

7) 용존 산소(Dissolved Oxygen : DO)

1. 용존 산소 개요

- 대기중의 산소 : 약 21 %(V/V)
- 물 속에 녹아 있는 유리산소량, 분자상태의 산소(O_2)량
- 수질 평가에 있어 가장 중요한 지표
- 어·패류 생존 DO : 최소 5 mg/L 이상
- 악취 발생 DO : 2 mg/L 이하

DO 용해율 증가 요인

- ✓ 수온이 낮을수록
- ✓ 압력이 높을수록
- ✓ 염분농도가 낮을수록
- ✓ 흐름이 난류일수록
- ✓ 수중DO가 낮을수록

포화 DO농도

0 °C : 14.6 mg/L

20 °C : 9.07 mg/L

30 °C : 7.54 mg/L

35 °C : 7.00 mg/L

2. 용존 산소 활용

- 하천수질관리 기준으로 물고기와 수서 생물 성장에 필요한 산소를 유지
- 용존산소 측정은 BOD 시험의 기초이며, 하수와 산업폐수의 오염도를 평가하는데 사용
- 생물학적 산화 속도는 어떤 시스템 내에서 일정한 시간 간격에 대하여 용존 산소를 측정된 자료로부터 구할 수 있다.
- 용존 산소 농도 측정은 수처리시설에서 포기 속도를 조절하는 수단으로 이용되기도 함.
- 용존 산소는 오염물질이 유입된 자연수와 가정 및 산업폐수를 호기성 처리 하고자 할 때 호기성 상태를 지속시키는데 중요한 인자로 작용.

수질오염의 1차 지표

수질오염 현상

- 유기물에 의한 수질오염
- 냄새, 색깔 변화, 가스 방출
- 화학적, 생물학적 변화

수질오염 원인

- 수질 양호 : 호기성 미생물
- 수질 오염 : 혐기성 미생물 성장
- 용존산소 공급이 관건

자정작용의 지표

- 오염된 물의 수질을 회복하게 되는 작용
- 분해지대, 활발한 분해지대, 회복 및 정수지대
- 산소농도 변화로 판단 가능

8) 생물학적 산소요구량(BOD)

- 수중에 있는 생물학적 분해 가능한 유기물을 호기성 상태에서 미생물에 의하여 분해, 안정시키는데 소요되는 산소량
- 수중의 유기물량을 산소 소모량으로 직접 측정하는 방법



1. BOD 측정의 의의

- ✓ 수중에 존재하는 분해 가능한 유기물질의 간접적인 정량 지표
- ✓ 하수 및 폐수의 유기오염농도 측정
- ✓ 유기성 오염물질의 잠재적인 산소 소비능력 파악
- ✓ 미생물에 의한 폐수처리 가능성 확인

- ✓ 수중의 호기성 미생물이 유기물을 분해 할 때 필요한 산소량을 나타낸 것으로 물 속에 녹아 있는 용존 산소와는 다르며, 소비된 용존 산소량을 의미함
- ✓ BOD는 하천의 수질오염기준의 지표이며, BOD가 크면 수중에 분해 가능한 유기물질이 많이 포함되어 있어 수질이 악화 된 것을 의미
- ✓ BOD는 유기물질의 함량을 간접적으로 나타내는 지표(Indicator)인데, 시료내 유기물 종류는 대단히 많기 때문에 각각의 종류와 양을 분석 하기란 실제로 거의 불가능
- ✓ 유기물질이 분해되면서 수중의 산소를 소모하여 환경 및 생태계에 영향을 미치기 때문에 BOD는 얼마만큼의 DO를 소비할 수 있는가의 잠재적 평가
- ✓ 이론적으로 유기물질의 완전한 생물학적 산화를 위해서는 일정기간이 요구되지만, BOD 반응은 20일 내에 끝나는 것으로 가정하고 있음
- ✓ 그러나 20일이라는 기간의 단점으로 인하여, BOD 성분의 대부분이 5일 이내에서 나타나는 것이 경험적으로 밝혀졌으며, 결과적으로 실험은 5일 배양 기간을 원칙으로 발전되었음

