

폐수배출 업종별 COD 검사시 망간법과 크롬법의 상관성 연구

수질보전과

윤철종 · 강성원

A Study on the Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of each
Industrial wastewater

Water Conservation Division

Yun Churl Jong · Kang Seong Won

Abstract

We investigated the correlation between COD_{Mn} and COD_{Cr} for establishment of effluent standard. In experiment with 130 effluent from industrial facilities, COD_{Mn}/COD_{Cr} ratio were 0.8~16.0 and the relative coefficient was 0.9128. We classified six group by industry, car-washing, food, hospital, fiber, dyeing, leather. The relative coefficient of COD_{Mn} and COD_{Cr} in each facilities was 0.7103, 0.8940, 0.7828, 0.6522, 0.8189 and 0.8894, and COD_{Mn}/COD_{Cr} average ratio was 2.3, 2.1, 2.0, 2.2, 2.2 and 1.7 relatively.

Key words : COD_{Mn}, COD_{Cr}, correlation, industrial facilities

서 론

화학적산소요구량(COD)은 수중의 각종 유기화합물이 산화제에 의해 산화되면서 소비되는 산소량을 나타내는 것으로 유기성 수질오염의 지표로써 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 COD는 산화제의 종류, 농도, 반응온도, 시간 등에 따라서 크게 영향을 받고, 각국에서 채택하고 있는 분석방법이 상이하기 때문에 그 분석방법의 정립에 대해 지금도 논란이 되고 있는 실정이다.

우리나라의 수질오염공정시험법에는 COD 「망간법」과 「크롬법」이 제시되어 있다. COD 망간법은 산화제로 과망간산칼륨을 사용하며, 산성 고온 과망간산칼륨에 의한 정량법과 알칼리성 고온 과망간산칼륨에 의한 정량법으로 세분되어 있다. 산성 고온 과망간산칼륨에 의한 정량법은 황산은 사용으로 염소이온의 방해로 방지하는 방법으로 탄소화합물들은 산화하기 쉬우나 질소화합물은 산화하기 어려운 특징을 가지고 있으며 알칼리성 고온 과망간산칼륨에 의한 정량법은 염소이온의 영향을 받지 않는다. 알칼리성 산화는 산성산화에 비하여 무기환원성 물질에 영향을 받는 일이 적고 수용성 및 알칼리 가용성의 유기물 즉, 알콜류, 당류, 단백질 등의 산화에 적합한 특징을 갖고 있다. COD 크롬법은 산화제로 중크롬산칼륨을 사용하며 유기물이 거의 완전하게 가해질 정도로 산화된다. 황산수는 첨가에 의하여 유기물 산화를 촉진함과 동시에 염소이

온의 영향을 피할 수 있다. 이 방법으로 얻은 측정치는 20일간 BOD값에 가까운 경우가 많다고 알려져 있다.¹⁾

한편 우리나라의 수질기준은 COD 망간법에 의한 화학적 산소요구량을 채택하고 있다. 문제는 한국, 일본 등 일부 국가에서만 망간법을 채택하고 있고, 미국, 유럽 등 대부분의 선진외국에서는 크롬법을 채택하고 있다는 것이다. 과거 미국 등 선진외국에서도 망간법을 채택하였으나 망간법의 유기물 산화력이 60~65 %인 반면, 크롬법의 유기물산화력은 95~100 %로 유기물 총량이 보다 정확하게 측정될 수 있다는 이유로 법을 변경하게 되었다.

최근 무역장벽에 관한 협정(TBT) 등 수입통상 규제 및 자국의 이익을 위한 각종 표준화가 진행되고 있는 실정에 우리나라 공정시험방법인 망간법이 선진외국에서 통용되기 위해서는 「망간법」과 「크롬법」의 상관성을 밝혀 망간법을 크롬법으로 전환시킬 수 있는 기준을 제시해 주어야 한다. 몇몇 학자들에 의해 「망간법」과 「크롬법」의 상관성에 관한 연구^{2)~6)}가 이루어졌지만 주로 단일물질에 대한 상관성 비교에 그치고 있고 그 결과는 유기물의 종류에 따라 그 상관성이 다르게 나타나 여러 가지 화합물로 구성된 실제 폐수 및 하천수, 호소수 등에 일률적으로 적용시키기에는 곤란한 점이 있다. 이러한 이유로 수질오염공정시험방법에는 망간법과 크롬법 두가지를 모두 제시해두고 있는 것으로 생각된다.

그렇지만 국제화 및 표준화 경향에 따르고, 망간법에 비해 보다 많은 연구가 행해진 크롬법으로 수질오염공정시험방법을 변경하게 될 것이라는 전망이 나오고 있다⁷⁾.

