

인천지역 폐수배출시설 TOC 배출특성에 관한 연구

유승혜*, 김오목, 나리, 박은영, 지수현, 정일진, 성지홍, 권문주
인천광역시보건환경연구원 산업폐수과

A Study on the Characteristics of TOC in Wastewater Discharge Facilities in Incheon

Seung-Hye Yu*, O-Mok Kim, Ri Na, Eun-Young Park, Soo-Hyun Ji, Il-Jin Jeong, Ji-Hong Seong

Division of Industrial Wastewater, Incheon Research Institute of Public Health and Environment

Abstract

Prior to the time when the organic pollutant management index was completely converted to Total Organic Carbon(TOC), this study conducted a research study on the characteristics of TOC targeting wastewater discharge facilities in Incheon metropolitan city.

As a result of examining the correlation between COD_{Mn} and TOC for five target facilities, including land transportation and automotive repair, fabricated metal products machinery and equipment, wastewater treatment, food products manufacturing, and chemical products manufacturing, TOC value of land transportation and automotive repair, food products manufacturing, and chemical products manufacturing, was found to be higher than the actual emission standard setting ratio. TOC has a close correlation with COD_{Mn} and BOD, confirming that conversion as an organic pollutant measurement index is appropriate. The TOC removal rate according to the removal of suspended solids was found to be effective to some extent, and TOC showed high correlation with DOC, which is Dissolved Organic Carbon.

In land transportation and automotive repair, food products manufacturing in areas subject to individual effluent standards, and chemical products manufacturing, the TC-IC quantitative method was dominant, and Nonpurgeable Organic Carbon(NPOC) was investigated as the dominant method for fabricated metal products machinery and equipment, wastewater treatment, food products manufacturing in 'Ga' and 'Na' area. On the other hand, it was found that TOC had no significant correlation with T-N, T-P, and heavy metals. Based on these results, it is considered that the appropriate selection of physical treatment, chemical treatment, and biological treatment will be effective in removing TOC.

These data on TOC and organic pollutant emission characteristics for each wastewater discharge facility can be used as basic data for replacing raw materials or chemicals and improving processes, and is expected to contribute to the improvement of water quality in public waters.

Key words : Total organic carbon, Organic pollutants, Chemical oxygen demand, Industrial wastewater

I. 서론

2019년 10월 17일 시행된 『물환경보전법』 하위법령 개정안에는 폐수배출시설과 공공폐수처리시설 방류수의 유기물질 관리지표로 적용하던 화학적산소요구량(chemical oxygen demand, COD)을 총유기탄소량(total organic carbon, TOC)으로 전환하는 내용이 포함되어 있다.

COD는 분해능력이 약하여 난분해성 물질 등 전체 유기물질을 측정하지 못하는데다가 주요 상수원을 포함한 전국 배출원에서 COD 오염도가 정제되거나 증가하는 추세인 것으로 조사됨에 따라 기존 유기물질 측정 지표로서의 한계가 노출되었다. 또한 하천의 생활환경 기준에서는 2013년 1월부터 이미 TOC가 적용되고 있기 때문에 공공수역과 배출원에서 공통의 지표를 적용한 통합적인 관리가 요구되어왔다. 더하여, 기후 등의 환경변화나 수계특성 및 오염원의 변화 등 달라진 환경여건을 반영할 수 있는 지표에 대한 필요성 제기 등이 폐수의 배출허용기준으로 TOC가 도입 및 적용되게 된 배경이다.(환경부 보도자료, 2019; 국립환경과학원, 2011)

TOC는 COD_{Mn}을 대체하여 2020년부터 신규 폐수배출시설 및 공공폐수처리시설에 배출허용기준으로써 적용이 되었으며, 유예기간을 거쳐 2022년에는 기존 폐수배출시설까지 전면 적용이 될 예정이다. 이에 본 연구에서는 유기오염물질 관리지표가 COD_{Mn}에서 TOC로 전면 전환 및 적용이 되는 2022년을 앞두고 인천시 폐수배출시설을 대상으로 하여 COD_{Mn}값에 대한 TOC값 자료를 마련하고자 하였다. 시설별로 TOC 배출허용기준 설정값에 대한 실제 배출값을 조사하고, 수질오염 공정시험기준상 가감법 및 비정화성 유기탄소 정량방법의 두 가지로 분석을 시행하여야 하는 점에서 분석법과 TOC 배출특성의 연관성을 찾아 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

2.1. 유기오염물질의 정의 및 특성

유기물질은 보통 유기화합물(organic compounds)을 의미하며, 탄소를 주축으로 질소, 산소, 황, 인 등이 결합된 복잡한 구조를 가진다. 수중의 유기물질은 분해 과정에서 산소를 소비하여 용존산소를 감소시키는 요인이 된다. 오염물질로써 유기물질이 다량 존재하게 되면 수생태계의 자정작용으로도 복구가 되지 않는 상태가 유발되므로 수생태계로 배출되는 유기물질의 농도를 최소화시키는 것이 중요하다.(한국환경정책·평가연구원, 2011)

2.1.1. 화학적산소요구량(Chemical oxygen demand, COD)

시료 속에 존재하는 유기물의 양을 황산 산성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 반응시킨 다음 소비된 과망간산칼륨량으로부터 이에 상당하는 산소의 양을 간접적으로 측정하는 지표이다. 우리나라와 일본에서 표준방법으로 사용되고 있는 COD_{Mn}은 실험 후 부산물로 특정유해물질인 크롬 및 수은이 발생하지 않으며 분석소요시간이 적게 걸리는 장점이 있지만, 산화효율이 25~60% 정도로 COD_{Cr}보다 산화력이 적은 단점이 있는 것으로 보고가 되고 있다.(Meili M., 1992; 박선구 등, 1997; 김범철 등, 2007) 또한, 분석 과정에서 적정 및 종말점 확인을 통하여 결과를 도출하기 때문에 방해물질을 함유하는 시료에서 변색이 이루어지지 않는 등 실험결과를 확인함에 있어 난해함을 야기할 수 있다. 게다가, COD 실험 후 폐액에서 은을 회수하려는 연구들이 있을 만큼 실험과정에 소모되는 황산은 등의 재료는 고비용이기도 하며, 실험폐액처리가 까다로운 점 등이 시험 검사 상의 애로사항으로 작용한다.(P.B. Dolores. et al., 2005; R.B. Dean et al., 1971)