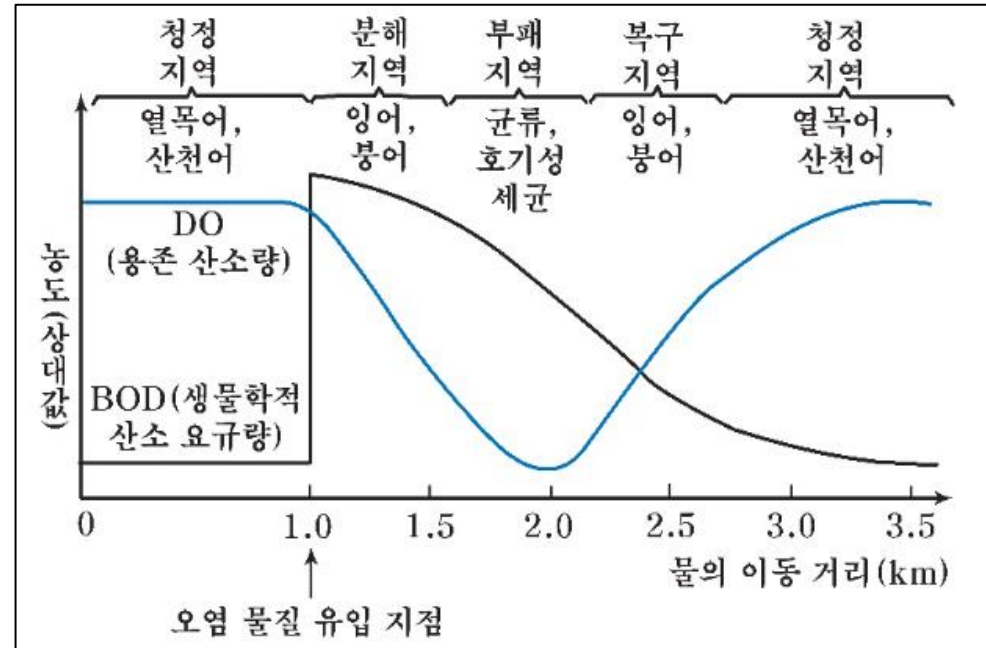
4. BOD 측정 목적

1) 수계 관리에서의 BOD측정

- ✓ 하천의 수질환경 기준, 방류수 허용기준 등의 수질 평가를 위한 유기물의 함량 파악하기 위함
- ✓ 상류와 하류간의 BOD 차이 측정을 통한 하천의 자정능력 파악
- ✓ 하천의 오염방지를 한 유기물 부하량 제어 및 적정 DO 유지도 목적이 됨

2) 정수 및 하·폐수 처리에 있어 BOD측정

- ✓ 원수의 수질관리에 필요하고
- ✓ 정수처리, 하수/폐수처리, 중수처리 등의 운영관리를 위한 기초 자료로 활용하는 목적
- ✓ 처리공정의 효율을 판단하는 수단으로 이용



하천의 자정작용 파악

<https://www.water.or.kr/encyclopedia/encyclopedia/>

5. BOD 활용 범위

- ✓ BOD 자료는 수질분야에 실제적으로 광범위하게 응용되고 있다. 이것은 안정화에 요구되는 산소로 하수와 산업폐수의 강도를 측정하는데 응용되는 주된 실험인 것이다.
- ✓ 또한 이것은 유입수체에 있어서 산화속도 또는 BOD 감소속도를 측정하는데 사용할 수 있는 생물학적으로 산화가 가능한 유기물질의 양의 척도를 제공하는데 응용되는 유일한 실험이다.
- ✓ 그러므로 BOD는 요구되는 용존산소의 수준을 유지하기 위해 유기물 부하를 제한해야 하는 수역에서 하천오염제어에 사용되는 주요 기준이다.
- ✓ BOD는 하천의 자정능력을 측정하는데 이용되며, 행정당국이 이러한 수역으로 방출되는 유출수 수질의 검사수단으로 사용하고 있음