본 연구는 우리나라의 각종 수질기준이 COD_{Mn}에서 COD_{Cr}로 전환시 새로운 수질기준 설정을 위한 자료제시를 목적으로 인공으로 조제한 시료의 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 상관성 검토와 산업현장 폐수, 즉 원수 및 방류수를 대상으로 업종별로 구분하여 각각 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 상관성 검토 등에 대한 고찰이 이루어졌다.

실험 방법

1. 분석방법

본 연구에서 사용한 화학적 산소요구량

분석방법은 우리나라 공정시험방법에 제시된 COD 「망간법」과 「크롬법」을 채택하였다. 각 실험분석의 조건을 Table 1에 나타내었다. 망간법 적용시 염소이온 농도가 약 2000 mg/L이하인 시료의 경우 산성법을 적용하였으며 산화제로 0.025 N 과망간산칼륨을 사용하고 최종 적정은 0.025 N 과망간산칼륨으로 역적정하였다. 염소이온 농도가 약 2000 mg/L이상의 경우는 알칼리법을 적용하였으며 0.025 N 티오황산나트륨으로 최종 적정하였다. 그리고 크롬법 적용시에는 약 50 mg/L 이하의 COD인 경우 산화제로 최종적정액으로 각각 0.025 N의 중크롬산칼륨과 0.025 N 황산암모늄제일철을 사용하였으며, 약 50 mg/L 이상의 COD 경우 0.25 N의 중크롬산칼륨과 0.025 N 황산암모늄제일철을 사용하였다.

Table 1. Details of Analytical Conditions

Oxidant (N)	Temp. (°C)	Reflux Time (hr)	Final Titrant	Application
K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.025	200	2	0.025 N FAS*	< 50 mg/L COD
K ₂ Cr ₂ O ₇ 0.250	200	2	0.250 N FAS	> 50 mg/L COD
KMnO ₄ 0.025	100	30	0.025 N KMnO ₄	< 2000 mgCl ⁻ /L
KMnO ₄ 0.025	100	1	0.025 N Na ₂ S ₂ O ₃	> 2000 mgCl ⁻ /L

* Ferrous Ammonium Sulfate(황산제일철암모늄)

2. 시료

2.1. 인공시료의 조제

단일시료 및 두가지 혼합시료에 대한 COD 크롬법과 망간법의 산화율 및 상관성을 알기 위해 인공시료를 조제하였으며 글루코오스와 글루탐산을 사용하였다. 글루코오스 단일시료는 글루코오스 0.20 g을 증류수에 1 L에 녹여 조제하였으며 증류수로 희석하여 각 농도별 시료를 조제하였다. 글루코오스/글루탐산 혼합시료는 글루코오스 0.10 g과 글루탐산 0.10 g을 증류수 1 L에 녹여 조제하였으며 증류수로 희석하여 각 농도별 시료를 조제하였다.

2.2. 실패수의 적용

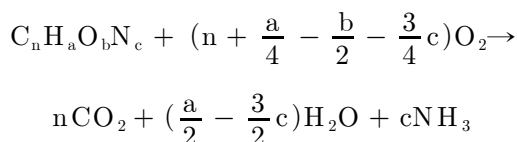
인공시료에서 나타난 COD 망간법과 크롬법의 상관성과 실제 폐수에서 나타난 상관성을 비교 고찰하기 위해 9개월간(2004년 2월~2004년 10월) 우리원에 의뢰된 사업장 최종방류수 130건에 대해 망간법과 크롬법으로 비교 분석하였다. 의뢰건수 10건 이상인 업종만 구분하여 정리하였으며 세차폐수 30건, 식품폐수 15건, 병원폐수 10건, 섬유폐수 10건, 염색폐수 10건, 피혁폐수 10건, 기타 45건이었다.

또한 사업장 폐수 원수와 방류수에 대한 크롬법과 망간법의 상관성 비교를 위하여 무기안료 2개 업체, 염료 2개 업체, 유기안료 2개 업체, 그리고 조립금속, 식품, 섬유,

폐수위탁, 피혁 각 1개 업체, 전체 8개 업종 11개 업체를 방문하여 원수와 최종 방류수를 채수하여 분석하였다.

3. 산화율 계산

인공시료의 이론적 산소요구량은(Theoretical Oxygen Demand, ThOD)는 Sawyer and McCarty⁸⁾에 의한 화학식으로부터 산출하였다.