2.1.2. 총 유기탄소(Total organic carbon, TOC)

수중에 존재하는 유기적으로 결합된 탄소인

유기물질을 이산화탄소(CO₂)로써 정량하는 방법이다. 여과 하지 않은 시료 적당량을 산화성 촉매로 충전된 고온의 연소기에 넣은 후 연소를 통해서 수중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화시켜 정량하는 지표이다. TOC는 저농도 범위에서도 분석 정확도가 높고 연속적인 분석이 가능하며 복잡한 함유물들이 있어도 신뢰도 높은 결과를 낼 수 있다는 장점이 있다.(Donata D., 2010) 정량하는 방법은 가감 정량방법(total carbon - inorganic carbon)과 비정화성 유기탄소 정량방법(nonpurgeable organic carbon) 두 가지가 있다. 가감 정량방법은 시료의 총 탄소(total carbon, TC)를 미리 작성한 검정곡선으로부터 구하고, 시료를 따로 분취하고 산을 첨가하여 pH2 이하로 한 후 정화과정에서 발생한 무기성 탄소(inorganic carbon, IC)를 미리 작성한 검정곡선을 통하여 구하고 총 탄소에서 감하여 유기탄소를 구하는 방법이다. 비정화성 유기탄소 정량방법은 시료에 산을 적당량 주입하여 pH2 이하로 조절한 후 일정시간 정화하여 무기성 탄소를 제거한 다음 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 총 유기탄소의 양을 구하는 방법이다.

2.1.3. 용존 유기탄소(Dissolved organic carbon, DOC)

수중에 존재하는 총 유기탄소 중 공극 0.45μm의 여과지를 통과하는 유기탄소를 대상으로 하며, 2.1.2.의 정량방법과 동일한 방법으로 정량 값을 구한다.

2.2. 해외 TOC 적용 현황

국외에서는 TOC 기기분석 이전에 대부분 COD_{Cr}법을 기준항목으로 정하였기 때문에 현재까지 유지를 하고 있지만 일부 상황에 대하여 TOC 사용에 대한 조항이 있다.

미국에서는 방류수 가이드라인 및 기준에 석유정제산업에 염화이온이 1,000 mg/L 초과한 경우에 COD_{Cr}를 TOC로 대체할 수 있으며, 통조림 제조산업, 유기화학물질산업, 유제품산업, 펄프 및 종이산업 등 일부 업종에 TOC를 사용할 수

있는 등 보고자료 등이 있다. 하수처리장으로 산업 폐수가 유입되는 스웨덴에서는 COD_{Cr}에서 발생하는 부산물의 유해성 때문에 하수처리장의 관리기준 대부분이 TOC로 전환되어 있는 상태이며, 스위스에서는 제지 및 펄프 등 일부 업종에서 DOC 기준이 제시되어 있다.(성균관대학교 산학협력단, 국립환경과학원, 2014)

2.3. 국내 배출허용기준 설정

『물환경보전법』의 수질오염물질 중 유기물질의 배출허용기준은 Table 1, 2와 같으며, 인천시 수질오염물질의 배출허용기준 중 별도 배출허용기준 현황은 Table 3과 같다.

Table 1. Effluent standards of organic substances (above 2000 m³/day)

	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)
'Cheongjeong' area	below 25	below 40	below 30
'Ga' area	below 40	below 70	below 60
'Na' area	below 50	below 90	below 80
'Teukrye' area	below 25	below 40	below 30

Table 2. Effluent standards of organic substances (under 2000 m³/day)

Substances	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)
'Cheongjeong' area	below 30	below 50	below 40
'Ga' area	below 50	below 90	below 80
'Na' area	below 75	below 130	below 120
'Teukrye' area	below 25	below 40	below 30

Table 3. Individual effluent standards of organic substances in Incheon

Substances	TOC (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)
Incheon Geomdan industrial estate	raw wastewater	raw wastewater	raw wastewater
Incheon Ganghwa industrial estate	below 225	below 400	below 400
Incheon Seoun industrial estate	below 170	below 300	below 300
Incheon I-food park industrial estate	below 780	below 1400	below 1700

III. 조사대상 및 방법

3.1. 조사대상

2021년 1월부터 10월까지 폐수오염도 검사로 의뢰된 관내 폐수배출시설 시료 중 육상운수 및 자동차 수선시설, 조립금속제품·기계 및 장비 제조시설, 폐수처리시설, 식료품제조시설, 기타화학 제품 제조시설 총 100건을 조사대상으로 선정하였으며, (Table 4)에 대상시설 별 조사건수를 나타내었다.

Table 4. Object of investigation

Industrial categorization	The number of object
Land transport and automotive repair	23
Fabricated metal products machinery and equipment	26
Wastewater treatment	16
Food products manufacturing	25
Chemical products manufacturing	10

3.2. 조사 방법

3.2.1. 시료분석

시료 채취 및 보관은 『환경 분야 시험·검사 등에 관한 법률』 제6조에 따라 수질오염공정시험기준에 준하여 수행하였다.

분석은 『물환경보전법』에서 규정하고 있는 수질오염물질의 배출허용기준 중 총유기탄소량, 화학적산소요구량, 생물화학적산소요구량, 부유물질, 총질소, 총인, 중금속 13종 등 총 19종의 오염 물질을 분석항목으로 선정하였으며, (Table 5)와 같이 수질오염공정시험기준에 준하여 분석을 수행하였다.