BOD의 환경적 중요성 및 적용분야

- 하수나 폐수의 오염 강도(농도) 표시
- 수질환경기준(하천, 해양)
- 방류수 기준 : 배출허용기준, 방류수 허용기준
- 기초시설(각종처리장)의 설계인자 :
처리방법선택, 처리장규모, 처리시설의 효율평가
- 경제적 기준 :

처리시설의
운영경비

하수도세

부과금산정

[file:///C:/Users/USER/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/BNR15T12/수질시험법-8장\(BOD\).pdf](file:///C:/Users/USER/AppData/Local/Microsoft/Windows/INetCache/IE/BNR15T12/수질시험법-8장(BOD).pdf)

9) 화학적 산소요구량(COD)

- 수중에 있는 유기물 및 환원성 물질을 산화제에 의하여 분해,안정시키는 데 소요되는 산소량
- 산화제의 소비와 대응하는 산소량을 mg/L로 표시
- BOD 실험은 5일 소요, COD는 약 2-3 시간 소요



- ❖ 산화제 KMnO_4 : 생활하수 기준 약 60% 분해 $\rightarrow \text{COD}_{\text{Mn}}$
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: 생활하수 80 - 100% 분해 $\rightarrow \text{COD}_{\text{Cr}}$

■ 실험약품

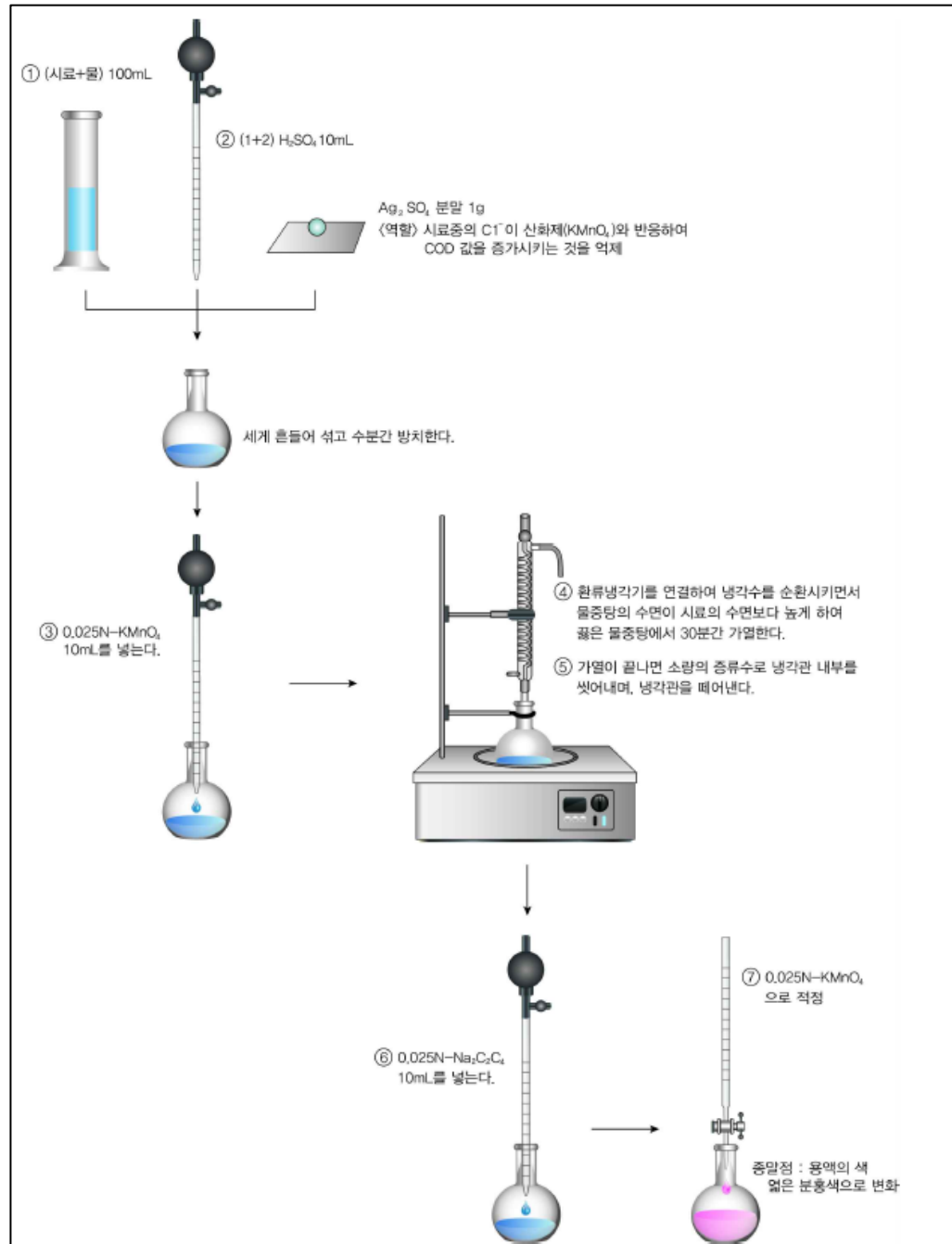
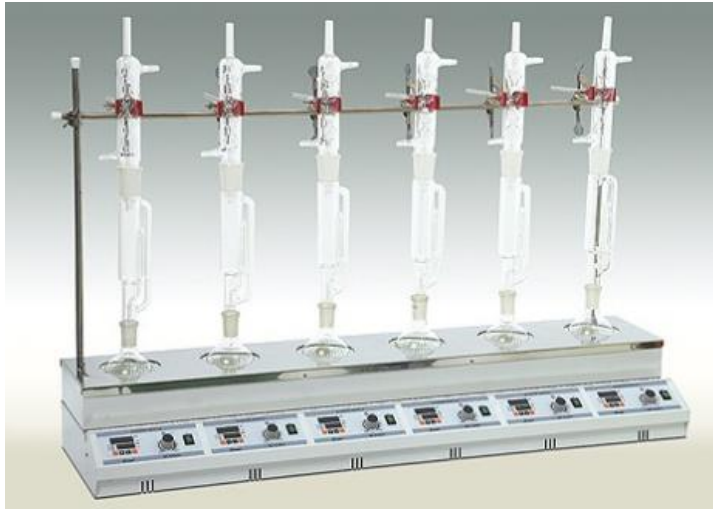
- HgSO_4 : Cl^- 이온 제거
- H_2SO_4 , Ag_2SO_4 : 촉매 기능
- KMnO_4 에 의한 COD : Cl^- 이온 2g/L 이하인 경우 산성법