즉, 글루코오스(C₆H₁₂O₆)의 ThOD = 1.07g O₂/g glucose이고 글루탐산(C₆H₁₁O₄N₂)의 ThOD = 0.69 g · O₂/g · glutamic acid 이었으며, 글루코오스와 글루탐산을 같은 양으로 혼합한 용액의 ThOD = 0.88 g · O₂/g · glucose+glutamic acid 였다. 산화율 계산은 ThOD에 대한 각 측정치의 백분율로 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 조제시료에 대한 COD 망간법과 크롬법의 상관성 검토

1.1. 글루코오스 단일시료에 대한 비교 글루코오스를 사용하여 이론적 산소요구

량 농도 10.7, 21.4, 53.5, 80.3, 107.0, 214.0 mg/L로 조제한 인공시료에 대하여, COD 망간법과 크롬법으로 비교분석하였으며 그 결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

COD 망간법의 경우 정밀도를 나타내는 상대표준편차가 0.58~6.42 % 범위로 이론적 산소요구량 농도 10.7 mg/L인 시료에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 농도가 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었다. COD 크롬법의 경우 상대표준편차가 1.05~10.33 % 범위로 이론적 산소요구량 농도 10.7 mg/L에서 10.33 %, 214.0 mg/L의 경우 1.05 %로 나타나 농도가 증가할수록 높아지는 경향을 나타내어 COD 망간법과 동일한 추세를 보였다. 그러나 COD 크롬법의 경우는 이론적 산소요구량 50 mg/L이하의 시료에서는 상대표준편차가 커서 정밀도가 낮게 나타났으며 이는 Standard Methods⁹⁾에서도 이미 제시된 문제점이다.

글루코오스 단일시료의 이론적 산소요구량을 유기물 총량으로 보았을 때 COD 망간법의 경우 56.1~63.8 %의 산화율을 나타내었으며 크롬법의 경우 85.6~139.6 %의 산화율을 나타내었다. 이론적 산소요구량 농도가 10.7 mg/L와 21.4 mg/L 인 시료의 경우 각각 139.6 %, 85.6 %를 나타내어 이론적 산소요구량 농도가 50 mg/L이하의 시료에 비해 일관성이 결여되어 있는 것을 알 수 있다. 앞서 기술한대로 저농도에서의 크롬법의 불안정을 나타낸다고 볼 수 있으며 전반적으로 90 %이상의 높은 산화율을 나타내었다. 글루코오스 단일시료의

COD 망간법과 크롬법의 평균 분석값을 이용한 상관성을 Fig. 1에 나타내었다.

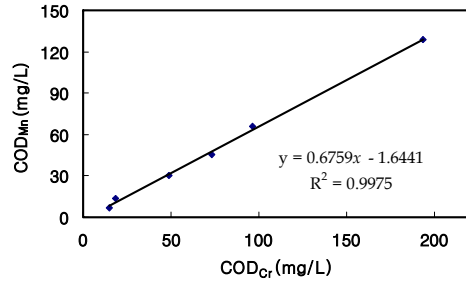


Fig. 1. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of artificial sample(glucose).

Fig. 1을 살펴보면 그 상관계수가 0.9975로 매우 좋은 정의 상관관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 이론적 산소요구량 농도 53.5 mg/L이상인 시료의 경우 1.6으로 일관성을 나타내고 있으며, 이론적 산소요구량 농도 10.7, 21.4 mg/L인 시료의 경우 농도비가 각각 2.2, 1.3으로 일관성이 결여되어 있음을 알 수 있다. 즉, 글루코오스 단일 시료의 COD 망간법 분석결과를 크롬법으로 전환 시 이론적 산소요구량 50mg/L 이상의 시료에서는 농도계수를 1.6으로 설정하면 되지만 그 이하의 농도에서는 일률적으로 적용하기가 곤란하다는 것을 의미하며 이는 앞서 기술한대로 저농도에서 COD 크롬법의 불안정성에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 2. The COD_{Mn} of artificial sample(glucose)

No. \ ThOD(mg/L)	10.7	21.4	53.5	80.3	107.0	214.0
1	6.7	14.1	30.1	44.2	65.4	128.6
2	6.5	13.8	30.3	46.3	64.2	128.6
3	7.0	13.2	29.8	45.7	66.3	127.8
4	6.1	13.8	30.4	46.9	67.6	129.5
5	7.2	13.4	29.5	45.6	67.5	129.6
Mean	6.7	13.7	30.0	45.7	66.2	128.8
SD	0.43	0.36	0.37	1.01	1.44	0.74
RSD(%)	6.42	2.62	1.23	2.20	2.18	0.58
Oxidation rate(%)	62.6	63.8	56.1	57.0	61.9	60.2

Table 3. The COD_{Cr} of artificial sample(glucose)