Table 5. Analysis methods for Organic matter indexes and influence factors

Item	Method
TOC	High Temperature Combustion method (ES 04311.1c)
COD _{Mn}	KMnO ₄ method at 100°C (ES 04315.1a)
BOD	20°C 5day cultivation & check DO before incubation and after incubation DO (ES 04305.1b)
SS	Vacuum Filtration (Glass Fiber Filters, GF/C) (ES 04303.1b)
T-N, T-P	Automatic Water Analyzer (ES 04363.4b, AACS)
Heavy metals	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ES 04400.4c)

IV. 결과 및 고찰

4.1. 폐수배출시설 현황

2021년 1월부터 10월까지 의뢰된 폐수배출 시설 수질검사 중 대상시설을 폐수발생업체의 규모에 따라 분류를 하면, 배출량이 50m³/일 이하인 5종 사업장의 수가 전체의 65 %로써 가장 높은 비율을 차지하였다. 1종 사업장은 1 %, 2종 사업장은 3 %, 3종 사업장은 11 %, 4종 사업장은 20 %로 각각 나타났다. 의뢰지역 별로는 가지역에 해당하는 시료 1건, 나지역 83건, I-food park 및 강화를 포함하는 별도배출 허용기준적용지역은 16건으로써 대상업종의 대부분은 나지역에 포함되는 폐수배출시설인 것으로 조사되었다.

(Table 6)에 다섯 개로 구분된 조사대상에 해당하는 시설들을 나열하였다. 육상운수 및 자동차 수선시설 23건에는 자동차 세차업과 자동차 수리업 및 주유소가 포함된다. 조립금속 제품, 기계 및 장비제조시설은 총 26건으로써 대부분 도금업이며, 인쇄회로기판이나 자동차 부품·반도체부품 및 압출제품 제조업 등이 포함된다. 폐수처리시설 16건은 전부 폐수 처리업만 해당하며, 식료품 제조시설 25건에는 떡류·전분제품·과자류·당류·도시락 등의 제조업과 육류·커피 및 수산물 가공업 등이 포함된다. 총 10건의 화장품이나 의약품 및 충전기 등의 제조업은 기타화학제품 제조시설의 범주로 나누었다.

4.2. 시설 별 COD_{Mn}와 TOC 상관관계 분석

본 연구에서는 한 분석인자와 다른 분석인자 간 상관관계 정도를 나타내는 수치인 피어슨 (Pearson) 상관계수를 통하여 상관관계분석을 수행하였다. 1에 가까울수록 강한 양의 상관관계가 있으며, 상관관계수의 절대값이 0으로 가까워질수록 상관관계가 약한 것으로 결과를 분석하였다.(환경통계학, 2009)

Table 6. Classification of facilities

Industrial categorization	All kinds of facilities
Land transport and automotive repair	Car washing, transportation apparatus repair, gas station etc.
Fabricated metal products machinery and equipment	Plating, Manufacturing printed circuit board· semiconductor components·extrusion, automobile components etc.
Wastewater treatment	Wastewater disposal facility
Food products manufacturing	Manufacturing rice cakes· starch·cracker·sugars·food additives, processing fishery-product, meat, coffee etc.
Chemical products manufacturing	Manufacturing cosmetic·medicine·packing container etc.

TIC의 비율이 50 % 이하인 시료는 가감 정량 방법으로 구한 TOC 값을, TIC의 비율이 50 % 초과인 시료는 비정화성유기탄소 정량방법으로 분석한 TOC 값을 최종 TOC 값으로 하였다.

다섯 개 대상시설에 대하여 COD_{Mn}값에 대한 TOC값의 비율과 각각의 상관계수를 (Table 7)에 나타내었다. 육상운수 및 자동차 수선시설은 0.938의 상관계수로 조사되었으며, TOC와 COD_{Mn}의 비가 1 : 1.43으로 나타났다. 조립금속 제품·기계 및 장비제조시설은 0.793의 상관계수로써 1 : 1.75의 비율을 나타내었다. 폐수처리시설은 1 : 1.68의 비율과 0.778의 상관계수를 보였으며, 식료품 제조시설은 1 : 1.16의 비율에 0.860의 상관계수를 보였다. 기타화학제품 제조 시설은 1 : 1.50의 비율을 나타냈으며, 상관계수는 0.983인 것으로 분석되었다. 각각의 시설에서 COD_{Mn}값에 대한 TOC값과 그에 따른 경향선은 (Fig. 1~5)와 같다. 모든 시설에 대하여 COD_{Mn}과

TOC의 상관관계가 0.78 이상으로 나타나 COD_{Mn}에서 TOC로의 전환에 대한 타당성을 확인하였다.

Table 7. The correlation coefficient between TOC and COD_{Mn}

Industrial categorization	Correlation coefficient	TOC : COD _{Mn}
Land transport and automotive repair	0.938	1 : 1.43
Fabricated metal products machinery and equipment	0.793	1 : 1.75
Wastewater treatment	0.778	1 : 1.68
Food products manufacturing	0.860	1 : 1.16
Chemical products manufacturing	0.983	1 : 1.50

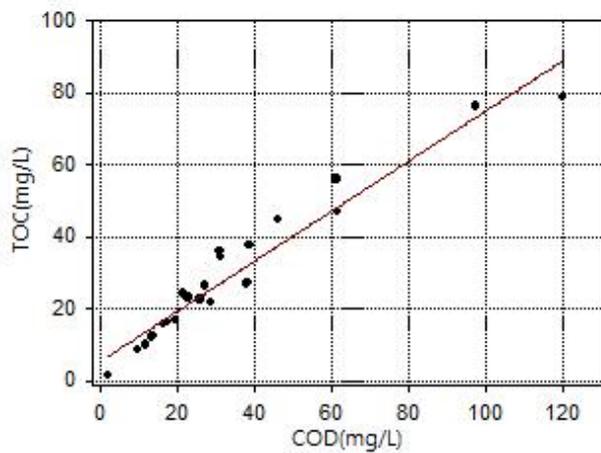


Fig. 1. TOC and COD concentration of land transport and automotive repair and trend line