Cl^- 이온 2g/L 이상인 경우 알칼리성(해수 $\text{Cl}^- = 19\text{g/L}$)

1. COD 개요

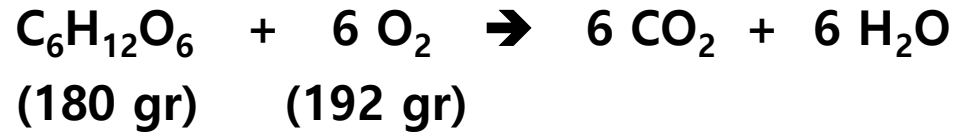
- ✓ 가정하수 및 산업폐수의 오염강도를 측정 수단인 COD는 화학적 산화제에 의하여 유기물질을 이산화탄소와 물로 산화시키는데 요구되는 산소의 양을 측정하는 것이다.
- ✓ COD 측정 중 유기물질은 생물학적 작용과 관계없이 이산화탄소와 물로 전환된다. 그 결과, COD값이 BOD값보다 크며, 생물학적 분해가 어려운 유기물질이 다량 존재할 때는 COD값이 훨씬 더 크게 나타남.
- ✓ COD 분석에서 중요한 한계점이 있다. 생물화학적으로 분해 가능한 유기물질과 분해 불가능한 유기물질을 구별할 수가 없다는 것이다. 또한 COD 실험은 생물학적 활성물질이 자연에 존재하는 상태에서는 안정화되는 속도를 알 수 없다는 것임
- ✓ COD는 BOD의 측정에 5일이 소요되는데 비하면, 측정시간이 짧다는 장점이 있어, COD 실험은 분석해야할 시료가 많은 경우에 BOD 실험의 대용으로 이용된다.
- ✓ 또한, COD 자료는 충분한 경험을 통하여 신뢰성이 있는 상관 인자를 설정해 둔다면, BOD값으로 환산할 수가 있다.