No. \ ThOD(mg/L)	10.7	21.4	53.5	80.3	107.0	214.0
1	14.3	19.7	50.2	72.7	98.6	192.4
2	17.2	18.3	48.1	73.4	96.5	196.4
3	14.3	19.6	47.4	73.9	97.9	194.5
4	15.7	17.5	48.9	74.2	97.2	192.4
5	13.2	16.5	50.1	72.2	92.4	191.3
Mean	14.9	18.3	48.9	73.3	96.5	193.4
SD	1.54	1.37	1.23	0.83	2.43	2.04
RSD(%)	10.33	7.49	2.51	1.13	2.52	1.05
Oxidation rate(%)	139.6	85.6	91.5	91.3	90.2	90.4

Table 4. The COD_{Mn} of artificial sample(glucose/glutamic acid)

No. \ ThOD(mg/L)	8.8	17.6	44.0	66.0	88.0	176.0
1	4.0	7.5	17.8	23.8	36.2	73.6
2	4.1	7.2	17.2	26.1	34.2	72.1
3	4.0	7.4	16.9	25.9	34.0	71.3
4	3.9	7.9	17.4	24.0	37.5	69.3
5	3.7	7.0	16.1	23.4	36.3	68.5
Mean	3.9	7.4	17.1	24.6	35.6	71.0
SD	0.15	0.34	0.64	1.26	1.50	2.07
RSD(%)	3.85	4.58	3.74	5.12	4.20	2.92
Oxidation rate(%)	44.8	42.0	38.8	37.3	40.5	40.3

Table 5. The COD_{Cr} of artificial sample(glucose/glutamic acid)

No. \ ThOD(mg/L)	8.8	17.6	44.0	66.0	88.0	176.0
1	7.6	18.6	45.4	65.3	86.4	180.2
2	9.8	17.2	42.3	68.6	92.1	176.8
3	12.0	20.4	41.6	62.4	79.6	170.3
4	11.4	19.2	43.8	70.4	82.8	173.2
5	8.0	18.6	45.2	62.6	84.5	168.6
Mean	9.8	18.8	43.7	65.9	85.1	173.8
SD	1.97	1.16	1.70	3.57	4.65	4.73
RSD(%)	20.15	6.16	3.89	5.42	5.47	2.72
Oxidation rate(%)	110.9	106.8	99.2	99.8	96.7	98.8

1.2. 글루코오스/글루탐산 혼합시료에 대한 비교

글루코오스와 글루탐산을 사용하여 이론적 산소요구량 농도로 8.8, 17.6, 44.0, 66.0, 88.0, 176.0 mg/L로 조제한 인공시료에 대하여 COD 망간법과 크롬법으로 비교분석하였으며 그 결과를 Table 4과 Table 5에 나타내었다.

COD 망간법의 경우 분석의 정밀도를 나타내는 상대표준편차가 2.92~5.12 % 범위를 나타내었으며 크롬법의 경우는 상대표준편차가 2.72~20.15 % 범위를 나타내었다. 이론적 산소요구량 8.8 mg/L 농도에서 20.15 %의 상대표준편차를 보여 저농도에서는 정밀도가 매우 낮은 결과를 보였다.

글루코오스-글루탐산 혼합시료의 이론적 산소요구량을 유기물 총량으로 보았을 때 COD 망간법의 경우 37.3~44.8 %의 산화율을 나타내었으며 크롬법의 경우 96.7~110.9 %의 산화율을 나타내어 전반적으로 95 %이상의 높은 산화율을 나타내었다.

글루코오스/글루탐산 혼합시료의 COD 망간법과 크롬법의 평균 분석값을 이용한 상관성을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 살펴보면 그 상관계수가 0.9982로 글루코오스 단일시료와 마찬가지로 매우 좋은 정의 상관관계를 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 2.4~2.7의 범위로 나타났으며 평균 2.5의 농도비를 나타내었다. 글루코오스 단일 시료의 농도비인 1.6과는 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 결국 COD 망

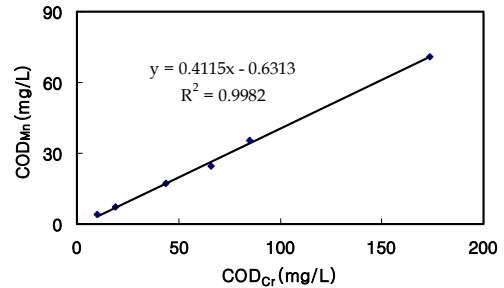


Fig. 2. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of artificial sample (glucose/glutamic acid).

간법과 크롬법의 산화율은 분석대상 유기물의 특성에 따라 다르기 때문에 일률적으로 농도비를 적용시키기에는 무리가 있음을 의미한다.