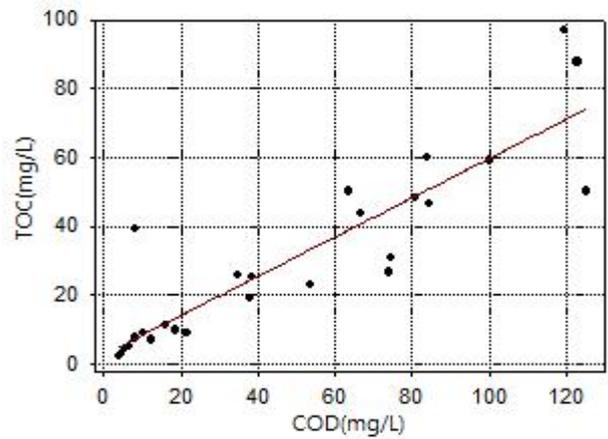


Fig. 2. TOC and COD concentration of fabricated metal products machinery and equipment and trend line

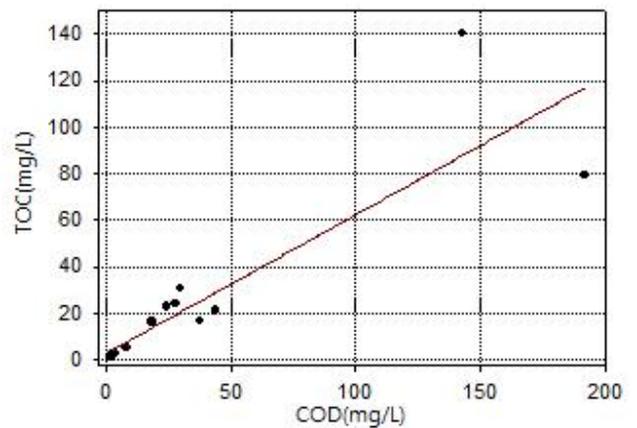


Fig. 3. TOC and COD concentration of wastewater treatment and trend line

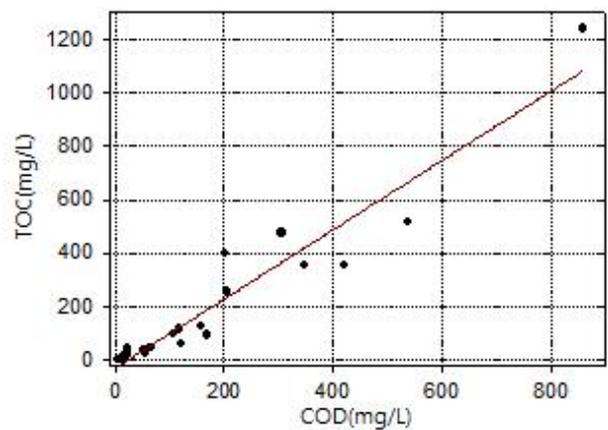


Fig. 4. TOC and COD concentration of food products manufacturing and trend line

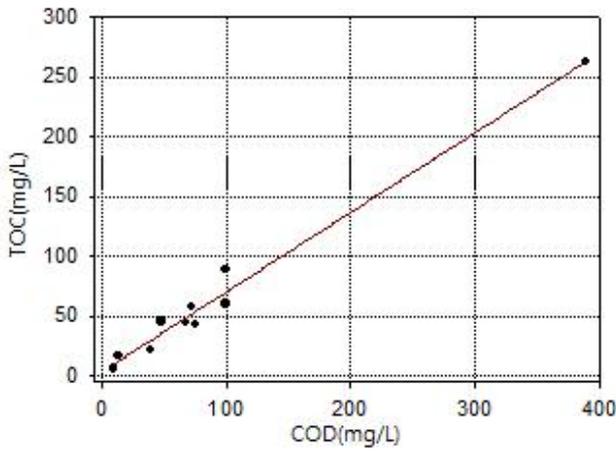


Fig. 5. TOC and COD concentration of chemical products manufacturing and trend line

4.2.1. 시설 별 TOC 및 COD_{Mn}, BOD값 비교

TOC가 부적합 수치로 분석된 건에 대하여 COD_{Mn}값과 BOD값, 그리고 각 항목에 대하여 기준이내·기준초과 여부를 (Table 8)에 나타내었다. 전체 100건에 대하여 나지역 2~5종 기준인 75 mg/L를 기준으로 육상운수 및 자동차 수선시설 2건, 조립금속제품·기계 및 장비제조 시설 2건, 폐수처리시설 2건, 식료품 제조시설 1건, 기타화학제품 제조시설 2건이 부적합인 것으로 조사되었으며, 식료품 제조시설 중 1건이 I-food park의 별도배출허용기준인 780 mg/L을 초과하여 조사건수 중 총 10건이 부적합에 해당하는 것으로 조사되었다. 그 중 COD_{Mn}도 부적합인 건은 폐수처리시설 2건, 식료품 제조시설과 기타화학제품 제조시설에서 각각 1건씩 총 4건이었다. TOC가 부적합인 건 중 BOD도 부적합인 건은 육상운수 및 자동차 수선시설 1건, 기타화학제품 제조시설 1건인 것으로 분석되었다.

(Table 7)과 (Table 8)의 결과는 COD_{Mn}값에 대한 TOC값의 비율이 배출허용기준보다 높은 경향이 있으며, 따라서 TOC를 적용할 경우 부적합의 수가 증가할 수 있음을 시사한다. 한편, BOD는 TOC와 비슷한 부적합 경향과 높은 상관성을 나타내어 기존 연구결과에 부합하는 결과를 보였다.(서울도시연구, 2011)

Table 8. Determination of fit or unfit by organic pollutant index

Industrial categorization	TOC (mg/L)		COD _{Mn} (mg/L)		BOD (mg/L)	
Land transport and automotive repair	78.8	unfit	119.8	fit	203.4	unfit
	76.3	unfit	97.4	fit	88.2	fit
Fabricated metal products machinery and equipment	87.7	unfit	122.8	fit	140.9	unfit
	96.9	unfit	119.3	fit	130.2	unfit
Wastewater treatment	140.2	unfit	143.0	unfit	182.2	unfit
	79.0	unfit	192.0	unfit	228.0	unfit
Food products manufacturing	1239.5	unfit	859.7	fit	1993.9	unfit
	514.7	unfit	536.5	unfit	792.4	unfit
Chemical products manufacturing	262.3	unfit	389.4	unfit	233.1	unfit
	89.2	unfit	99.7	fit	108.5	fit

