

폐수중 유분함량 분석법의 비교연구

폐기물과

최종욱·정 권·차영섭·김은숙·유병태

Comparative Study of Methods of Determining Oil Content in Wastewater

Division of Waste

Jong Wook Choi, Kwon Jung, Yeong Seop Cha, Eun Sook Kim, Byong Tae Yu

= Abstract =

The n-Hexan extraction-gravimetric method was compared with infrared absorbance method for the determination of the oil content of wastewater from car wash shop and textile manufactory. Eight car wash wastewater samples and eight textile wastewater samples of varying oil contents were analyzed by two different methods. The overall mean oil contents were : car wash wastewater 7.5mg/l and textile wastewater 14.0mg/l by n-Hexan extraction-gravimetric method, car wash wastewater 8.4mg/l and textile wastewater 15.2mg/l by infrared absorbance method. As a result of regression analysis between n-Hexan extraction-gravimetric method and infrared absorbance method, they turned out to be highly correlated ($r=0.96$) and the statistical analysis of T-value indicated no significance ($\alpha=0.05$) between two methods. The recovery rate of oil content by n-Hexan extraction-gravimetric method(92.6%) was almost same as that of oil content by infrared absorbance method(93.1%). The test procedure of infrared absorbance method was simpler and the running time of infrared absorbance method was about 50% less than that of n-Hexan extraction-gravimetric method.

緒 論

기름함유 폐수에 의한 환경오염 특히 폐유류 함유 폐수는 하천 오염, 해양 오염 등의 공해 유발 요인으로 사회적 문제가 되고 있는 실정이다. 폐유류는 광물유 즉 석유탄화수소계와 동식물계로 나눌수 있는데 그중에서도 분해능이 낮은 석유탄화수소계는 동식물계에 비하여 수생 생태계의

환경오염원으로 적지않은 악영향을 미치고 있다고 보고 되었다.^{1,2)} 특히 해양사고 또는 산업장에서의 무단방류로 인한 폐유의 유출은 수생태계의 파괴를 일으키는 아주 민감한 문제가 되고 있으며 폐유로 인한 환경오염을 줄이기 위한 대책이 다방면으로 이루어지고 있다. 수질환경보전법에 의한 유분의 배출기준은 n-Hexan 추출물질로서 광물유에 대해 5 mg/l, 동식물유에 대해 30 mg/l 이하이며 첨가 기준이

강화될 추세이다.

기름함유 폐수에 의한 환경오염을 파악하기 위해서는 먼저 폐수에 함유된 유분의 함량 분석이 신속하고 정확하게 이루어져야 한다. 이러한 목적을 위해 현재 n-Hexan 추출물질법, 광학적 방법, 전 유기성 탄소 정량법 등의 유분함량 분석법이 이용되고 있다. n-Hexan 추출물질법은 폐수 중의 비교적 휘발되지 않는 탄화수소, 탄화수소유도체, 그리이스유상물질이 n-Hexan층에 용해되는 성질을 이용한 것으로 n-Hexan 추출물질을 포집한후 n-Hexan으로 추출하고 잔류물의 무게를 측정하여 n-Hexan 추출물질의 양으로서 유분을 정량하는 방법이다.^{3,4)} 광학적 방법으로는 탁도법, 흡광법, 형광법등이 있는데, 탁도법은 수중의 유분을 물리적으로 또는 계면활성제등을 이용하여 균일하게 분산시켜 그 탁도를 측정하여 유분을 정량하는 방법이고, 흡광법은 유기용매를 이용해 유분을 추출하여 각종 파장에서 흡광도를 구하여 유분을 정량하는 방법이고, 형광법은 자외선을 노출시켜 생성된 형광을 측정하여 유분을 정량하는 방법이다. 전 유기성 탄소 정량법은 시료중 무기성 탄산가스를 방출한 후 전 유기성분을 완전 연소시켜 생성되는 탄산가스를 정량하여 유분량을 구하는 방법이다.^{5,6)} 이 중 n-Hexan 추출물질법은 환경오염공정시험방법으로 지정되어 있고 유분 분석시 주로 이용되고 있으나 n-Hexan 추출물질법을 이용할 때 phenol계 화합물, amine류, nitro화합물, 농약, 염료, colloid상 유류물질 등이 함께 추출되는 단점이 있고 또 유분 성분중 저비점성분은 n-Hexan 증류시 회수됨으로 중량감소가 생겨 쉽게 오차가 생기는 단점이 있다. 반면 적외선 흡광법은 유분성분에 따른 영향이 거의 없고 작은 시료량으로 유분 분석이 가능하며, 분석시 소요되는 시간도 n-Hexan 추출물질법에 비해 훨씬 적게 소요되는 장점이 있기 때문에 적외선 흡광법을 이용하고 있는 Oil-20 유분 분석기를 사용해 유분을 분석해 보므로 n-Hexan과 Oil-20 두 분석 방법을 비교하고자 본 실험을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