2. 사업장 최종방류수에 대한 COD 망간법과 크롬법의 상관성 검토

2.1 업종별 비교

우리원에 의뢰된 사업장 폐수 최종방류수 130건에 대하여 COD 망간법과 크롬법으로 비교분석하였으며 전체적인 상관성을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3을 살펴보면 상관계수가 0.9128로 글루코오스 단일시료와 글루코오스/글루탐산 혼합시료의 0.9975, 0.9982보다는 낮지만 전반적으로 높은 정의 상관성을 나타낼 수 있다. COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 0.8~16.0의 범위로 폭넓게 나타났으며 평균 2.3의 농도비를 나타내었

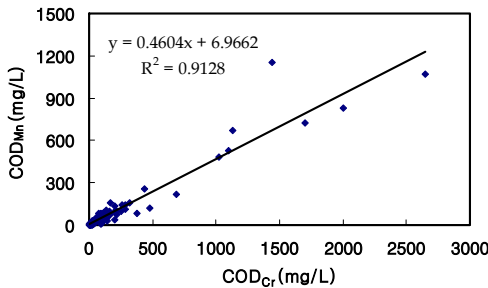


Fig. 3. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of wastewater.

다. 글루코오스/글루탐산 혼합시료의 농도비 2.5와 큰 차이를 보이지는 않았다.

한편 의뢰건수 10건 미만인, 고무, 금속, 화학 등의 업종은 COD 망간법과 크롬법의 상관성을 추론하기에는 분석건수가 적고 대표성을 가지기 힘들다고 판단되어 제외하였다. 따라서 의뢰건수 10건 이상인 업종만 구분하여 업종별로 구분하여 COD 망간법과 크롬법의 상관성을 Fig. 4~9에 나타내었다. 세차폐수의 경우 30건에 대하여 분석하였으며 그 상관성을 Fig. 4에 나타내었다.

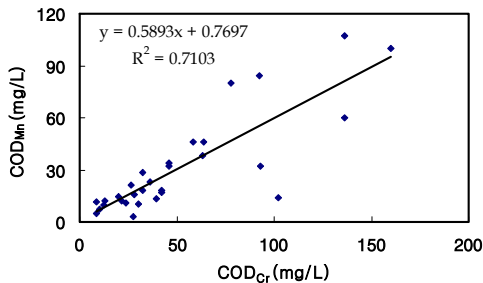


Fig. 4. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of car-washing wastewater.

Fig. 4를 살펴보면 상관계수가 0.7103으로 전체 사업장 방류수의 상관계수 0.9128보다 낮은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 0.8~8.3의 범위로 나타났으며 평균 2.1의 농도비를 나타내었다.

식품폐수의 경우 15건에 대하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

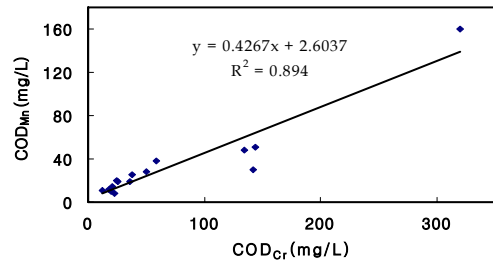


Fig. 5. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of food industrial wastewater.

Fig. 5를 살펴보면 상관계수가 0.8940으로 전체 사업장 방류수의 상관계수 0.9128보다 낮은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 1.1~4.7의 범위로 나타났으며 평균 2.0의 농도비를 나타내었다.

병원폐수의 경우 10건에 대하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6을 살펴보면 상관계수가 0.7828로 전체 사업장 방류수의 상관계수 0.9128보다 낮은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비

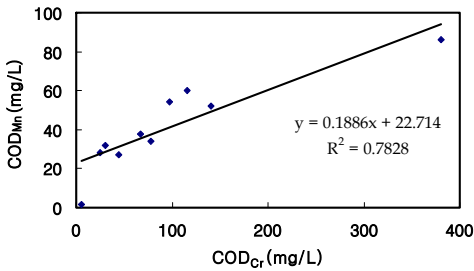


Fig. 6. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of hospital wastewater.

는 0.9~4.4의 범위로 나타났으며 평균 2.2의 농도비를 나타내었다.

섬유폐수의 경우 10건에 대하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

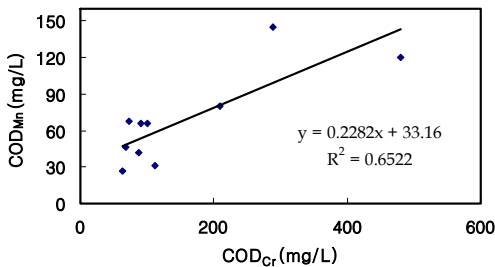


Fig. 7. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of fiber industrial wastewater.

Fig. 7을 살펴보면 상관계수가 0.6522로 낮은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 1.1~4.0의 범위로 나타났으며 평균 2.2의 농도비를 나타내었다.

