 매우 낮은 것으로 나타났다.

### 3.3. 산업폐수 방류수의 유기물 지표의 산화율

11개의 폐수 배출업종(총 104개소)을 대상으로 유기물 지표의 산화율을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 산업폐수는 다양한 유기화합물이 존재하므로 정확한 ThOD를 구할 수 없으므로 앞서 측정된 487개의 유기화합물의 평균 산소(O<sub>2</sub>)/탄소(C) 몰 비 1.24를 적용하여 총유기탄소로부터 환산한 ThOD에 대하여 유기물 지표별 산화율을 구하였다. 산업폐수 방류수의 항목별 산화율 평균은 COD<sub>Cr</sub>(119.4%) > COD<sub>Mn</sub>(64.7%) > BOD<sub>5</sub>(24.1%) 순으로 BOD<sub>5</sub>의 산화율이 가장 낮게 나타났다. 산업폐수 방류수에서 BOD<sub>5</sub> 산화율이 가장 낮게 나온 이유로 처리과정에서 대부분 생물학적 분해가 끝나고 생물학적 분해가 어려운 난분해성 물질이 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 판단된다. BOD<sub>5</sub>의 산화율은 조사대상의 모든 업종이 30% 이하로 나타났다. 그 중에서 비알콜성 음료품 제조시설, 가죽/모피가공 및 제품 제조시설, 석유정제품 제조시설, 금속가공제품 제조시설 및 화력발전시설에서 발생하는 방류수의 BOD<sub>5</sub>의 산화율은 20%에도 미치지 못하였다. COD<sub>Mn</sub>의 산화율은 45%~70%로 나타났다. BOD<sub>5</sub>의 산화율이 20% 이하로 낮은 업종 중에



**Fig. 2.** Comparison of oxidation rate (COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub> and BOD<sub>5</sub>) at industrial wastewater facilities. (Oxidation rate (%) : Organic pollutant indexes (BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>) × (12/32) ÷ 1.24 ÷ TOC)

서 비알콜성 음료품 제조시설과 화력발전시설에서 발생하는 방류수는 COD<sub>Mn</sub>의 산화율도 50% 이하로 낮은 것으로 나타났다. 이렇게 난분해성 유기물의 산화가 제한적으로 이루어져서 산화율이 낮은 COD<sub>Mn</sub>과 BOD<sub>5</sub>를 난분해성 물질이 다량 함유된 산업폐수에서 유기물 지표로 이용할 경우 전체 유기물 함량이 과소평가 될 가능성이 높을 것으로 판단된다. 반면에 COD<sub>Cr</sub>은 산화율이 75.5~141.9%로 높게 나타났다. 그 중에서 비알콜성 음료품제조시설, 펄프/종이/종이제품 제조시설, 석유정제품 제조시설 및 화력발전시설

의 산화율은 75.5~99.2%로 나타났으나, 그 외의 7종의 배출 시설에서는 산화율이 100% 이상으로 나타났다. 이렇게 COD<sub>Cr</sub>의 산화율이 총유기물량에 해당하는 산소요구량 이상으로 나타나는 것은 무기성분(아질산염, 제일철이온, 아황산염 등)의 산소요구량까지 포함되어 실제 유기물에 의한 산소요구량보다 커진 것으로 판단된다.

산업폐수 방류수의 각각의 유기물 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관관계를 구한 결과는 Table 3과 같다. 대부분 폐수배출업종의 유기물 지표가 TOC와 높은 상관관계를 나타내었다. 그 중에서도 비알콜성 음료품 제조시설, 가죽/모피가공 및 제품제조시설, 펄프/종이 및 종이제품 제조시설, 석유정제품 제조시설, 기타 기초유기화합물 제조 시설 및 금속가공제품 제조시설의 경우 기존의 유기물 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관관계(R<sup>2</sup>)는 전부 0.9 이상으로 나타났다. Kim and Cho (1999)의 연구결과에서도 염색폐수의 경우 유기물 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관관계(R<sup>2</sup>)는 전부 0.9 이상으로 나타났고, Kim and Park (1982)의 연구결과에서도 4종류의 식품공장에서 발생한 폐수원수의 유기물질 지표(COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>, BOD<sub>5</sub>)와 TOC와의 상관관계(R<sup>2</sup>)는 0.81~0.99로 기존의 유기물 지표와 TOC와의 상관관계가 상당히 높은 것으로 나타났으며, 또한 그 외의 폐수배출업종에서도 일부항목을 제외하고 상관관계가 0.9 이상으로 높게 나타났다. 그러므로 산업폐수의 방류수 기준으로 TOC가 도입되더라도 기존의 유기물 지표와의 상관관계에 대한 연구를 통해서 기존데이터의 활용이 가능할 것으로 판단된다.