광물유 유분을 주로 함유한 세차장 폐수 8개와 동식물유 유분을 주로 함유한 섬유 폐수 8개를 시료로 이용하였다.

2. 기기 및 시약

1) 기 기

적외선 흡광법으로 Nippon Instruments사의 Oil-20 유분 분석기를 이용

2) 시약

- ① 추출 용매 : n-Hexan(n-Hexan 추출물질법), 사염화 탄소(적외선 흡광법)
- ② Oil Standard Solution (OCD solution)
: 유분 표준시약의 구성 성분은 2,2,4-Trimethylpentane (iso-Octane) 37.5%, n-Hexadecane(n-Cetane) 37.5%, Benzene (Benzol) 25.0%로 되어 있으며 그 농도는 100ppm이다.

3. 실험 방법

1) n-Hexan 추출물질법

환경오염공정시험법상의 n-Hexan 추출물질 시험법⁴⁾에 의한 유분함량 분석

2) 적외선 흡광법

Oil-20 유분 분석기를 이용하여 유분함량 분석

4. 유분 분석기(Oil-20)의 원리 및 구조

(1) 원리

수중의 유분을 사염화탄소로 추출하고 그 추출액을 적외선(3.5 μ m 파장에서 C-H 확장진동에 의한 흡수)에 통과시켜 그 흡광도를 측정하여 유분농도(ppm)로 환산되어 디지털 수치로서 기기에 표시된다.

(2) 유분과 사염화탄소의 특징

- 유분 : 탄화수소에서 생성되고 물에 잘 용해되지 않는다. 3.5 μ m 적외선 파장에서 탄화수소 특유의 CH₁, CH₂, CH₃ 등의 기 확장진동에 의한 흡수대가 존재하는데 그 부분의 흡수 spectrogram은 유분의 종류에 관계없이 거의 동일한 spectrogram을 갖는다.
 - 사염화탄소 : 불소, 요소, 지방, 수지, 모든 유분 종류의 유기물을 잘 용해시키면서 3.5 μ m 적외선 파장에서는 흡수가 거의 되지 않는다.
- 위와 같은 특성을 이용하여 수중의 유분을 사염화탄소로 추출 분리하여 유분이 용해된 사염화탄소를 3.5 μ m 적외선 파장에서 사염화탄소의 영향없이 흡광도치를 측정⁵⁾할 수 있으며 유분의 spectrogram은 그림1과 같다.

