

COD 측정분석 방법에 관한 연구

박선구 · 신찬기 · 류재근

국립환경연구원 수질연구부

A Study on the Comparison and Analysis of COD Results and Experimental Methods

Sun-Ku Park · Chan-Ki Shin · Jae-Keun Ryu

Department of Water Quality Research, National Institute of Environmental Research

Abstract

The Chemical Oxygen Demand(COD) by potassium permanganate and potassium dichromate is used as a measure of the organic matter content of a sample. Newly proposed $K_2Cr_2O_7$ analysis method to be list at Korean Official Method was made from analysis and comparison of the experimental process on Japanese Industrial Standard(JIS), American Open Reflux and Closed Reflux Methods. New $K_2Cr_2O_7$ method had better the qualitative and reproducible COD results than another methods as a result of the tested four times repeatedly by using Lakes water and Plant wastewater.

The COD data ratio by $KMnO_4$ and $K_2Cr_2O_7$ methods was 2~3, 3, 2~17 and 3~4 times respectively when its data had compared with the lakes water and treated water of domestic and experimental wastewater, and raw wastewater which is generated at the manufacturing process of 6 steps and treated wastewater of chemistry source. Its ratio indicated to 2-4 and 2-3 times respectively on raw wastewater and plant wastewater of Chemistry, rubber and plastic, fiber, metal molding source.

Oxidation ratio of benzene and ethyl benzene by $KMnO_4$ method was nearly zero, but the oxidation ratio by $K_2Cr_2O_7$ method was 50%, 70% respectively. Also, Oxidation ratio of phenol by $KMnO_4$ and $K_2Cr_2O_7$ methods was 80%, 100% respectively, and trichloroethylene and tetrachloroethylene were not nearly oxidized by $KMnO_4$ and $K_2Cr_2O_7$ methods. As the above contents, oxidation ratio and COD results by $KMnO_4$ and $K_2Cr_2O_7$ were different from various compounds and samples respectively.

I. 서론

우리나라 OECD 가입 및 WTO 체제등으로 환경을 무의과 연계시키려는 국제적 움직임과 산업의 고도화에 따른 다양한 형태의 각종환경오염이 발생하여 자연생태계의 파괴는 물론 인간 생명까지 크게 위협을 받는데 환경오염의 심각성이 날로 크게 대두되고 있어 이를 환경오염물질 중 수질오염물질을 적절히 관리하고 규제하기 위한 필요

성에 따라 환경선진국과 같은 수질기준 및 시험방법이 필요하며 최근에는 쓰레기 매립지 침출수와 관련하여 우리나라의 COD 시험방법 전환과 이에 따른 새로운 수질환경기준 설정등의 검토가 절실히 요구되고 있다¹⁾.

화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)²⁾은 생화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand,

BOD)과 함께 수중의 유기물 농도를 간접적으로 측정하는데 일반적인 오염 지표항목으로서 BOD 보다 측정기간이 빠르고 간단하여 세계적으로 널리 이용되고 있으며, 또한 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)와도 실험적으로 매우 중요한 관련성이 있으며^{3, 4)} 시료의 종류, 산화제의 종류 및 농도, 가열시간 및 온도에 따라서도 다르다⁵⁾.

COD 측정방법으로는 크게 Mn법(과망간산칼륨) 및 Cr법(중크롬산칼륨)에 의한 두방법이 있는데 Mn법에 의한 COD는 1849년 Forchamer⁶⁾에 의해 처음으로 사용되었으며 1946년 미국 Standard Methods(SM)²⁾에 제안되었으며 그 후 1965년 미국 Standard Method⁶⁾에 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법이 도입되었다. 이 절차는 최신판⁷⁾ SM의 5220 B로 이어져 내려오고 있다. 우리나라는 1970년대 후반에 COD 농도를 Cr법으로 사용된적이 있었으나 그후 80년초 우리나라 환경관련법이 일본의 제도를 모방하여 제정하다보니 현재 일본에서 사용되고 있는 망간법을 우리나라가 공정시험방법⁸⁾에 채택하여 지금까지 시행되고 있다. 수질오염공정시험방법은 사회적법적 구속력을 갖고 있기 때문에 새로운 수질항목을 공정시험방법에 채택하기 위해서는 그 방법 및 세부절차등의 적합성이 확인되어야 하며 실험적 검증을 통한 과학적 근거가 뒷받침 되어야 한다^{9, 10)}. 본 연구에서는 세계화에 따른 학술적 교류 및 국제적 적용에 맞추기 위해 환경선진국과 같은 시험방법 및 기준의 필요성에 따라 각국의 COD 수질기준 및 시험방법을 비교분석하고 대표 수계별 호소수, 하천수, 공장폐수등으로부터 망간법과 크롬법들에 의한 시험방법 및 측정치를 비교 분석하여 현행 수질오염공정시험방법에 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법을 신규로 추가하기 위한 제정(안)을 마련하고 두 측정치의 상관관계와 산화율을 비교하는등 Mn법에서 Cr법으로 COD 측정방법 및 기준 전환에 대한 전반적인 검토를 하여 현행 우리나라 지역환경 특성에 맞는 COD 수질환경기준을 설정하고 정책활용 자료를 제시하기 위하여 연구를 수행하였다.