2. CODmn 실험과정



3. 이론 COD 계산

➤ Glucose(글루코스)



Ex) Glucose 1 gr을 1L H₂O에 용해시킬 경우 수용액의 이론 COD는 ?

$$\text{Sol)} \quad 180 \text{ gr} : 192 \text{ gr} = 1 \text{ gr} : x$$

$$x = 192/180 = 1.067 \text{ gr}$$

따라서 1 L H₂O에 용해하였으므로 이론 COD = 1,067 mg/L

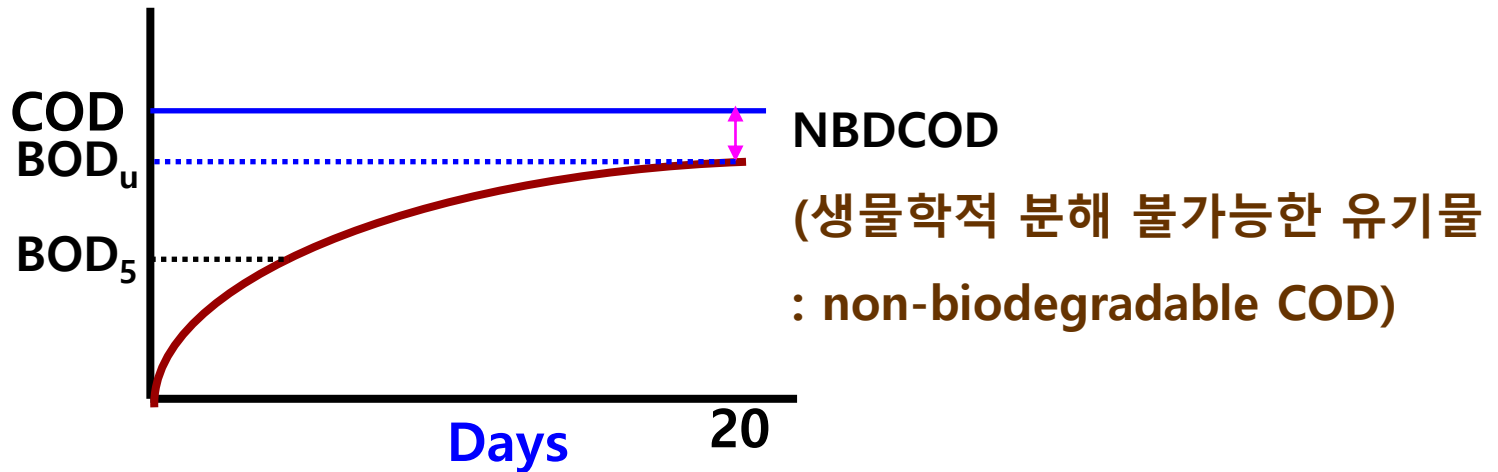
□ 총 유기탄소(TOC)

$$\begin{aligned} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \text{의 TOC 함량} &= \text{탄소분자량(C}_6\text{)}/\text{총분자량(C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\text{)} \\ &= 72/180 \end{aligned}$$

Ex) Glucose 1 gr을 1L H₂O에 용해시킬 경우 수용액의 이론 TOC는 ?

$$\text{Sol)} \quad 1 \text{ gr} * (72/180) = 0.4 \text{ gr/L} = 400 \text{ mg/L}$$

4. BOD와 COD의 관계



(1) $COD = BOD_u$

(2) $COD > BOD_u$

(3) $COD < BOD_u$

(1) 모두 생물학적 분해 가능한 유기물(BDCOD)

(2) 생물학적 분해 불가능한 유기물 포함(NBDCOD)