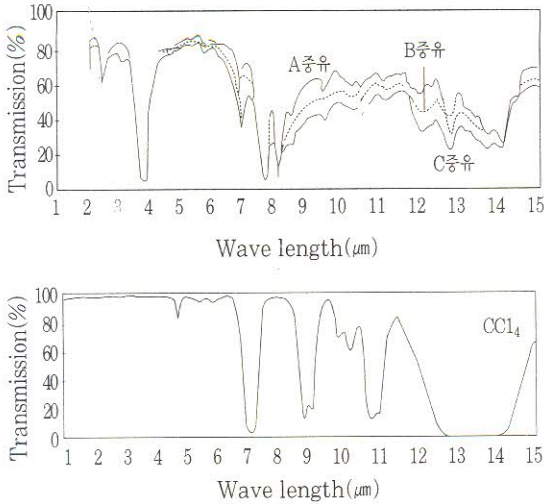


Fig. 1. Infrared absorbance spectrogram of crude oil and CCl₄

(3) 구조

다른 원자로 구성된 분자는 '각각 특정의 적외선 파장 영역에서 흡수되고 농도에 비례하여 흡수되는 것으로 알려져 있다. 광원에서 방사된 적외선은 chopper에서 차단되어 액상 시료가 들어있는 cell에 들어간 후 interference filter를 통과하여 3.5μm의 파장을 가진 단광색이 되어 검출기로 들어간다.

시료 cell을 통과하는 적외선이 시료에 의해 흡수되면 검출기에 입사한 적외선과 흡광차가 생기는데 그 차이를 전기 신호화 시켜서 내 보낸다. 검출기에서 전기 신호로 전환시킨 출력 신호 가운데는 광원의 빛에서 받은 신호와 기타 방해가 되는 직류 신호등의 암전류가 많이 들어오는데 그 암전류의 영향을 없애기 위해 photo coupler를 이용해서 같은 세기의 빛을 보내어 그 전기 신호를 별도로 검출하여 영점을 잡게하여 개별 보정 연산이 되게한다. 연산기(차등 증폭기)의 출력에서 암전류는 소멸시키고 광원의 신호 level만이 증폭이 되게한다. 이 직류 신호 전압을 대수 변환기를 통해 변환시켜서 digital 판에 ppm으로 표시되며 oil-20 oil analyzer의 내부구조는 그림2와 같다.

결과 및 고찰

유분 함량 분석을 위해 환경오염 공정시험법으로 규정되어 있고 가장 많이 이용되고 있는 n-Hexan 추출물질법에 비하여 적외선 흡광법이 비교적 분석 시간이 적게 소요되고

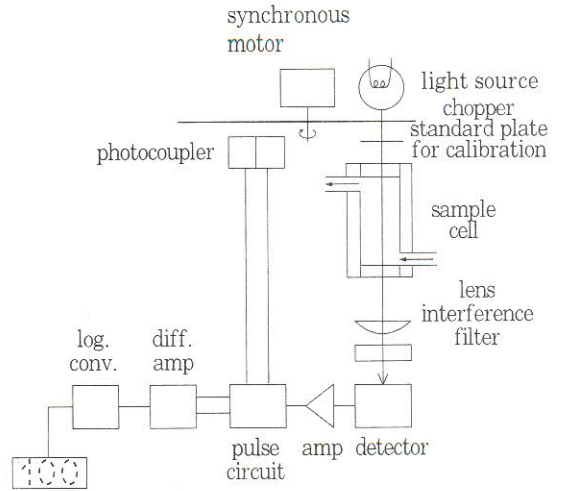


Fig. 2. Schematic of Oil-20 analyzer

적은 시료의 량으로도 유분 함량 분석이 가능하다는데 착안하여 두 방법을 비교 분석하기 위해 oil-20 oil analyzer (Nippon Instrument)를 이용하여 실험을 실시하였다.