II 재료 및 방법

1. 시약 및 기구

실험에 사용된 모든 시약은 특급시약을 사용하였고, 증류수는 1차적으로 증류된 것을 다시 탈이온화시킨 17.8M Ω -cm 이상의 3차 초순수 증류수를 사용하였으며 모든 초차 및 기구는 3차 증류수로 씻어준 후 건조하여 사용하였다.

1.1 COD_{Mn}법

시약으로는 (1-2) 황산(Sulfuric acid, H₂SO₄), 황산은(Silver Sulfate, Ag₂SO₄), 0.025N 과망간산칼륨(Potassium Permanganate, KMnO₄), 0.025N 수산나트륨(Sodium Oxalate, Na₂C₂O₄)이 사용되었고, 시료를 분해 및 산화시키기 위해 250ml 둥근플라스크, 300mm의 환류냉각기, 6개가 연결된 수욕조, 용량 피펫, Gilson pipetman P100의 마이크로 피펫이 사용되었다⁸⁾.

1.2 COD_{Cr}법-열린환류법

황산수은(Mercuric Sulfate, HgSO₄), 황산(Sulfuric acid, H₂SO₄), 황산은(Silver Sulfate, Ag₂SO₄), 0.025N 중크롬산칼륨(Potassium Dichromate, K₂Cr₂O₇), 황산세일철암모늄(Ferrous Ammonium Sulfate, FeSO₄(NH₄)₂SO₄·7H₂O), 페로인 지시약이 사용되었으며 사용된 기구는 6개를 연결시켜 특수 고안하여 제작된 로타멘틀(멘틀과 교반기를 합한 형태)을 제외하고는 망간법과 동일하다.

1.3 COD_{Cr}법- 닫힌환류법

기구로서 16×100mm, 20×150mm, 25×150mm의 Borosilicate 분해관과 테프론 마개, 자동 피펫, Witeg Titrex 2000의 마이크로 뷰렛, Sanyo사의 고압증기멸균기를 150±2°C에서 사용하는 것을 제외하고 모든 시약과 초차 및 기구는 열린환류법과 동일하다.

2. 실험방법

문헌 및 자료조사를 통해 각국의 COD 수질기준 및 시험방법을 조사하였고 우리나라 한강, 낙동강, 영산강 수계의 주요 호소 및 하천에 대한 현장조사를 통한 강우량 증가전후의 채취된 시료, 생활하수 및 실험폐액에 대한 폐수처리장 방류수, 주생산원료, 생산공정, 폐수배출량등을 고려하여 선정된 4개 업종인 산업용화학(1개 업소), 고무 및 플라스틱(2개 업소), 조립금속(1개 업소), 섬유제조업(1개 업소)의 원폐수 및 방류수를 망간법, 크롬법[일본 JIS법, 미국 열린환류법 및 닫힌환류법, 새로이 제정된(안)]에 따라 측정분석하였으며 음용수 및 수질환경기준 항목의 유기화합물질인 벤젠, 에틸벤젠, 페놀, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌을 이용하여 두 방법에 의한 산화율을 비교분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 외국의 COD 수질환경기준 비교 분석

우리나라, 일본의 수질환경기준은 하천과 호소 모두 생활환경에 관한 항목 및 사람의 건강보호 항목으로 구분하여 정하고 있으며 이화학적 지표에 의해 이용목적에

Table 2. the comparison of COD Analysis Method by Potassium Dichromate

Methods	Newly Proposed Method		Japane s	American Standard methods					American EAP methods					
	High Conc.	Low Conc.		Low Conc.	Open Reflux		Closed reflux(Titrimetric)			Method(titrimetric)			method(Colorimetric)	
					High Conc.	Low Conc.	16×100 mm(15)	20×150 mm(36)	25×150 mm(55)	method 410.1	method 410.2	method 410.3	410.4 Automated	410.4 Manual
Samples and reagents														
Samples(ml)	20	20	20	50.0	50.0	2.5	5.0	10.0	50.0	50.0	50.0	2.5	10	
Mercuric Sulfate(g)	0.4	0.4	0.4	1	1	-	-	-	1.0	1.0	HgSO ₄ 10 mg/Cl 1mg	-	-	
Sulfuric acid(ml)	-	-	-	-	-	-	-	-	20ml	5.0ml	5ml	-	-	
Pd Solution Conc.	0.25N	0.025N	0.00417M (0.250N)	0.0417M (0.250N)	0.0417M (0.025N)	0.0167M (0.100N)	0.0167M (0.100N)	0.0167M (0.100N)	0.250N (0.0417M)	0.025N (0.0417M)	0.25N (0.0417M)	0.208N (0.034M)	0.208N (0.0347M)	
Pd Solution(ml)	10	10	10	25.0	25.0	6.0	3.0	6.0	25.0	25.0	25.0	1.5	6	
Sulfuric Acid Reagent (Ag ₂ SO ₄ g/H ₂ SO ₄ kg)	11/1 L	11/1L	11/1L	5.5/1	5.5/1	5.5/1	5.5/1	5.5/1	23.5/4.09	23.5/4.09	23.5/4.09	22/4.09	22/4.09	
sulfuric Acid Reagent (ml)	30	30	30	75	75	3.5	7.0	14.0	70	70	70	3.5	14	
Reflux Time(h)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
final Dilute Volume(ml)	100	100	140	300	300	7.5	15.0	30.0	300	300	350	7.5	30	
Ferriin Indicator(drops)	2~3	2~3	2~3	2~3	2~3	1~2	1~2	1~2	8~10	8~10	10	-	-	
FAS Titrant Conc.	0.25N	0.025N	0.025M	0.25M	0.025 M	0.10M	0.10M	0.10M	0.25N	0.025N	0.25N	-	-	
scope and Application	>50 mg/l	<50 mg/l		(COD>50mg/l) Various Wastes	(COD 5~50 mg/l)	(COD> 50mg/l)	(COD> 50mg/l)	(COD> 50mg/l)	>50mg/l	COD 5~50 mg/l	>50mg/l COD>2000 mg/l	COD 3~900 mg/l	COD 20~900mg/l Surface waters, domestic and Industrial waste	