본 연구의 대상인 11개 업종의 폐수배출시설에서 TOC에 대한 COD<sub>Cr</sub>값과의 비율 범위는 2.3~4.4로 평균은 3.4로 나타났고, TOC에 대한 COD<sub>Mn</sub>값과의 비율 범위는 1.4~2.2로 평균은 1.9로 나타났으며, TOC에 대한 BOD<sub>5</sub>와의 비율 범위는 0.4~1.0로 평균은 0.7로 나타났다. Yu et al. (1999)의 연구결과를 보면 하천 및 호소에서 TOC에 대한 COD<sub>Mn</sub> 값과의 비율은 1.62이었으며 TOC에 대한 COD<sub>Cr</sub> 값과의 비율은 3.8로 나타나서 본 실험과 유사한 결과를 보여주었다. TOC에 대한 COD<sub>Cr</sub> 값과의 비율 결과는 독일의 53개 업종

의 폐수 배출시설에서 TOC에 대한 COD<sub>Cr</sub> 값과의 비율 평균값 3.45와 비슷한 수준의 결과를 보여주고 있다(Braun et al., 1999). 배출업종별로 보면 독일과 한국의 폐수배출업종 분류가 거의 유사한 3개의 업종에서 COD<sub>Cr</sub>/TOC 평균값(가죽/모피가공 및 제품제조시설, 독일 3.56, 한국 3.65; 펄프/종이 및 종이제품 제조시설, 독일 2.75, 한국 2.91; 금속가공제품 제조시설, 독일 3.36, 한국 3.08)을 비교해 보면 업종별로도 비슷한 수준을 보여주었다. 독일의 폐수법(waste water ordinance, Abwv, 2004)의 제6조(Compliance with the requirements)에 따르면 폐수배출허용기준에 지정된 COD<sub>Cr</sub> 값은 TOC값의 4 배 이내일 경우 기준을 달성한 것으로 규정하고 있으므로, 국내에서도 이와 비슷한 수준의 기준을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. Conclusion

다양한 미지의 유기화합물질을 함유하는 산업폐수에서 TOC 기준 설정의 적정성을 판단하기 위하여 다양한 유기화합물과 산업폐수를 대상으로 BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>, 및 TOC에 대한 산화율을 조사하여 산업폐수의 유기물 관리에서 기존 지표의 한계점을 파악하고, TOC 적용 방안을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 유기화합물 487개의 물질에 대한 이론적 산소요구량(ThOD)과 이론적 총유기탄소(TOCt)의 비는 0.00~5.33의 범위이고 그룹별 평균값의 비는 2.68~3.70의 범위였다. 유기화합물 그룹별 산소(O<sub>2</sub>)/탄소(C) 몰 비의 평균값은 1.02~1.39의 범위이었고, 487개의 전체 평균 몰 비는 1.24로 나타났다.
- 2) 15개 유기화합물의 산화율을 조사한 결과 TOC(90.7%) > COD<sub>Cr</sub>(88.8%) > BOD<sub>5</sub>(54.4%) > COD<sub>Mn</sub>(30.8%) 순으로 TOC에 비해서 기존의 유기물 지표(BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>)의 산화율이 매우 낮게 나타난다.
- 3) 산업폐수 방류수에 대하여 항목별 산화율 평균은 COD<sub>Cr</sub>(119.4%) > COD<sub>Mn</sub>(64.7%) > BOD<sub>5</sub>(24.1%) 순으로 난분해성 물질을 다량 포함하는 산업폐수의 유기물 지표

**Table 3.** 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

Code	Industrial wastewater facilities	Correlation			Ratio		
		R <sup>2</sup> > 0.9 (p < 0.05)					
		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
13	The other Food manufacturing		○		3.5	2.0	0.7
15	Non-alcoholic drink manufacturing	○	○	○	2.5	1.5	0.5
20	Leather tanning and finishing manufacturing	○	○	○	3.6	2	0.6
23	The pulp, paper and paperboard manufacturing	○	○	○	2.9	1.9	0.7
26	Petroleum refining industry manufacturing	○	○	○	3.7	2.0	0.6
27	Petrochemical basic compounds manufacturing		○		3.3	1.8	0.9
30	The other basic organic compound manufacturing	○	○	○	3.9	2.2	1.0
36	Synthetic resins and the other plastic substance manufacturing	○	○		4.2	2.1	0.9
63	Metal processing product manufacturing	○	○	○	3.1	1.9	0.6
67	Semiconductor and electronic manufacturing		○	○	4.4	1.9	0.7
70	Thermal power plant manufacturing		○		2.3	1.4	0.4
	Average				3.4	1.9	0.7

로 BOD<sub>5</sub>와 COD<sub>Mn</sub>를 사용할 경우 산업폐수의 유기물량이 저평가 될 수 있다.