(3) 비정상, 질산화, COD 방해물질, 실험오차

$$COD = BDCOD + NBDCOD$$

$$BDCOD = BOD_u = K \cdot BOD_5$$

$$NBDCOD = COD - BOD_u$$

10) 총유기탄소(TOC ; Total Organic Carbon)

1. TOC 개요

- 1) 수중의 유기탄소의 총량으로 생물이 만들어낸 물질로서 탄소(C)가 중심이 되는 화합물
- 2) 국내 유기물 오염지표로 BOD 및 COD를 활용하였으나, 산화력 부족으로 난분해성 유기물에 대한 정확한 측정이 불가능하여 산화력이 높은 TOC로 전환 중임
- 3) 하천과 호소의 생활환경 기준은 2013년 1월 TOC가 도입
- 4) 하·폐수 방류수질 기준은 2021년 TOC 도입
- 5) 2019년 10월 물환경보전법(폐수), 하수도법(하수) 방류수 수질기준 변경

❖ 공공 하·폐수처리시설 방류수질 기준 TOC 변경(안) (2021.1.1. 적용)

구분	I 지역	II지역	III지역	IV지역
현 COD 기준(mg/L)	20	20	40	40
변경 TOC 기준(mg/L)	15	15	25	25

❖ 폐수배출시설 배출허용기준 TOC 변경(안) (2022.1.1. 적용)

구분	2,000톤/일 이상 사업장				2,000톤/일 미만 사업장			
	청정	가	나	특레	청정	가	나	특레
현 COD 기준 (mg/L)	40	70	90	40	50	90	130	40
변경 TOC 기준 (mg/L)	25	40	50	25	30	50	75	25