* PD (Potassium Dichromate)
 * FAS (Ferrous Ammonium Sulfate)

2. 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법 비교 분석

2.1 일본 JIS(Japanes Industrial Standard)법과 미국 열린환류법(Open Reflux Method) 비교

시료량과 황산수는, 중크롬산칼륨 용액, 황산시약등 첨가되는 시약량은 미국의 열린환류법이 일본의 JIS법¹⁴⁾ 보다 2.5배 많아 실험후 많은량의 폐액이 발생하여 이를 처리할 수 있는 별도의 시설을 추가해야하는 문제점이 있었으나 황산수온을 낮은 시료에 황산시약을 찬수욕조에서 천천히 첨가하는 단계, 황산수온, 황산시약 및 중크롬산칼륨 용액이 함께 들어있는 시료에 황산시약첨가시 냉각수가 흐르는 냉각관 끝을 통해 천천히 부가하는 단계는 휘발성 유기물질 손실을 줄일수 있어 유기물의 보

다 정확한 농도를 측정할 수 있다는 장점이 있었으며 그 구체적인 내용은 Table 2 에 나타내었다.

2.2 일본 JIS법, 미국 열린환류법과 닫힌환류법(Closed Reflux Method) 비교

닫힌환류법은 일본 JIS법 및 열린환류법과는 달리 3가 지 다른 시료 용기인 분해관을 고압증기멸균기에 넣어 분해한 후 측정하는 방법으로 시료 및 첨가되는 시약량이 적어 실험후 발생하는 폐액량이 적었고, 시험과정이 다소 간편하고 한꺼번에 많은량의 시료를 분석할 수 있다는 장점은 있었으나 Table 2 측정결과에 대한 오차율은 상대적으로 크게 나타났다.

2.3 현행 수질오염공정시험방법에 신규 추가 제정(안)

Table 3. The Comparison of COD Mn and Cr Methods

Division	Mn Method	Cr Method
Oxidation Force	low	high
Oxidizer	KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇
The Time Required	1h	4h
Mercuric Sulfate	no	yes
Used Reagents	less	more
Complication on the Experimental Process	less	more
Hazardous Substance in the Wastewater	no	Cr, Hg
The Expense Required	less	more

시료와 부가되는 시약량은 일본 JIS법을 따라 실험후 폐액발생량이 적도록 하였고, 황산시약을 첨가할 때 찬수 욕조 및 냉각수가 흐른 냉각관 끝을 통해 부가하여 휘발성 유기물질 손실을 방지하여 유기물의 보다 정확한 농도측정을 할 수 있는 단계등 실험과정은 미국의 열린환류법을 기초로 신규제정(안)을 작성하였다¹⁵⁾.

2.4 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법의 비교

1993년 일본의 吉永鐵太郎¹⁶⁾은 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법을 비교하여 보고하고 있으며 본 연구에서는 두 방법에 의한 측정결과를 토대로 첨가되는 시약 및 산화력등 시험과정상의 장단점을 비교

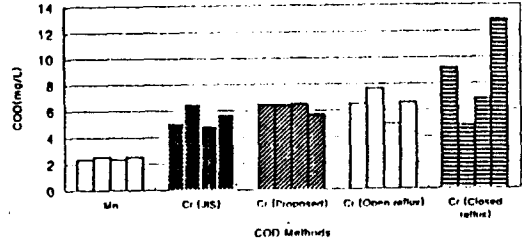


Fig. 1. The comparison of COD Mn and Cr Results of Lakes(HL) Water by using Mn and Cr Methods

하여 Table 3 에 구체적으로 나타내었다.

이상의 과망간산칼륨 및 중크롬산칼륨에 의한 COD 시험방법들에 대해 실제시료를 이용하여 장단점등을 연구하였다.

3. 망간법 및 크롬법에 의한 COD 측정결과 비교분석

호소수, 하천수, 실험폐액 및 생활하수의 처리방류수, 4개 업종 5개 업소의 원폐수 및 방류수를 이용하여 망간법과 크롬법 측정치를 비교하였고 그 구체적인 결과는 아래와 같이 나타내었다.