n-Hexan추출물질법에서는 분액깔때기에 시료 1000ml를 취하여 pH 4.0 이하로 조정후 n-Hexan 20ml씩 2회 2분정도 진탕한 후 정지하여 n-Hexan층을 분리시킨 후 다시 수층에 n-Hexan 20ml를 넣어 진탕하고 정지한 후 앞의 n-Hexan층과 합한다. 증류수 20ml정도로 수회 씻은 후 수층을 버리고 n-Hexan층에 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 후 PS 여지로 여과한다. n-Hexan을 항량으로 하여 무게를 잰 증발용기에 추출액을 따라내고서 5ml n-Hexan으로 여지를 두번 씻어 증발용기에 합친다. 추출액을 80℃의 evaporator에서 매초당 한 방울의 속도로 증류를 완료한 후 80±5℃의 건조기에 30분간 건조 후 정확히 30분간 실리카겔 데시케이터에서 방냉한 후 무게를 잰 다음 그 무게차로서 유분함량을 정한다. 이 실험을 실시하는데 요하는 시간은 전처리에서부터 증발용기의 중량을 측정하는데까지는 약 90분정도가 소요되었다.

$$\text{노말핵산추출물질 (mg/l)} = (a-b) \times 1000/V$$

a : 시험전후의 증발용기 무게차 (mg)

b : 바탕시험 전후의 증발용기 무게차 (mg)

V : 시료의 량 (ml)

표1은 n-Hexan 추출물질법에 의한 세차장 폐수와 섬유 폐수의 유분함량을 측정된 결과이다. 전반적으로 세차장 폐

수보다는 섬유폐수에서 다소 높은 유분함량을 보였다.

Table 1. Oil content of wastewater from car wash shop and textile manufactory by n-Hexan extraction-gravimetric method

unit : ppm

sample no.	car wash shop	textile manufactory
1	6.6	13.7
2	10.2	16.6
3	6.7	16.9
4	5.1	15.1
5	6.0	9.4
6	8.3	10.2
7	9.7	17.0
8	7.7	12.9
Mean±SD	7.5±1.78	14.0±2.98

Oil-20 유분분석기를 이용한 적외선 흡광법에서 시료의 량은 50ml를 사용한다. 분액깔대기에 50ml의 시료를 취하여 사염화탄소 10ml를 가하여 진탕을 시킨다. 진탕 동안 내부압이 증가되므로 기끔씩 콧을 열어서 내부압과 외부압을 같게 만들면서 진탕을 5분간 진행시킨 다음 층 분리가 되도록 15분간 정지시킨다. 완전하게 층 분리가 되고나면 아래층에 있는 사염화탄소층을 분액깔대기의 콧 바로위에 경계면이 올 때까지 조용히 따라낸 후 비록 작은 량일 지라도 분액깔대기의 벽면에 남아 있을 수도 있는 유분을 완전히 추출하기 위해 콧을 닫고서 분액깔대기를 수평으로 누여 천천히 돌린 후 분액깔대기에 남아 있는 나머지 사염화탄소층을 전부 따라낸다. 만약 사염화탄소층에 부유물질이 존재하면 PS filter를 이용해 filtration을 하여야만 된다. 그러나 유분 함량이 저 농도 일 경우는 여지로 인한 유분 손실의 가능성을 배제시키기 위해서 filtration 대신, 부유물이 가벼워 사염화탄소층에 뜰 경우는 사염화탄소층을 아주 천천히 방울 방울 떨어뜨려서 부유물이 섞이지 않게 하고 부유물이 무거운 경우는 침전시킨 후 상층의 사염화탄소층을 추출액으로 사용한다. 그 추출액중 약 6~7ml를 syringe에 옮겨 Oil-20 유분분석기의 셀에 주입시켜서 디지털 판에 나오는 수치가 안정될 때까지 수 분 기다린 후 그 값을 유분의 농도로 취했으며 신뢰도를 위해 시료당 5회 반복 측정을 실시하였다. 이 때 시료의 전처리에서부터 oil analyzer에서 측정하는데까지 걸린 시간은 약 45분 정도였다. 적외선 흡광법으로 측정된 세차장 폐수와 섬유폐수중의 유분함량은 표2, 표3과 같다.