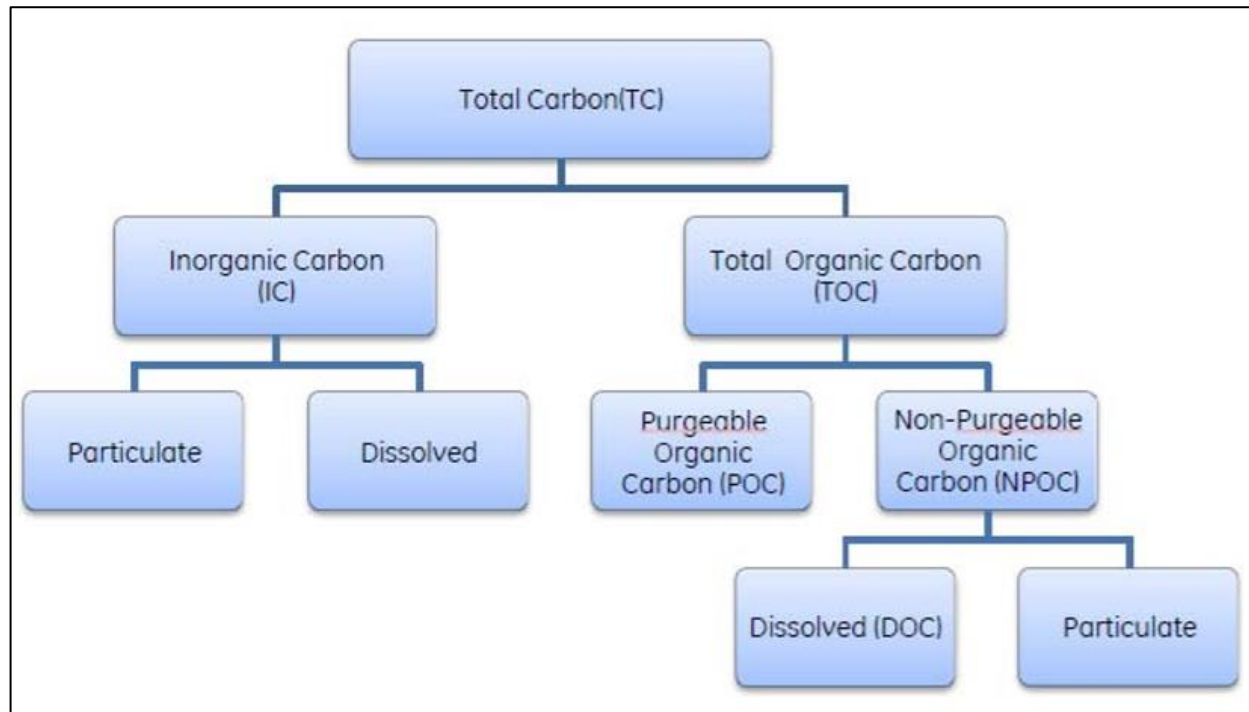
❖ TOC 방류수 수질기준 및 배출허용기준 도입 및 기준 측정 방안

구분		'20년	'21	'22	'23	'24년
공공 하·폐수처리시설	기준	COD	TOC	TOC	TOC	TOC
	측정	TMS	수분석	수분석	수분석	TMS
폐수배출시설 (1-5종 사업장)	기준	TOC	COD	TOC	TOC	TOC
	측정	TMS	TMS	수분석	수분석	TMS

- ✓ 수질 TMS TOC 측정기기 '23년 6월까지 설치 후 '24년 시행(측정값 활용)
- ✓ 신규 설치 필요한 시설의 TMS 측정기기는 COD가 아닌 TOC 측정기기 설치
- ✓ 수분석 방식은 TMS COD 농도가 높다고 판단될 경우, 시료 채취 후 지방유역환경청 수분석 실시

2. 수중의 탄소 존재 형태

- ✓ 현재는 유기물을 이루고 있는 유기탄소를 직접적으로 측정할 수 있는 방법은 없기 때문에 모든 TOC 분석기는 분석기가 검출할 수 있는 형태로 유기탄소를 산화시키는 과정을 거치게 됨
- ✓ 유기탄소가 산화되면, 무기탄소가 되고 분석기는 무기탄소를 정량적으로 검출할 수 있음
- ✓ TOC 분석기의 방식에 따라 어떤 TOC 분석기는 이산화탄소를 측정하기도 하고, 어떤 TOC 분석기는 무기탄소 이온(탄산이온, 탄산수소 이온 등)을 측정하기도 함



3. TOC 측정방법

습식산화법

수질오염공정시험기준
표준분석법

- 초임계(375 °C, 3200 psi) 산화- 과황산 열산화법
 - 산화력이 높아 난분해성 시료 측정 가능
 - 부유물 입자 800um 이하 함유시료 분석가능