3.1 호소수 및 하천수의 망간법과 크롬법에 의한 COD 측정결과 비교

호소수를 이용하여 망간법과 크롬법에 대해 4회 반복 실험하여 얻은 측정결과를 비교해 볼 때 유기물의 함량

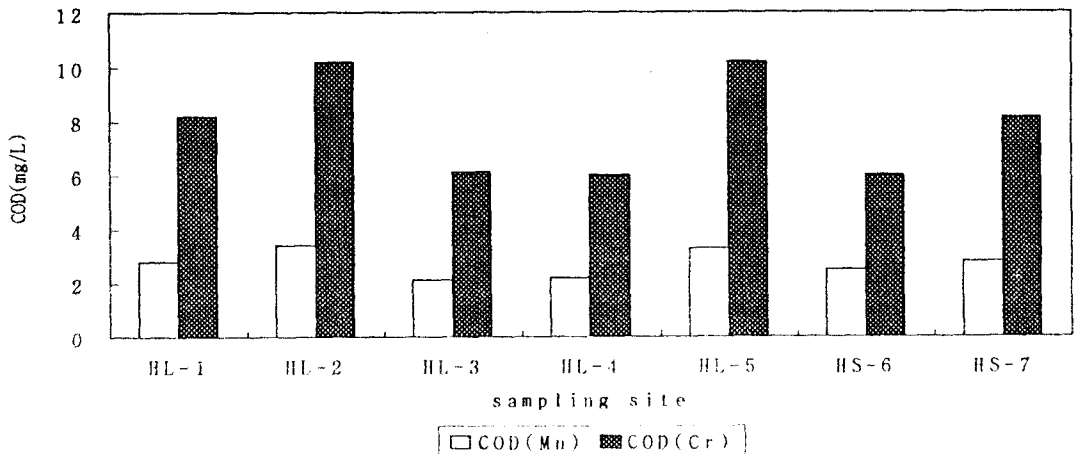


Fig. 2. The comparison of COD Mn and Cr Results in the Hangang River

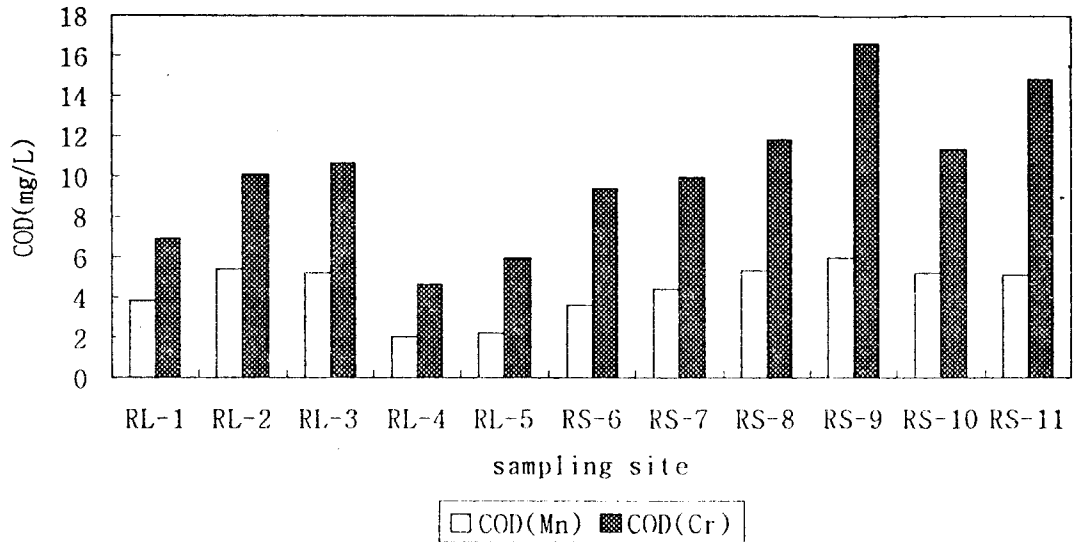


Fig. 3. The comparison of COD Mn and Cr Results in the Rackdong River

이 적게 함유된 호소 시료의 경우 방간법이 크롬법보다 재현성이 더 좋은 결과를 나타냈으며 이것은 크롬법 실험과정에서 황산제일철암모늄 용액의 적정량이 유기물의 작은 농도에 매우 민감하게 작용되는 원인으로 판단되었다. 호소수로 4회 반복 측정된 데이터로부터 크롬법에 의한 신규제정(안)이 일본 JIS법, 미국 열린환류법 및 닫힌 환류법보다 재현성이 더 우수한 결과를 얻었으며 미국 열린환류법과 비교시 측정값 차이는 약간 있었으나 시료와 시약량을 줄어 측정분석에 소요되는 경비를 절감하고

도 재현성있는 결과를 얻어 환경을 경제성과 연결시켜 환경경제 정책에 크게 기여하는 중요한 연구성적을 보여 주었다(Fig. 1).

한강수계의 강우량 증가후 유기물 함량이 다소 많은 8월 H 호수 및 그외 하천 6지점에 대한 방간법과 신규제정(안) 크롬법의 측정치 차이는 2~3배를 나타냈으며, 크롬법 측정치는 6~10mg/l로 나타났다(Fig. 2).