염색폐수의 경우 10건에 대하여 분석하

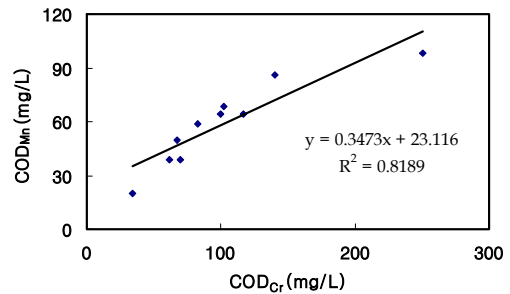


Fig. 8. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of dyeing industrial wastewater.

였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8을 살펴보면 상관계수가 0.8189로 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 1.3~2.6의 범위로 나타났으며 평균 1.7의 농도비를 나타내었다.

피혁폐수의 경우 10건에 대하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

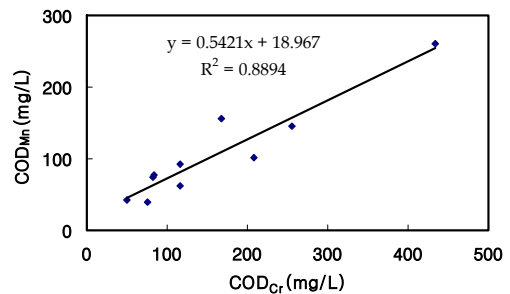


Fig. 9. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of leather industrial wastewater.

Table 6. Comparison of COD_{Mn} with COD_{Cr} of each industrial wastewater.

Item		Total	Car-washing	Food	Hospital	Fiber	Dyeing	Leather
Ratio of conc.	Range	0.8~16.0	0.8~8.3	1.1~4.7	0.9~4.4	1.1~4.0	1.3~2.6	1.1~2.0
	Mean	2.3	2.1	2.0	2.2	2.2	1.7	1.5
Relative coefficient		0.9128	0.7103	0.8940	0.7828	0.6522	0.8189	0.8894

Fig. 9를 살펴보면 상관계수가 0.8894로 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 1.1~2.0의 범위로 나타났으며 평균 1.5의 농도비를 나타내었다.

앞서 고찰한 6개 업종의 COD 망간법과 크롬법의 상관성과 농도비를 정리하여 Table 6에 나타내었다.

Table 6의 전체 사업장에 대한 결과는 6개 업종 85건의 폐수와 기타 45건의 폐수 분석결과를 모두 정리한 것이다.

한편 세차, 식품, 병원, 섬유, 염색, 피혁 등 6개 업종의 최종방류수에 대한 COD 망간법과 크롬법을 비교분석한 결과 식품 폐수가 0.8940의 상관계수를 나타내어 상관성이 가장 좋았으며 섬유폐수가 0.6522로 가장 낮은 상관성을 나타내었다. 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 세차폐수의 경우는 0.8~8.3의 범위로 가장 폭넓게 나타났으며 염색, 피혁폐수의 경우 농도비가 각각 1.3~2.6, 1.1~2.0의 범위를 나타내어 망간법과의 비교에서 안정성을 나타내었다. 평균농도비는 피혁폐수의 경우가 1.5로 가

장 낮게 나타났으며 병원, 섬유 폐수의 경우 2.2의 농도비를 나타내었다.

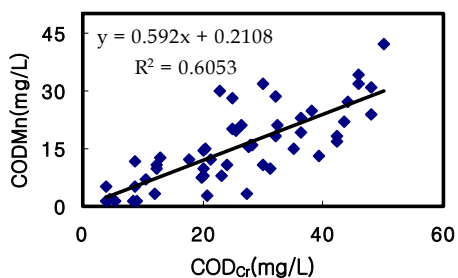
2.2 최종방류수 농도별 비교

130건의 사업장 폐수의 COD_{Cr} 분석한 결과를 농도 50 mg/L이하, 51~100 mg/L, 101~200 mg/L, 200 mg/L이상으로 구분하여 COD 망간법과 크롬법의 농도별 상관성을 비교하여 Fig. 10에 나타내었다.

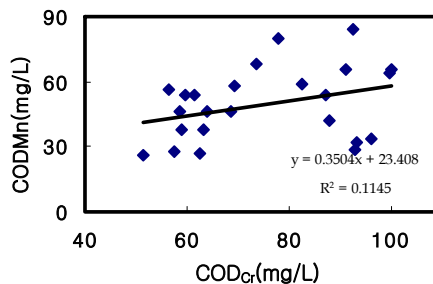
COD_{Cr} 농도별 망간법과의 상관성은 50 mg/L이하, 51~100 mg/L, 101~200 mg/L, 200 mg/L이상의 분석결과에 대해 각각 0.6053, 0.1145, 0.1847, 0.8547의 상관계수를 나타내어 일관성을 찾기가 어려웠다.