- 4) TOC와 기존의 유기물 지표와의 상관관계는 대부분이 0.9 이상으로 높게 나타나므로 기존의 유기물 지표와 비교하여 TOC 기준을 적용할 수 있을 것으로 판단된다. TOC에 대한 유기물질 지표의 비는 COD<sub>Cr</sub> (3.4) > COD<sub>Mn</sub> (1.9) > BOD<sub>5</sub> (0.7) 순으로 나타났다.

### Acknowledgement

본 연구는 2014년도 국립환경과학원 박사후연수과정 지원사업에 의해 이루어진 것임.

### References

- Braun, G., Stock, H. D., and Furtmann, K. (1999). *Improvement of the Wastewater Discharge Control by Establishing the New Methods TOC, TN and P-ICP*, Umweltbundesamt, Bismarkplatz 1, 14193 Berlin, pp. 89-119. [German Literature]
- Byoun, J., Kim, T., Lee, S., Hong, T., and Kim, H. (2008). Correlation between TOC, UVA and COD<sub>Mn</sub> of Environmental Water Samples, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 11(4), pp. 286-291. [Korean Literature]
- Choi, D., Jung, J., Yoon, K., Lee, K., Choi, W., Lee, S., Park, H., Yim, B., and Hwang, T. (2012). Estimation of TOC Concentration using BOD, COD in Runoff from Paddy Fields, *Journal of Korean Society on Water Environmental*, 28(6), pp. 813-818. [Korean Literature]
- Choi, K., Kim, B., Kim, H. B., and Sa, S. H. (2000). Relationship Between Organic Carbon and COD<sub>Mn</sub> in a Deep Reservoir, Lake Soyang, Korea, *Korean Journal of Limnology*, 33(4), pp. 328-335.
- Han, D. H. and Choi, J. Y. (2011). Selection of the Optimum Organic Matter Index for Surface Water Quality Management, *Korea Environment Institute*, 10(4), pp. 61-80. [Korean Literature]
- Inoue, Z. (1972). Chemical Structures and Biodegradable of Various Organic, *Journal of Water and Waste*, 14(2), pp. 142-166. [Japanese Literature]
- Kim, B., Jung, S., Jang, C., and Kim, J. K. (2007). 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*, 29(6), pp. 640-643. [Korean Literature]
- Kim, H. S., Hong, J. J., Seong, J. U., Choi, K. S., and Park, J. C. (2013). Comparison of Organic Matter Distribution in Major Tributaries of the Nakdong River, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 29(5), pp. 618-624. [Korean Literature]
- Kim, S. J. and Park, C. K. (1982). A Study on the Correlation among BOD, COD, TOD, and TOC Values for Food-processing Wastewaters, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 4(1), pp. 8-22. [Korean Literature]
- Kim, Y. K. and Cho, S. H. (1999). Relationship between Analytical Parameters of Organics in the Wastewater, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 21(12), pp. 2385-2395. [Korean Literature]
- Lee, A. Y., Park, M. J., Jo, D. J., and Kim, S. (2010a). Estimating BOD, COD and TOC Hydrologic Flux in Nakdong River Basin, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 32(9), pp. 830-839. [Korean Literature]
- Lee, T. H., Lee, B., Hur, J., Jung, M. S., and Kang, T. G. (2010b). Conversion of COD<sub>Mn</sub> into TOC and Refractory Organic Matter Concentrations for Treated Sewage using Regression Equations, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 26(6), pp. 969-975. [Korean Literature]
- Lee, Y. G. (2013). Add to Living Environmental Standard and Health Protection Standard, Including Standards for Total Organic Carbon and 1,4-dioxane, *Journal of Environmental Hi-technology*, 21(1), pp. 38-41. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2008). *Study of Evaluation and Management Policy for Organic Matter in Public Water*, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2012). *Standard Methods for Water Quality*, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2013). *White Paper of Environmental*, Ministry of Environment. [Korean Literature]
- Park, H. Y., Lee, J. K., Ha, H., Lee, H. B., Kim, Y. K., Park, C. O., and Park, S. I. (2006). A Correlation Study of Organic Matters by TOC, *Journal of Korean Society Environmental Engineers*, 2006 Proceeding of Spring Conference, pp. 834-842. [Korean Literature]
- Visco, G., Campanella, L. and Nobili, V. (2005). Organic Carbons and TOC in Waters: An Overview of the International Norm for its Measurements, *Microchemical Journal*, 79(1-2), pp. 185-191.
- Yoon, Y. S. and Jung, I. H. (1998). Characteristics of Decolorization, and Removal of COD and TOC by Electrochemical Treatment of Dye-wastewater, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, 1(2), pp. 133-140. [Korean Literature]
- Yu, S. J., Hwang, J. Y., Yoon, Y. S., Cheon, S. U. and Han, E. J. (1999). Index of Organic Matter in Stream and Lake, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 8(1), pp. 81-92. [Korean Literature]