낙동강 수계의 R 호수(II 등급) 경우 강우량 증가전후(6월, RL-1, 7월 RL-3)의 두 측정치 차이는 각각 1.8배,

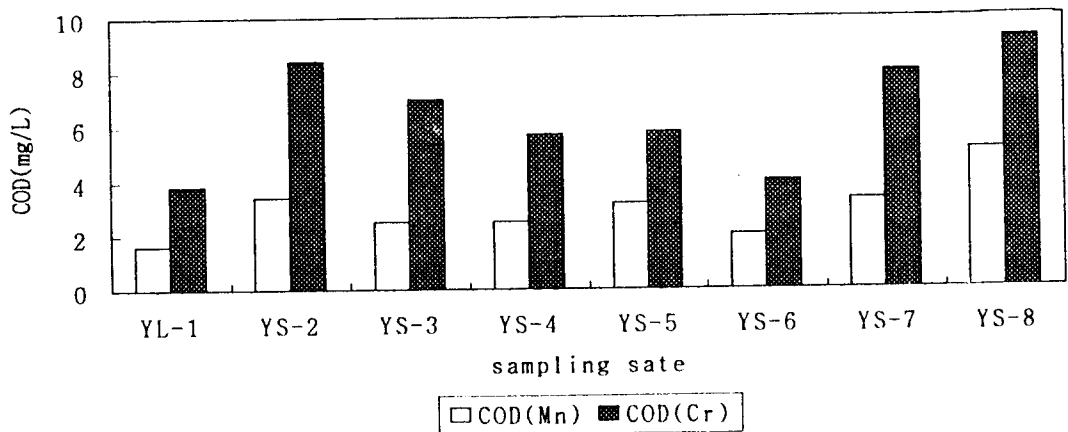


Fig. 4. The comparison of COD Mn and Cr Results in the Youngsan River

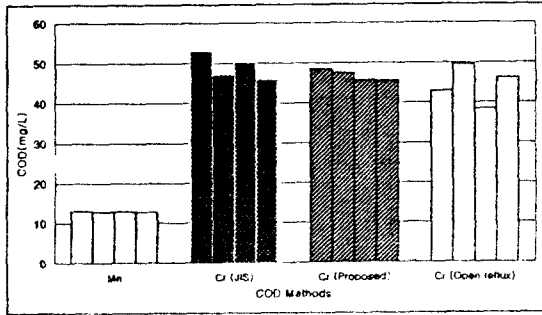


Fig. 5. The comparison of COD Results of Plant wastewater by using Mn and Cr Methods

2.0배를 나타내 유기물의 농도가 강우량 증가에 따라 증가함을 알 수 있었으며, 그외 다소 오염도가 있는 하천의 두 측정치 차이는 3배 정도를 나타냈다(Fig. 3).

영산강 수계의 Y 호수(Ⅱ-Ⅱ 등급) 및 그외의 하천 7지 점에 대해 강우량 증가후 8월에 두 방법에 의한 측정치 차이는 2~3배를 나타냈으며 Y 호수의 크롬 측정치는 4 mg/l 그외의 하천은 4~9mg/l을 나타내었다(Fig. 4).

망간법과 크롬법의 측정치 차이에 대한 연구결과는 망간법에서 크롬법으로 전환에 따른 새로운 수질기준 설정과 기존에 축적된 망간 데이터를 계속적으로 연계하여 활용하기위한 중요한 정책자료로 제시될 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 폐수처리장 방류수의 망간법과 크롬법에 의한 COD 측정결과 비교

생활하수 및 산업폐역을 처리하여 방류하는 이 시료의 경우 4회 반복 측정된 결과 호소수와 같이 망간법이 크롬법보다 재현성이 나 좋았으나 크롬법의 재현성 정도는 호소수보다 더 나았으며 이것은 호소수보다 더 높은 농도로 유기물을 함유하고 있는 원인으로 판단되었으며 신규제정(안) 크롬법은 일본 JIS법 및 미국 열린환류법보다 재현성이 다소 더 우수한 결과를 얻었다. 망간법과 크롬법 두 측정치 비율은 3~4배 이었으며 크롬법 측정치는 45~60mg/l을 나타내었다(Fig. 5).

3.3 화학제조업종의 세부공정별 폐수의 망간법과 크롬법에 의한 COD 측정결과 비교

우리나라의 화학제조업인 제약공업은 약 500여개가 있

Table 4. The Comparison of COD Mn and Cr Results for Raw and Plant Wastewater of the Manufacturing Process of Chemistry Source (unit : mg/l)

Code No. of Samples	Constituents in the Sample	Mn data	Cr data
EX-202	pyridine, methylene chloride, methane sulfonic acid, inorganic salt etc.	401	6,635
EX-303	methanol, methylene chloride, p-toluene sulfonic acid, inorganic salt etc.	21,242	63,191
EX-304	washed EX-303 reactant by water	3,607	15,798
RE-311	morpholine, N-methylmorpholine, methylene chloride, inorganic salt etc.	24,048	423,078
EX-363	lutidine, methanol, methylene chloride, inorganic salt etc.	144,288	303,318
EX-364	Washed EX-363 Reactant by water	60,120	98,579
EX-413	N,N-dimethyl formamide, methylene chloride, inorganic salt etc.	4,108	9,478
FT-502	phenyl acetic acid, inorganic salt etc.	7,816	19,231
RE-582	acetamide, methylene chloride, dimethyl sulfoxide, 2&3-amine, N,N-dimethyl acetamide, picoline, inorganic salt etc.	29,058	192,307
RE-201		661	7,204
E-1	Plant Wastewater	102	435
E-2	"	123	560
E-3	"	112	450
E-4	"	98	316