3. 사업장폐수 원수와 최종방류수에 대한 COD 망간법과 크롬법의 검토

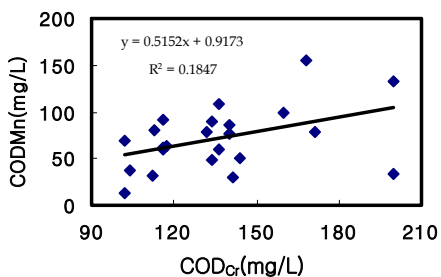
사업장폐수 원수와 최종방류수에 대한 망간법과 크롬법의 상관성 비교를 위하여 8개 업종 11개 업체를 방문하여 원수와 최종 방류수를 채취하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다.



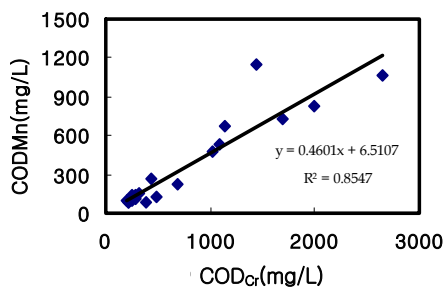
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} as concentration ranges of COD_{Cr} .

(a) below 50mg/L (b) 51~100mg/L (c) 101~200mg/L (d) above 201mg/L

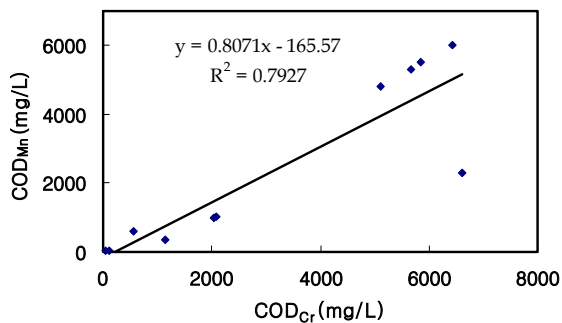


Fig. 11. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of the raw-wastewater.

Fig. 11은 원수의 분석결과를 나타낸 것으로 상관계수가 0.7927로 나타났으며 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 0.9~3.3의 범위로 나타났으며 평균 1.8의 농도비를 나타내었다.

그리고 11개업체 처리수에 대한 분석결과를 Fig. 12에 나타내었다.

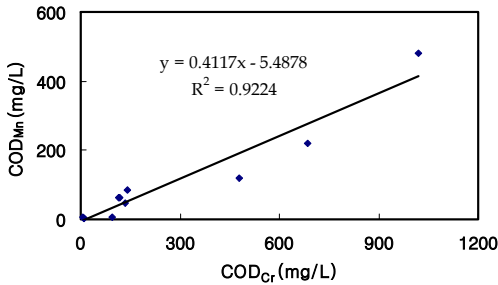


Fig. 12. Relation between COD_{Mn} and COD_{Cr} of the treatment-wastewater.

상관계수가 0.9224로 나타났으며 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 1.0~16.0의 범위로 나타났으며 평균 3.7의 농도비를 나타내었다. Fig. 11과 12를 검토하여 보면 처리수에 대한 상관성이 높음을 알 수 있다. 원수는 처리수에 비해 복합적인 화합물들로 구성되어 그 상관도가 낮은 것으로 추정 된다.

11개 업체 원수와 처리수의 BOD 분석결과와 COD 망간법과 크롬법 분석결과와의 상관성을 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다.

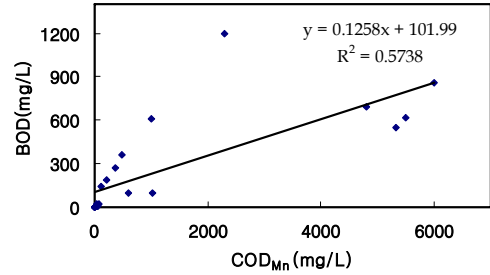


Fig. 13. Relation between BOD and COD_{Mn} of industrial water.

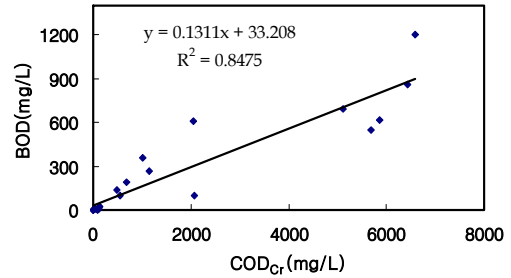


Fig. 14. Relation between BOD and COD_{Cr} of industrial water.