세차장 폐수에서 n-Hexan 추출물질법에 의한 8개 시료의 평균 유분농도는 7.5±1.78mg/l 이고 적외선 흡광

Table 2. Oil content of wastewater from car wash shop by infrared absorbance method

unit : ppm

Sample no.	Replicates					Mean	Std. dev.
	1	2	3	4	5		
1	7.1	7.3	7.6	7.4	7.5	7.38	0.172
2	11.0	11.2	11.0	11.4	11.6	11.24	0.233
3	7.3	7.4	7.6	7.6	7.4	7.46	0.120
4	5.8	5.6	5.3	5.8	5.7	5.64	0.185
5	6.8	6.5	6.7	6.9	6.9	6.76	0.150
6	8.9	9.0	9.1	9.0	9.2	9.04	0.102
7	10.5	10.7	10.8	10.6	10.7	10.66	0.102
8	8.5	8.9	8.6	9.0	8.9	8.78	0.194
overall						8.37	0.157

Table 3. Oil content of wastewater from textile manufactory by infrared absorbance method

unit : ppm

Sample no.	Replicates					Mean	Std. dev.
	1	2	3	4	5		
114.9	15.2	15.3	15.0	15.4	15.16	0.185	
2	17.0	17.3	17.5	17.2	17.5	17.30	0.190
3	17.8	17.9	18.0	17.9	18.1	17.94	0.102
4	16.4	16.2	16.6	16.5	16.6	16.46	0.150
5	10.5	10.8	10.8	10.9	10.7	10.74	0.136
6	11.4	11.2	11.5	11.3	11.4	11.36	0.102
7	18.1	18.0	18.2	18.2	18.4	18.18	0.133
8	14.6	14.2	14.5	14.4	14.6	14.46	0.150
overall						15.20	0.144

법에서는 8.37±0.157mg/l 이며, 섬유 폐수에서는 n-Hexan 추출물질법의 평균 유분농도는 14.0±2.98mg/l 이고 적외선 흡광법의 평균유분농도는 15.20±0.144mg/l 로서 두 종류의 폐수 모두에서 적외선 흡광법이 높은 결과를 보였다.

n-Hexan 추출물질법에서는 주로 시료의 량을 1000ml 를 사용하는데 만약 유분함량이 5mg/l 이하인 경우는 4000ml를 취하도록 하고 있는 반면에 적외선 흡광법에서는 50ml의 시료를 취하면 된다. 또 n-Hexan추출물질법의 분석과정은 크게 추출, 증발, 건조, 방냉의 4단계를 거쳐야 하지만 적외선 흡광법에서는 추출, injection 두 단계로만 분석을 함으로 분석시간이 반정도 절약되었다.

n-Hexan 추출물질법과 적외선 흡광법간의 유의성을 검정하기 위한 T-test 결과는 표4와 같다. SAS 통계처리 프로그램에 의하여 α=0.05에서 유의성을 검정해 본 결과 세차장 폐수와 섬유 폐수 또한 전체 시료에서 n-Hexan 추출물질법과 적외선 흡광법간의 유의한 차이가 없어 두 시험법이 같다는 가설을 수용하고 있다. 또한

n-Hexan 추출물질법과 적외선 흡광법간의 상관관계는 그림3과 같다. 두 방법 사이의 regression 분석을 한 결과 상관계수가 0.96으로 매우 높은 상관성을 보였으며 두 방법간의 회기방정식은 $Y=1.0389X+0.6130$ 이었다.

두 측정법의 회수율을 구하기 위해 n-Hexan 추출법에서는 100ppm의 유분 표준액을 각각 25ml, 50ml, 75 ml 취하여 최종 부피가 500ml가 되도록 하고 infrared absorbance method에서는 유분 표준액을 각각 2.5ml, 5ml, 7.5ml 취하여 최종 부피가 50ml가 되게 하여 각각 5, 10, 15ppm의 target sample을 만들었다. 회수율 분석 결과 n-Hexan 추출법에서는 회수율이 92.6%가 되었고 5회 연속 반복한 적외선 흡광법에서는 회수율이 93.1%로 나타났다. 두 분석방법에서의 회수율은 거의 차이가 없었다.