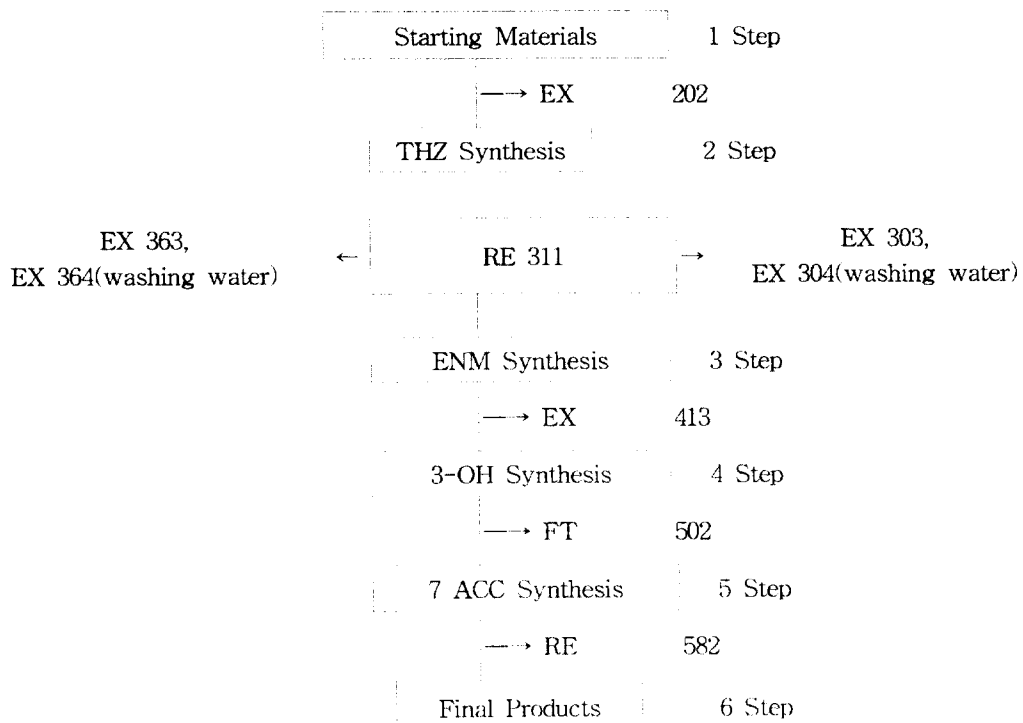


Fig 6. Process Diagram for Manufacturing Process of Chemistry Source

으며 국민보건을 위한 예방치료용 각종 의약품도 15,000여종이 생산되고 있으나 그 생산목적과 상반되는 환경오염물질등이 부산물로 배출되어 환경보건의 지해요인이 되고 있다. 또한 완결제품을 만들기 위해 생산과정별로 발생하는 폐수중에는 물에 잘 녹는 유기화학물질이 대부분이기 때문에 용매추출에 의한 방법으로는 이들을 완전히 제거하기가 어렵고 방지사선에 의한 폐수의 처리가 완전히 이루어지지 않아 극미량의 유기화학물질이라도 하천이나 호수 환경으로 유출되었을 때 환경오염을 크게 야기시킬 수 있다.

본 연구에서는 제약업종 한 업소를 선정하여 세부공정별 발생하는 폐수의 유기물 농도를 파악하고 그 방법에 의한 COD 측정치 및 산화정도를 예측하기 위해 세부공정별 발생하는 폐수 공정도를 Fig. 6에 나타내었고 공정별 각각의 폐수에 대해 학유된 화학적 성분을 조사하여 Table 4에 나타내었다.

방간법과 신규제정(안) 코뎀법에 대한 COD 측정치를 비교해 볼 때 세부공정별 발생하는 폐수에 따라 각각 달랐으며 두 측정치의 차이는 2~17배(Table 4 참조)를 나타냈으며, 특히 EX 202와 RE 311 폐수의 두 측정치 차

이는 16배 및 17배로 가장 컸는데 이것은 과망간산칼륨에 의한 산화율은 없고 증류수산칼륨에는 산화율¹⁷⁾이 약 2~3%인 pyridine 및 morpholine 등 N.O 고리형 화합물을 함유하고 있었기 때문이다. 또한 방류수에 대해 4회 측정 한 결과 두 측정치의 차이는 3~4배 정도를 나타냈으며 코뎀법에 의한 측정치는 320~560mg/l로 나타났다.

3.4 업종별 산업폐수의 방간법과 코뎀법에 의한 COD 측정결과 비교

산업용화학(G-1), 고무 및 플라스틱(A-1, C-1), 가죽 및 모피제조(I-1), 조립금속(J-1)등 4개 업종의 주생산원료, 생산공정과정, 폐수발생량등을 고려하여 선정된 5개 업소의 원폐수 및 방류수에 대해 방간법과 신규제정(안) 코뎀법으로 측정된 결과 업종별 각 배출원마다 측정치의 상이함을 나타냈으며 이것은 비록의 업종별로 폐수배출 허용기준을 달리 적용하는 것과 같은 경우를 보여주고 있었다. 원폐수 및 방류수에 대한 두 측정치의 차이는 각각 2~4배, 2~3배를 나타냈으며 원피처리, 가공 및 염색 등을 거의 자동차 처리, 셀리늄등을 제조하는 가죽 및 모피제조업의 경우 다른 업종과 달리 두 측정치에 대한 값이 매우 크게 차이났는데 이것은 폐수중에 유기 및 무기

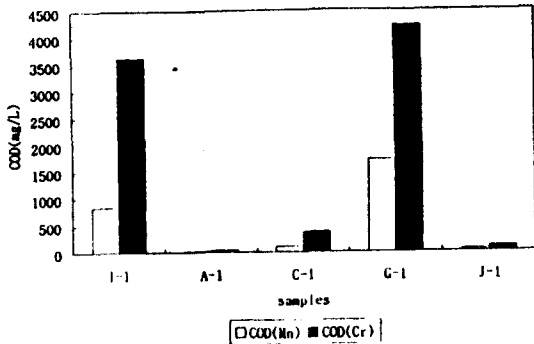


Fig. 7. The comparison of COD Mn and Cr Results of Raw wastewater on the industrial classification

물질을 가장 많이 함유하고 있기 때문이었다. 업종별 원폐수 및 방류수의 두 측정치에 대한 구체적인 데이터는 Fig. 7, 8에 각각 나타내었다.