4.2.2. 시설 별 TOC 정량방법

TOC 정량방법은 총 100건에 대하여 가감 정량방법이 55건, 비정화성 유기탄소 정량방법이 45건으로 나타났다. 각 시설별로 적용된 정량방법 구분을 (Table 9)에 나타내었다. 육상운수 및 자동차 수선시설은 가감 정량방법이 17건, 비정화성 유기탄소 정량방법이 6건이었으며, 기타화학제품 제조시설은 10건 중 7건이 가감 정량방법, 3건이 비정화성 유기탄소 정량방법으로 나타나 두 시설에서는 가감 정량방법이 우세한 정량방법인 것으로 조사되었다. 조립금속제품·기계 및 장비제조시설에서는 가감 정량방법이 10건, 비정화성 유기탄소 정량방법이 16건이었으며, 폐수처리시설은 가감법이 5건, 비정화성 유기탄소 정량방법이 11건으로 나타나 두 시설에서는 비정화성 유기탄소 정량방법이 더 잦은 정량방법인 것으로 확인되었다.

식료품 제조시설은 16건이 가감 정량방법, 9건이 비정화성 유기탄소 정량방법이었고, 이 중 원수급에 가까운 폐수를 배출하는 별도 배출허용기준적용지역인 I-food park 산업단지과 강화산업단지에 해당하는 시료 15건은 가감 정량방법이 13건, 비정화성 유기탄소 정량방법이 2건으로써 가감 정량방법의 빈도가 매우 높은 것으로 나타났다. 반면, 가·나지역의 시료 10건에서는 비정화성 유기탄소 정량방법이 7건으로 분석되어 별도배출허용기준적용지역의 시료와는 반대의 양상을 나타내었다.

이 결과는 조립금속제품·기계 및 장비제조 시설, 폐수처리시설과 가·나지역의 식료품 제조시설에서 배출되는 폐수는 CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 등의 탄산염 형태로 존재하는 무기성 탄소의 비율이 높다는 것을 의미하며, 공정이나 폐수처리에 사용하는 약품에서 기인되는 특성일 것으로 사료된다.

Table 9. The quantitative analysis of facilities.

Industrial categorization	TC - IC	NPOC
Land transport and automotive repair	17	6
Fabricated metal products machinery and equipment	10	16
Wastewater treatment	5	11
Food products manufacturing	16	9
Chemical products manufacturing	7	3

4.3. 시설 별 TOC와 DOC의 상관관계 분석

(Fig. 6~10)에 각각의 시설에서 TOC값에 대한 용존성 유기탄소(DOC)의 값과 그에 따른 경향선을 도시하였다. 이 결과에서 상관계수는 각각 육상 운수 및 자동차 수선시설이 0.9606, 조립금속제품·기계 및 장비제조시설은 0.9818, 폐수처리시설은 0.9806, 식료품 제조시설에서 0.9131, 기타화학 제품 제조시설에서 0.9774로 분석되었다. 조사 대상 시설 모두에서 상관계수가 0.9 이상으로 분석되어 총 유기탄소는 용존성 유기탄소와 밀접한 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

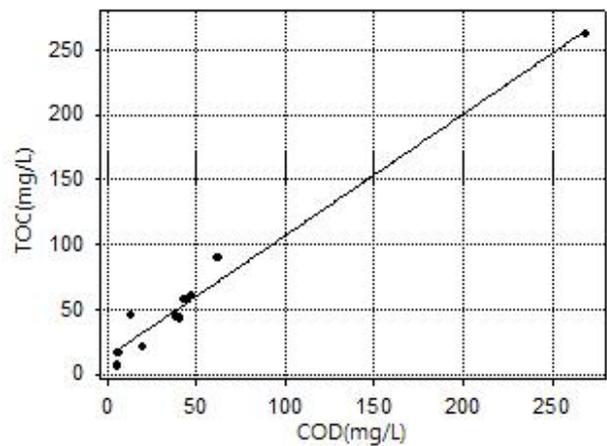


Fig. 6. TOC and DOC concentration of land transport and automotive repair and trend line

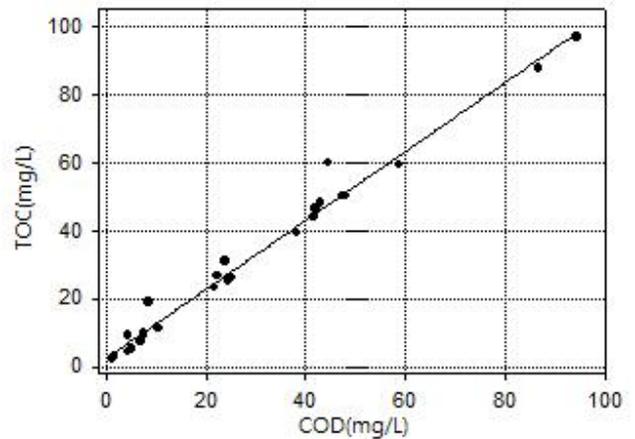


Fig. 7. TOC and DOC concentration of fabricated metal products machinery and equipment and trend line