➤ UV/Persulfate 산화- 과황산 UV 산화법

- 구조가 간단하고 유지관리 편의성
- 산화력이 낮아 난분해성 시료 측정 불가능

연소산화법

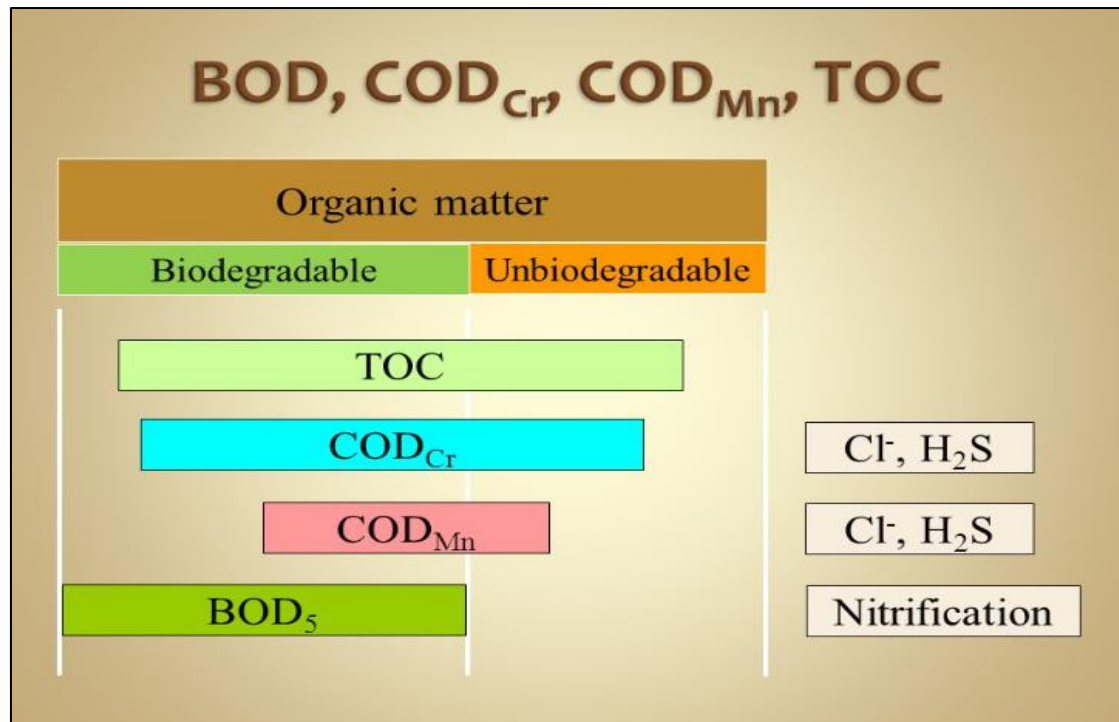
수질오염공정시험기준
표준분석법

- 고온연소(550°C 이상) 산화 – 고온연소 산화법
 - 산화력이 높아 난분해성 시료 분석 가능
 - 구조가 복잡함

4. TOC 분석의 고찰

- 1) TOC, COD, BOD는 모두 유기물에 의한 수질오염을 판단할 수 있는 항목들이지만, 분석 시료에 따라 실험조건 및 산화율이 달라, 각 나라마다 적용항목 및 기준을 달리하고 있음
- 2) TOC, COD는 물리 화학적 측정방법이며, BOD는 생물화학적 측정방법이기 때문에, 대부분의 나라에서는 수질기준 적용시 BOD를 기본으로 하고 TOC, COD중 한 항목을 동시에 적용하여 상호 보완적인 체제를 이루고 있음
- 3) 현재 우리나라는 BOD_5 와 COD_{Mn} 을 적용하고 있는데, 이 두 항목은 대략적으로 탄소계 유기물의 약 60~80 %정도를 산화하는데 필요한 산소요구량임.
- 4) 반면, TOC는 유기탄소성의 탄소를 측정하므로 약 95 % 이상의 산화에 필요한 산소요구량을 측정할 수 있어, BOD_5 및 COD_{Mn} 값에 준하여 설정된 현행 수질기준에 적용하여 평가할 수는 없음

- 5) 또한 실제로 자연수계 내부에서 일어나는 이화학적, 생물학적 변화는 수계환경이나 수중에 존재하는 오염물질의 종류 및 형태 등에 따라 특징적으로 적용될 수 있으므로 어느 것이 가장 우수한 방법이라 말할 수도 없으며,
- 6) 이들 적용항목은 각 나라의 제도, 경제, 기술수준 등과 상호조화를 이룰 수 있도록 선택하는 것이 일반 추세임



유기물질내 TOC, COD, BOD 분포

- 7) TOC는 기존의 BOD와 COD를 보완하고 대체하기 위하여 적용할 경우, COD/TOC의 비는 산소에 대한 탄소의 몰비인($32/12$) 2.66에 접근하게 되나, 여러 유기화합물의 화학적 산성화의 차이로 COD/TOC의 비는 넓은 범위에서 변동하게 됨
- 8) 도시하수 유입수의 경우 COD/TOC의 비는 3.1-4.6정도의 범위이고, BOD/TOC의 비는 1.2-1.6범위이다.
- 9) TOC는 이미 많은 산업분야 및 정수공정에서 장비효율성과 품질을 감시하기 위해 사용되고 있음
- 10) 일반적으로 유기물은 비이온성이므로, 표준적인 전도도 측정법으로 검출되지 않음
- 11) 예를 들어 초순수 물 시스템에서 고저항성(저전도도)측정법을 사용할 경우, 전도도로 TOC 물질의 검출이 안될 수 있어, 처음부터 TOC실험으로 측정하기도 함