3.5 유기화학물질의 산화율 비교

현행 음용수 및 수질환경기준 항목인 벤젠, 에틸벤젠, 페놀, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌에 대해 일정농도로 조제하여 두 방법에 의한 측정치를 비교해 볼 때 방향족 화합물인 벤젠(176mg/l) 및 에틸벤젠(174mg/l)의 경우 망간법에 의한 산화율은 거의 없었으며, 크롬법의 산화율은 각각 50%, 70%를 나타내 벤젠과 같은 방향족 화합물은 과망간산칼륨에의해서는 수중에 그 농도가 어느정도 함유되어 있는가를 측정할 수 없음을 보여 주고 있으며, 10mg/l, 60mg/l 농도의 페놀의 경우 망간법과 크롬법에 대한 두 측정치는 별 차이가 없었고 산화율도 각각 80%, 100%를 나타냈다. 트리클로로에틸렌(292

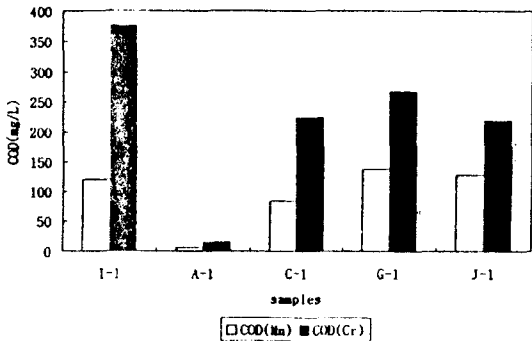


Fig. 8. The comparison of COD Mn and Cr Results of Plant wastewater on the industrial classification

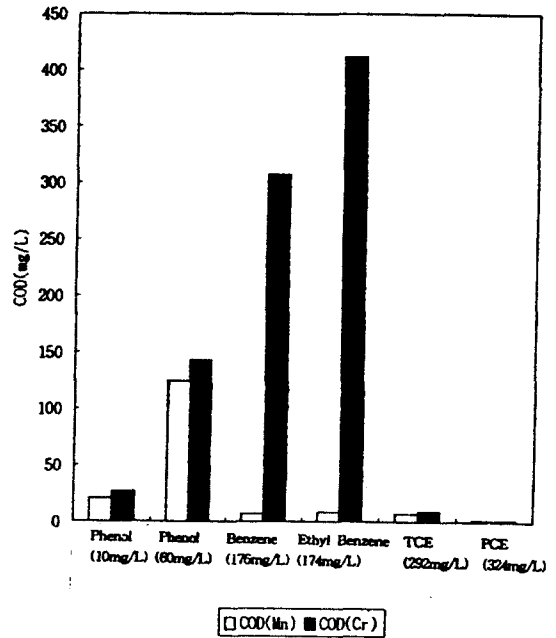


Fig. 9. The comparison of COD Mn and Cr Results of Organic compounds

mg/l), 테트라클로로에틸렌(324mg/l)은 망간법 및 신규 제정(안) 크롬법에 의해 산화되기가 어려운 화합물임을 알 수 있었으며 이처럼 다양하고 무수한 유기화합물의 종류에 따라 산화율이 크게 달랐으며 그 구체적인 데이터는 Fig. 9에 나타내었다.

이상의 본 연구에서처럼 망간법에서 크롬법으로 COD 측정방법의 전환에 따라 새로운 수질기준을 설정해야 하며 이를 우리나라의 중요한 정책자료로 활용하기 위해서는 앞으로 3-5년간 계속적인 COD 데이터 자료축적을 위한 조사연구를 해야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

현행 우리나라 COD 수질환경기준 및 배출허용기준은 1977년 환경보전법 제정당시 일본의 공해관련법을 근거로 망간법에 의해 지금까지 규제되어져 왔으나 최근 우리나라가 OECD등에 가입함에 따라 국제적 학술교류 및 적용에 맞추기 위해 환경선진국과 같은 시험방법 및 기준이 요구되고 있으며 또한 수중 유기물의 보다 정확한 농도 측정을 위해 현행 우리나라 수질오염공정시험방법에 과망간산칼륨에 의한 화학적산소요구량 측정방법을 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법으로 전환 및 그에

다른 기준도 전환할 필요성이 절실히 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이에 대한 조사연구를 수행하기 위해 먼저 각국의 COD 수질기준을 조사한 결과를 보면 우리나라, 일본 및 중국의 COD 시험방법 및 기준은 과망간산칼륨에 의해 규제하고 있는 반면, 미국, 독일 등 유럽 국가에서는 중크롬산칼륨에 의해 COD 시험방법 및 기준을 정하고 있었으며, 그리고 망간법과 크롬법 비교시 망간법은 크롬법에 비해 산화력이 적어 수중의 유기물 농도를 보다 정확하게 측정하는 것이 어려웠으나 실험후 폐액중의 특정유해물질인 크롬 및 수은이 발생하지 않았으며 시험소요시간이 적게 걸리는 장점이 있었다. 일본 JIS법, 미국의 표준방법(열린환류법, 닫힌환류법), 미국 EPA법의 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정방법을 검토하고 비교분석하여 장점을 고려한 신규 제정(안)을 작성하여 현행 수질오염공정시험방법에 제시하였으며 신규 제안된 크롬법의 우수성을 검증하기 위해 호소수 및 폐수 처리장 방류수를 이용하여 4회 반복 실험한 결과 재현성 등이 다른 시험방법들보다 다소 좋은 결과를 얻었다.