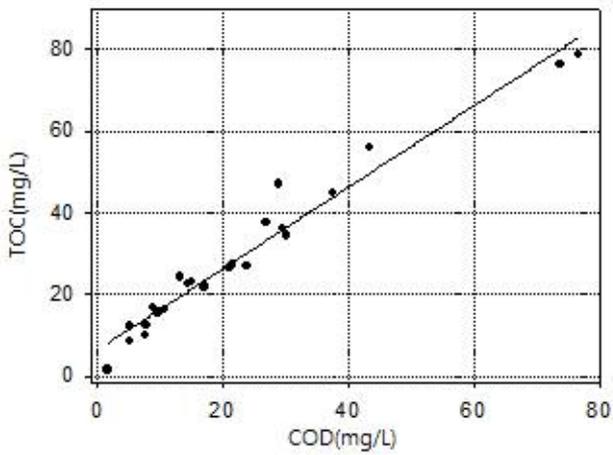


Fig. 8. TOC and DOC concentration of wastewater treatment and trend line

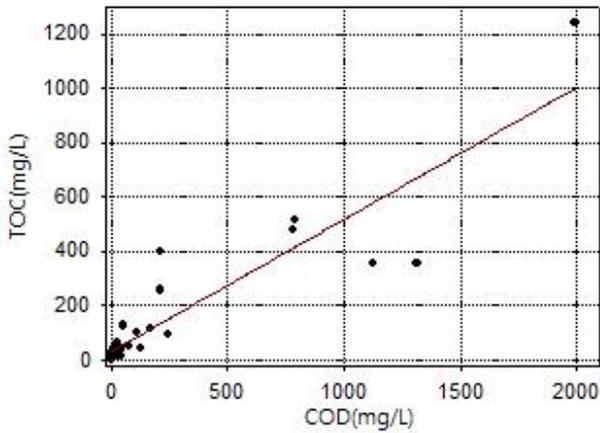


Fig. 9. TOC and DOC concentration of food products manufacturing and trend line

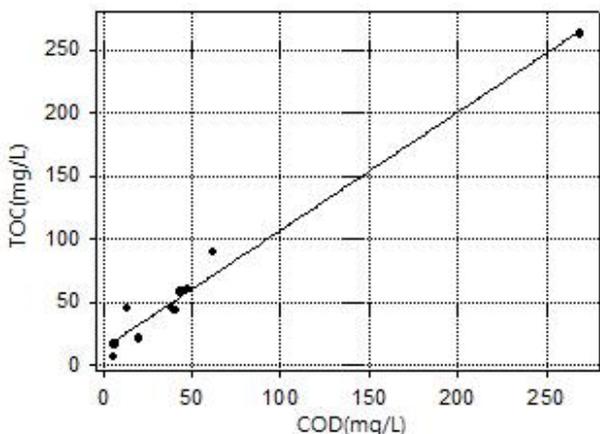


Fig. 10. TOC and DOC concentration of chemical products manufacturing and trend line

4.4. 측정인자 간 상관관계 분석

(Table 10)에 가감법에 의한 TOC, TC, TIC와 비정화성 유기탄소 정량방법에 의한 TOC, COD_{Mn}, BOD, 가감 정량방법에 의한 DOC, TC, TIC 및 비정화성 유기탄소 정량방법에 의한 DOC, TC, TIC, 그리고 T-N, T-P, SS의 상관관계를 분석을 나타내었다. 그 결과 가감 정량방법에 의한 TOC와 비정화성 유기탄소 정량방법에 의한 TOC가 TC와 각각 0.931, 0.834의 상관계수로 나타났으며, TIC는 각각 0.001, 0.367을 나타내어 총 유기탄소는 총탄소에 크게 영향을 받지만 총 무기탄소와는 관련성이 있지 않음을 확인하였다.

가감 정량방법에 의한 TOC와 비정화성 유기탄소 정량방법에 의한 TOC는 COD_{Mn}과 각각 0.924, 0.891의 상관관계를 나타내었으며, BOD와도 0.838, 0.728의 상관관계를 보였다.

T-N 및 T-P는 분석 인자들과 각각 0.5 이하, 0.6 이하의 상관관계를 보이며 유의미한 결과를 보이지 않았지만, SS는 비정화성 유기탄소 정량방법에 의한 TOC와 0.850 정도로 상관관계를 보였으며, 가감 정량방법에 의한 TOC 및 TC, 비정화성 유기탄소 정량방법에 의한 DOC와도 어느 정도 상관관계를 나타내는 것으로 조사되었다.

(Table 11)은 각각의 기본 조사인자들과 중금속 13종의 상관계수를 나타낸 것으로 각 인자들 사이에 뚜렷한 상관관계가 있지 않은 것으로 분석되었다.

4.5. SS 제거에 따른 TOC 배출 특성

0.45 μm의 filter를 통과하는 시료를 분석하여 filter에 의해 제거된 용존성 총 유기탄소, 총 탄소, 무기성 탄소의 비율을 분석한 결과를 (Fig. 11~13)에 도시하였다. (Fig. 11)은 SS 제거에 따른 TOC의 제거율로써, 육상운수 및 자동차 수선시설은 23.1 %, 조립금속제품·기계 및 장비제조시설은 14.5 %, 폐수처리시설은 15.2 %, 식료품 제조

시설은 35.6 %, 기타화학제품 제조시설은 23.5 %가 평균적으로 제거되는 것으로 분석되었다. 이 때, (Fig. 12)에서와 같이 TC의 평균 제거율은 육상 운수 및 자동차 수선시설, 조립금속제품·기계 및 장비제조시설, 폐수처리시설, 식료품 제조 시설, 기타화학제품 제조시설에서 각각 14.5 %, 4.8 %, 3.6 %, 25.7 %, 13.6 %였다. (Fig. 13)은 SS 제거에 따른 IC의 제거율을 나타내는데, 식료품 제조시설에서 8.8 %를 나타낸 것 외에 육상운수 및 자동차 수선시설, 조립금속제품·기계 및 장비제조시설, 폐수처리시설, 기타화학 제품 제조시설에서 각각 0.6 %, -0.2 %, -0.6 %, -2.4 %로 분석되어 SS 제거에 의한 TOC 제거율은 IC 제거와는 상관성이 낮았다.