Fig. 13과 14를 살펴보면 BOD와 COD_{Mn}의 상관계수가 0.5738, BOD와 COD_{Cr}의 상관계수가 0.8475로 나타나 BOD와 COD 크롬법의 상관성이 망간법의 상관성보다 좋음을 알 수 있다. 즉, 생물학적으로 분해 가능한 유기물의 양은 COD 크롬법이 망간법에 비해 보다 정확한 결과를 제시한다고 볼 수 있다.

결론

각종 수질기준이 COD 망간법에서 크

롬법으로 전환시 새로운 수질기준 설정을 위한 자료제시를 목적으로 COD 망간법과 크롬법의 상관성을 검토하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. 글루코오스를 사용하여 이론적 산소요구량 농도 10.7, 21.4, 53.5, 80.3, 107.0, 214.0 mg/L로 조제한 인공시료에 대하여, COD 망간법과 크롬법으로 비교분석한 결과, 그 상관계수가 0.9975로 매우 좋은 정의 상관관계를 나타내었으며 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 이론적 산소요구량 53.5mg/L 이상의 시료에서는 평균을 1.6을 나타내었지만 그 이하의 농도에서는 일관성을 나타내지는 않았다.
2. 글루코오스와 글루탐산을 사용하여 이론적 산소요구량 농도로 8.8, 17.6, 44.0, 66.0, 88.0, 176.0 mg/L로 조제한 인공시료에 대하여 COD 망간법과 크롬법으로 비교분석한 결과, 상관계수가 0.9982로 매우 좋은 정의 상관관계를 나타내었으며 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 2.4~2.7의 범위로 나타났으며 평균 2.5의 농도비를 나타내었다.
3. 사업장 최종방류수 130건에 대하여 COD 망간법과 크롬법으로 비교분석한 결과, 상관계수 0.9128을 나타내었으며 COD 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 0.8~16.0의 범위로 폭넓게 나타났다.
4. 세차, 식품, 병원, 섬유, 염색, 피혁 등 6개 업종의 최종방류수에 대한 COD 망간법과 크롬법을 비교분석한 결과 식품폐수가 0.8940의 상관계수를 나타내어 상관성이 가장 좋았으며 섬유폐수가 0.6522로 가장 낮은 상관성을 나타내었다. 망간법에 대한 크롬법의 농도비는 세차폐수의 경우는 0.8~8.3의 범위로 가장 폭넓게 나타났으며 염색, 피혁폐수의 경우 농도비가 각각 1.3~2.6, 1.1~2.0의 범위를 나타내어 망간법과의 비교에서 안정성을 나타내었다. 평균농도비는 피혁폐수의 경우가 1.5로 가장 낮게 나타났으며 병원, 섬유 폐수의 경우 2.2의 농도비를 나타내었다.
5. 농도별 망간법과의 상관성은 COD_{Cr} 50 mg/L이하, 51~100 mg/L, 101~200 mg/L, 200 mg/L이상의 분석결과에 대해 각각 0.6053, 0.1145, 0.1847, 0.8547의 상관계수를 나타내었다.
6. 사업장 폐수 원수와 최종방류수에 대한 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 상관성은 상관계수가 각각 0.7927, 0.9224를 나타내어 처리수에 대한 상관성이 높게 나타났으며 BOD와 COD_{Mn}의 상관계수가 0.5738, BOD와 COD_{Cr}의 상관계수가 0.8475로 나타나 BOD와 COD 크롬법의 상관성이 망간법의 상관성보다 좋음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 최규철 등 8, “수질오염공정시험방법 주해”, 3판, 동화기술, pp. 204~219, 2002
- 2) 황인경, “망간법과 크롬법에 관한 화학적 산소요구량의 비교 분석”, 석사학위논문, 성균관대학교, 1998
- 3) 김미경, “화학적 산소요구량시험법의 분석화학적평가”, 박사학위논문, 한양대학교, 1995
- 4) 임수근, “과망간산법, 중크롬산법 및 분광광도법에 의한 COD측정의 비교 분석”, 석사학위논문, 영남대학교, 2003
- 5) 김고운, “COD시험방법 비교분석 및 제안된 크롬법에 관한 연구”, 석사학위논문, 연세대학교, 1997
- 6) 박선구 등 3, “COD측정분석 방법에 관한 연구”, 대한위생학회지(1997)
- 7) 류덕희 등 12, “유기오염물질 지표전환에 관한 연구-COD_{Mn} 기준의 지표전환시 적정기준설정방안-”, 국립환경연구원보, Vol. 24, pp.297-306(2002)
- 8) “Chemistry for Environmental Engineering”, Sawyer and McCarty, Third edition, International Student Edition, 1975
- 9) “Standard Methods for examination of water and wastewater”, APHA. AWWA. WPCF., 18th, pp. 5-4~5-10, 1992