망간법 및 신규제정(안) 크롬법에 의해 한강(7지점), 낙동강(11지점), 영산강(8지점) 수계의 호소수 및 하천수 시료를 분석한 결과 두 측정치 차이는 2~3배를 나타냈으며, 폐수처리장 방류수의 경우 3~4배, 화학제조업종의 세부공정과정별 원폐수 2~17배, 4개 업종인 산업용화학, 고무 및 플라스틱, 가죽 및 모피제조, 조립금속의 5개업소의 원폐수 및 방류수는 2~4배, 2~3배를 각각 나타냈으며, 이처럼 유기물의 함유정도가 다른 시료성상에 따라 두 방법에 의한 측정치의 차이가 크게 상이함을 나타내었다. 벤젠 및 에틸벤젠은 망간법에 의한 산화율은 거의 없었으며 크롬법에는 각각 50%, 70%를 나타냈고, 페놀의 경우 두 방법에 의한 산화율은 각각 80%, 100%, 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌은 망간법 및 크롬법에 거의 산화율이 없음을 보여 주었다.

본 연구의 망간법에서 크롬법으로 전환 관련 조사연구는 지금까지 망간법에 의해 측정된 COD 데이터 연계방법 및 우리나라의 새로운 COD 수질기준 설정에 중요한 정책자료로 활용되어질 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- (a) 환경자료집, 국립환경연구원, 331-336, 1996. (b) 박용도 : 미국의 환경정책 및 환경기준, 대한무역진흥공사, 95-25, 9-13, 1995.
- W.A.Moore, F.J.Ludzack, and C.C.Ruchhoft : *Anal. Chem.*, 23(9), 1297-1300, 1951.
- W.J.Cooper, J.C.Young, R.A.Minear, W.H.Keith : "Water Analysis", Academic Press, New York, USA, Vol. 3, 41, 1984.
- Jr.Eckenfelder, W.W. : "Industrial water Pollution Control", McGraw-Hill, New York, USA, 2nd Ed., 13, 1989.
- M.Z. Czae and M.K. Kim, : *Analytical Science & Technology*, 8, 281-284, 1995.
- J.M.Foulds and J.V.Lunsford, : *Water & Sewage Works*, 115(March), 112-116, 1968.
- A.D.Eaton, L.S. Clesceri and A.E.Greenberg, : "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, Inc., Wasington, DC, USA, 19th Ed., 5-13~14, 1995.
- 수질오염공정시험방법, 환경부, 133-134, 1995.
- ACS Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry, *Anal. Chem.*, 52, 2242, 1980
- J.K. Taylor : *Anal. Chem.*, 55, 600A, 1983
- (a) 정용 : "수질환경기준 및 배출허용기준 적정화 연구", 환경저, 23-25, 1992, (b) 김철수 : "EC 환경기준", 대한무역진흥공사, 95-25, 267-277, 1992
- The Office of the Federal Register National Archives and Records Administration "Code of Federal Regulations", U.S. Government Printing Office, parts 400-699, 1993.
- "쓰레기 매립시 침출수 적정관리대책에 관한 공청회", 환경부, 11월 29일, 1996.
- "Japanes Industrial Standard 環境測定", Japanese Standards Association, K 0102, 906, 1993.
- 250ml 플라스크에 시료(주1, 현탁물질을 포함하는 경우에는 잘 흔들어 섞어 균일하게 한 다음 신속하게 분취한다) 적당량(주2, 2시간 동안 끓인 다음 최초에 넣은 0.025N-중크롬산칼륨 액의 약 1/2이 남도록 취한다)을 넣고 여기에 황산제이수는 약 0.4g(주3)을 넣은 다음, 물을 넣어 20ml로 하여 잘 흔들어 섞고 몇 개의 비등석을 넣은 다음 천천히 흔들어 주면서 황산은 용액 2ml를 천천히 넣고, 0.025N-중크롬산칼륨 액 10ml를 정확히 넣은 다음 플라스크에 냉각관을 연결시키고 냉각수를 흘린다. 열린 냉각관 끝으로 황산은용액 28ml를 천천히 흔들면서 넣은 다음 냉각관 끝을 작은 비이커로 덮고 열원에서 2시간 동안 가열한다. 방냉시키고 물 약 10ml로 냉각관을 씻은 다음 냉

각관을 떼어내고 전체 액량이 약 140ml가 되도록 물을 넣고 o-페난트로린제일철 용액 2~3방울 넣은 다음 0.025N-황산제일철암모늄 용액을 사용하여 액의 색이 청록색에서 적갈색으로 변할때까지 적정한다. 따로 물 20ml를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다. 그외의 실험과정은 미국 일련환류법과 동일하다(단, 계산식은 일본 JIS법과 동일함).

16. 吉永鐵太郎, 中村年秀, The Chemical Society of Japan, 3, 278-284, 1933
17. K. Verschueren, "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals", Van Nostrand Reinhold Company, 556-558, 1977.