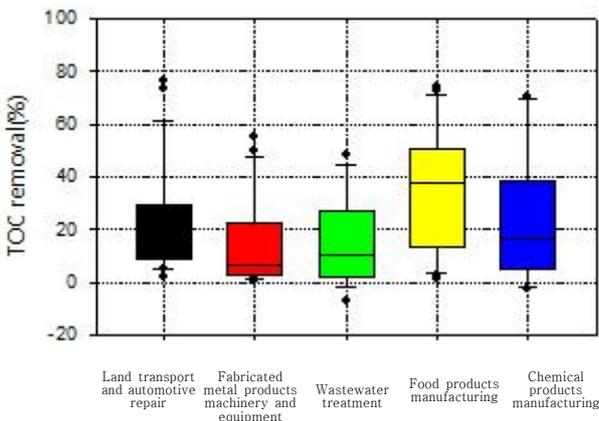


Fig. 11. TOC removal efficiency according to SS filtration

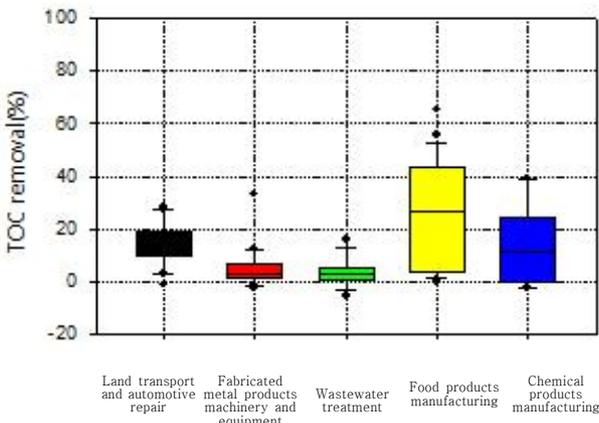


Fig. 12. TC removal efficiency according to SS filtration

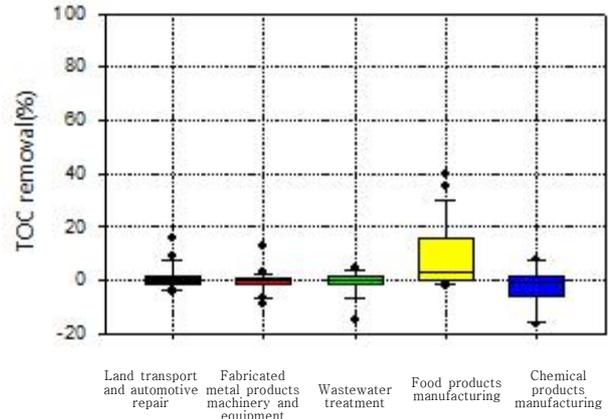


Fig. 13. IC removal efficiency according to SS filtration

4.6. TOC 배출특성 고찰

폐수배출시설에서 폐수처리공정은 물리적 처리, 화학적 처리, 생물학적 처리 등으로 구분된다. 선례연구에 의하면 각각의 처리공정에서 폐수 배출시설 별로는 TOC 처리효율이 뚜렷하게 차이가 나지 않는 것으로 보고되었다.(한국 환경정책·평가연구원, 2011) 그러나 본 연구의 결과에서는 (Fig. 11)에서와 같이 0.45 μm 이상의 입자를 제거하는 간단한 물리적처리만으로도 식료품 제조시설에서 평균 25.7 %로써 나머지 시설에서보다 높은 TOC 제거율을 나타내었다. 이는 관내 식료품 제조업 폐수배출업소의 대부분이 별도배출허용기준적용지역인 I-food park에 속해있어서 배출되는 폐수의 성상이 입자가 큰 부유물질이 많고 혼탁한 원수에 가까운 특성이 있는 것에서 기인하는 것으로 사료된다.

생물학적 처리의 TOC 제거효율은 물리학적 처리나 화학적 처리의 TOC 제거효율보다 높은 것으로 보고가 되어 있다.(Francis W., 1997; 한국환경정책·평가연구원, 2011) 실제로 본 연구에서 분석한 바와 같이 모든 시설에서 용존성 유기탄소와 총 유기탄소의 상관관계가 높은 결과는 총 유기탄소가 용존성 유기탄소에 크게 영향을 받음을 보여준다. 따라서 입자가 작은 용존성 유기탄소에 대한 주요 처리공법인 생물학적 처리가 TOC 처리 효율을 높이는데 도움이 될 것으로 예상된다.

Table 10. Correlation coefficients among each basic factors

(unit : mg/L)

	TOC (TC-IC)	TC	TIC	TOC (NPOC)	COD _{Mh}	BOD	DOC (TC-IC)	DOC TC	DOC TIC	DOC (NPOC)	T-N	T-P	SS
TOC (TC-IC)	1												
TC	0.931	1											
TIC	0.001	0.367	1										
TOC (NPOC)	0.951	0.834	0.702	1									
COD _{Mh}	0.924	0.868	0.024	0.891	1								
BOD	0.838	0.748	-0.086	0.728	0.839	1							
DOC (TC-IC)	0.969	0.905	0.008	0.909	0.933	0.795	1						
DOC TC	0.869	0.969	0.439	0.812	0.847	0.675	0.901	1					
DOC TIC	-0.013	0.353	0.998	0.707	0.011	-0.097	-0.003	0.430	1				
DOC (NPOC)	0.893	0.841	0.730	0.973	0.876	0.605	0.918	0.833	0.734	1			
T-N	0.473	0.494	0.149	0.232	0.343	0.188	0.460	0.477	0.142	0.229	1		
T-P	0.532	0.533	0.105	0.218	0.296	0.269	0.436	0.432	0.090	0.260	0.580	1	
SS	0.663	0.634	0.048	0.850	0.521	0.520	0.489	0.454	0.028	0.711	0.351	0.562	1

Table 11. Correlation coefficients among heavy metals and each basic factors

(unit : mg/L)