結 論

Table 4. Statistical analysis of T-value between n-Hexan extraction method and infrared absorbance method with different samples

	Prob> T	F value	Prob>F	DF	ANOVA result
car wash	0.3816	1.16	0.8484	(7,7)	no significance(equal)
textile	0.4118	1.08	0.9201	(7,7)	"
total	0.4867	1.08	0.8829	(15,15)	"

DF=degree of freedom
Result based on $\alpha=0.05$
SAS statistic system

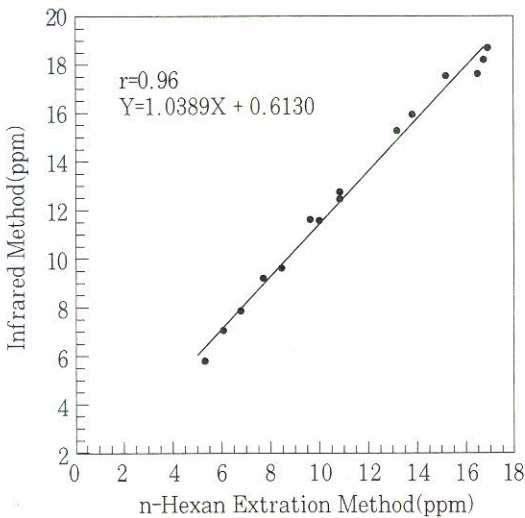


Fig. 3. Correlation between n-Hexan extraction method and infrared absorbance method

폐수중의 유분함량 분석을 위한 환경오염공정시험법인 n-Hexan 추출물질법과 Oil-20 유분분석기를 이용한 적외선 흡광법을 서로 비교분석하기 위해 실시한 실험에서 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. n-Hexan 추출물질법에 의한 세차장 폐수의 평균 유분함량은 7.5mg/l 이고 섬유 폐수는 14.0mg/l 였으며, 적외선 흡광법에서의 세차장 폐수의 평균 유분함량은 8.4mg/l 이고 섬유폐수는 15.2mg/l 였다.

2. n-Hexan 추출물질법의 분석과정은 추출, 증발, 건조, 방냉의 단계를 거쳐야 하지만 적외선 흡광법에서는 추출과 injection의 두 단계로 분석이 완료되므로 Oil-20 유분분석기를 이용한 적외선 흡광법에서 유분함량 분석시 45분이 소요 된 반면 n-Hexan 추출물질법에서는 90분 소요되었다.

3. 두 분석방법간의 T-검정에서는 $\alpha=0.05$ 에서 유의한 차이가 없이 가설을 수용 하였으며 regression 분석 결

Table 5. % Recovery of oil content from different concentrations of standard unit : ppm

Target concentration (std.)	n-Hexan method		NIR method	
	concentration	% recovery	concentration	% recovery
5.0	4.6	92.0	4.6	92.0
10.0	9.3	93.0	9.4	94.0
15.0	13.9	92.7	14.0	93.3
mean		92.6		93.1

과 상관계수가 0.96으로 두 분석방법간의 매우 높은 상관성을 보였으며 회기방정식은 $Y=1.0389X+0.6130$ 이었다.

4. n-Hexan 추출물질법에 의한 유분함량의 회수율은 92.6%이고 적외선 흡광법에 의한 유분함량의 회수율은 93.1%로서 두 분석방법간의 회수율은 거의 일치를 보였다.

参考文献

1. A.P.Bentz: Anal. Chem., 48:455A (1976).
2. E. R. Adlard: J. Inst Petrol., 58:63 (1972).
3. Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society: 3rd edn., AOCE, Champaign, IL (1978).
4. 環境部: 環境汚染公正試験方法 (1996).
5. 齊藤, 萩原: 排水中の微量油分の溶媒抽出-赤外線分析法による定量, 分析化学, 21:1236 (1972).
6. 山本, 松下, 石谷, 久下: 工場排水中の油分測定における問題点, 水処理技術, 15:11 (1974).