	TOC (TC-IC)	TC	TIC	TOC (NPOC)	COD _{Mn}	BOD	DOC (TC-IC)	DOC TC	DOC TIC	DOC (NPOC)	T-N	T-P	SS
Cr	-0.036	0.015	0.132	0.145	-0.025	-0.059	-0.019	0.038	0.128	0.205	0.216	0.429	-0.037
Mn	0.149	0.199	0.166	0.333	0.182	0.082	0.192	0.246	0.167	0.292	0.253	0.047	0.013
Fe	0.000	-0.033	-0.092	0.290	0.024	-0.030	0.005	-0.033	-0.088	0.160	0.012	-0.010	0.017
Ni	-0.021	0.025	0.121	0.367	0.025	-0.059	0.012	0.064	0.124	0.449	0.469	0.269	-0.093
Cu	0.053	0.139	0.246	0.159	0.078	-0.001	0.088	0.187	0.247	0.135	0.383	0.189	-0.074
Zn	-0.029	-0.062	-0.095	0.259	-0.008	-0.024	-0.026	-0.062	-0.090	0.217	0.028	-0.025	-0.027
As	0.377	0.356	0.013	0.362	0.160	0.071	0.342	0.311	0.007	0.314	0.493	0.536	0.502
Se	0.004	0.043	0.108	0.208	0.033	-0.045	0.021	0.063	0.101	0.248	0.233	0.027	0.094
Cd	0.087	0.177	0.263	0.023	0.083	0.047	0.115	0.217	0.263	-0.008	0.323	0.175	-0.040
Sn	-0.025	0.011	0.096	0.365	0.023	-0.038	-0.018	0.025	0.097	0.334	0.108	-0.004	0.009
Sb	-0.092	-0.145	-0.163	0.024	-0.102	-0.070	-0.078	-0.139	-0.158	-0.056	-0.122	-0.099	-0.125
Ba	-0.159	-0.232	-0.231	-0.040	-0.183	-0.100	-0.157	-0.239	-0.224	-0.109	-0.224	-0.145	-0.127
Pb	-0.008	0.002	0.027	0.144	0.058	-0.041	-0.002	0.009	0.025	0.128	0.089	0.012	-0.028

V. 결론

인천의 주요 산업폐수배출시설 시료 중 육상운수 및 자동차 수선시설, 조립금속제품·기계 및 장비제조시설, 폐수처리시설, 식료품제조시설, 기타화학제품 제조시설의 유기오염물질 및 주요 측정인자의 분석결과는 다음과 같다.

1. COD_{Mn} 값에 대한 TOC 값의 비율이 조립금속제품·기계 및 장비제조시설, 폐수처리시설은 배출허용기준 설정 비율과 비슷하게 나타났지만 육상운수 및 자동차 수선시설, 식료품 제조시설, 기타화학제품 제조시설에서는 배출허용기준 설정 비율보다 높게 나타났다.
2. 육상운수 및 자동차 수선시설, 식료품제조시설 중 인천시 별도배출허용기준 해당지역과 기타 화학제품 제조시설의 배출폐수는 가감 정량방법이 우세하였으며, 조립금속제품·기계 및 장비제조시설과 폐수처리시설, 가·나 지역의 식료품제조시설은 비정화성 유기탄소 정량방법이 더 우세한 정량방법인 것으로 조사되었다.
3. TOC는 COD_{Mn}과 BOD, DOC 등 유기오염물질 측정 지표와 밀접한 상관관계가 있는 것으로 나타났지만, T-N, T-P, 중금속 등과는 유의한 상관관계가 있지 않았다.
4. 무기성 탄소는 주로 용존성이기 때문에 입자 제거와는 상관성이 적은 것으로 나타났지만, 모든 시설에서 0.45 µm 이상의 입자 제거가 총 유기탄소 제거에 유효한 것으로 분석되어 물리적 처리방법이나 화학적 처리방법 등을 통한 0.45 µm 이상의 비교적 큰 입자 제거가 유기오염물질 제거에 유효할 것으로 사료된다.
5. 용존성 유기탄소는 총 유기탄소의 경향에 크게 기여하는 것으로 나타나 입자가 작은 유기물을 처리할 수 있는 방법인 생물학적 처리 등의 강화가 요구된다.

본 연구에서는 유기오염물질 측정지표가 TOC로 완전히 전환되는 2022년을 앞두고 관내 주요 폐수배출시설의 폐수를 유기오염물질을 중심으로 분석하여 배출특성에 대한 기초자료를 마련하고자 하였다. COD_{Mn}에서 TOC로의 유기오염물질 측정지표의 완전 전환에 대비하여 더 강화된 유기오염물질처리가 실시되어야함을 제안한다. 또한 시설 별 TOC 배출특성에 대한 자료는 사용 원료나 약품 대체 및 공정개선 등을 위한 기초자료로 활용이 될 수 있을 것이며, 공공수역 수질 개선에 기여를 할 수 있을 것으로 기대된다.

VI. 참고문헌

1. 국립환경과학원, (2011), TOC 환경기준 설정에 따른 환경영향 분석.
2. 한국환경정책·평가연구원, (2011), 지표수 수질관리를 위한 적정 유기물질지표 선정.
3. Markus Meili, (1992), Sources, Concentrations and Characteristics of Organic Matter in Softwater Lakes and Streams of the Swedish Forest Region 229, 23-41.
4. 국립환경과학원, (1997), COD 측정분석 방법에 관한 연구.
5. Kim, B.C., Jung, S.M., Jang C.W., Kim J.K., (2007) Comparison of BOD, COD and TOC as the Indicator of Organic Matter Pollution in Streams and Reservoirs of Korea, Korean Society of Environmental Engineers 29(6), 640-643.
6. Dolores Parayno-Buquiran, Marlito L. Cardenas, (2005), Recycling Silver and Mercury from Chemical Oxygen Demand(COD) Wastewater, Journal of Environmental Science and Management 8(2), 44-54.
7. Robert B. Dean, Rober T. Williams,

- Rober H. Wise, (1971), Disposal of Mercury Wastes from Water Laboratories 5(10), 1044-1045.
8. Donata Dubber, Nicholas F. Gray, (2010), Replacement of Chemical Oxygen Demand (COD) with Total Organic Carbon (TOC) for Monitoring Wastewater Treatment Performance to Minimize Disposal of Toxic analytical Waste, Journal of Environmental Science and Health Part A 45(12), 1595-1600.
 9. 성균관대학교 산학협력단, (주)엔솔파트너스, 국립환경과학원, (2015), 통합환경관리제도 적용을 위한 TOC 기준(안) 설정 연구.
 10. 서울도시연구, (2011), 유기물 수질지표로써 TOC 환경기준 설정에 관한 연구 12(3), 173-184.
 11. 환경통계학, (2009), 동화기술
 12. Francis Wilson, (1997), Total Organic Carbon as a Predictor of Biological Wastewater Treatment Efficiency and Kinetic Reaction Rates 35(8), 119-126.