

## 水中有機性物質에 對한 酸素要求量 比較調查

環境調査科

韓商運·李忠彥·金洪濟

### Studies on the oxygen demand for dissolved organic matters in water

Environmental Research Division

Han Sang-Un, Lee Choong-Un, Kim Hong-Je

#### ==Abstract==

BOD and COD determination, one of the most important methods to assess water quality is the measurement of oxygen consumption produced by oxidizable organic and inorganic materials and applied widely to measure the waste loading. BOD determination needs five days to obtain the results, and COD determination has many alternative methods, such as acidic or alkalic permanganate method and dichromate method.

Dichromate method completed in a 2hr and show a reasonable result, we have determined the dichromate method of the 53 streamwater, and 10 kinds of organic compounds. From these results, we can be able to induce inter relationship among COD (Cr), COD (Mn) and BOD. We extrapolated the value of BOD and COD(Mn) from the coefficient of correlation.

#### 緒 論

都市人口의 增大 및 産業體의 大型化와 密集化 現象에 따라 生活下水와 産業廢水 放流量 및 廢棄物의 增加로 因하여 河川이나 沿岸의 水質汚染이 深化되고 있다.

有機物質이 河川이나 沿岸에 流入되던 有機物質은 微生物 等의 自淨作用에 依해 分解된다.

水中有機物質 汚染 狀態把握의 間接指標로서 水中의 被酸化性 物質 試驗法으로 BOD, COD, TOC, TOD 等 有機物質酸化에 要하는 酸素量을 測定할 수 있는 方法이 있으나, 모든 汚染物質의 酸素消費量을 測定할 수 있는 劃一的인 方法은 아직 確立되어 있지 않다.<sup>1)</sup>

水質汚染의 狀態把握의 間接指標로서 水中의 被酸化性 物質 試驗法인 BOD, COD試驗法이 널리 使用되고 있으나, BOD는 微生物의 量, 微生物의 種類, 酵素濃度, 기질濃度, 放害物質濃度 等 많은 因子의 影響을 받으나 生物化學的으로 分解可能한 有機物이 測定되므로

生物化學的의 下. 廢水 處理 및 水質汚染度 把握에 重要한 資料가 되며, COD는 一定한 強力 酸化劑를 使用하여 一定條件으로 試料水를 處理할 때 消費되는 酸化劑의 量으로 나타내나 測定條件, 즉 酸化劑의 種類와 濃度, 酸化溫度, 反應時間, 特히 汚染物質의 濃도에 따라 測定值가 相當히 다르게 된다.<sup>2)</sup>

COD는 우리나라 環境汚染公定試驗法<sup>3)</sup>에서는 酸性 100°C에서  $KMnO_4$ 에 의한 化學的 酸素要求量으로 測定하게 되어있으며, 美國標準試驗法(APHA)<sup>4)</sup>에서는 2시간 동안에  $K_2Cr_2O_7$ 에 依해 消費되는 酸素要求量으로 COD值를 使用하고 있으며, COD試驗에 使用되는 COD值의 結果에는 꼭 酸化劑의 種類와 反應時間을 標示<sup>5)</sup>하여야 하며, COD는 實驗에 30分~2時間이 所要되며, BOD는 5日間이 所要된다. 이에 本 研究에서는 COD (Cr) 試驗法과 COD(Mn), BOD試驗法 試驗을 河川水와 有機化合物을 試料로 하여 實驗한 結果, 各 試驗法에서 相互間의 相關關係<sup>6)</sup>가 높은 比較的 良好한 結果를 얻었으며, COD(Cr)을 測定하여 COD(Mn) 또는 BOD로 換算適用할 수 있는 相關性을 얻었다.

材料 및 方法

1. 試料

本 實驗에서 使用한 試料는 河川水 53個와 有機化合物 10個를 試料로 使用하였다.

Table 1. Analytical data of stream water & Organic compounds

Stream water group	Sample	Analytical data(mg/l)		
		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	BOD	Mn
Stream water I	1	12	1.4	2.6
	2	12	1.2	3.0
	3	14	1.2	3.0
	4	18	1.8	4.8
	5	48	6.0	10.2
	6	32	8.4	8.2
	7	16	7.2	7.2
	8	18	8.8	10.0
	9	36	18	17.2
	10	40	15	13.8
Stream water II	1	92	60	34.4
	2	88	24	45.6
	3	60	36	27.2
	4	88	64	48
	5	60	38	35.2
	6	84	63	35.2
	7	52	38	28.8
	8	156	66	52
	9	126	52	41
	10	212	75	90
	11	88	31	22
	12	124	64	41
Stream water III	1	204	93	68
	2	156	99	36
	3	204	116	25.6
	4	204	116	33.6
	5	124	84	42.4
	6	84	84	39
	7	244	90	57
	8	124	90	50.4
	9	112	81	42
	10	156	96	49

	11	116	82	45.6
	12	176	112	37
	13	196	116	40
Stream water IV	1	240	138	92
	2	152	120	41.6
	3	196	138	58
	4	132	120	39
	5	146	132	60
	6	164	108	27
	7	220	129	136
	8	212	162	74
Stream water V	1	184	180	41.6
	2	256	216	104
	3	280	180	98
	4	200	198	55
	5	452	400	164
	6	240	186	57
	7	544	234	104
	8	240	210	82
	9	180	164	57
Organic compounds	1	33.6	0	2.2
	2	104	76	90
	3	94.4	36	43.8
	4	30.4	30	21.5
	5	126.9	54	123
	6	99.2	66	63
	7	100.8	36	61
	8	121.8	105	67
	9	100.8	60	64
	10	107.2	80	72.5

2. 實驗方法

1) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>法에 의한 COD

美國 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater에 따라 試驗하였다.

2) 酸性 100°C에서 KMnO<sub>4</sub>에 의한 COD

環境廳告示 第83-9號(83.8.24) 環境汚染公定試驗法(水質編)中 化學的 酸素要求量 試驗法 中 1) 法에 따라 試驗하였다.

3) 生物化學的 酸素要求量 BOD

環境廳告示 第83-9號(83.8.24) 環境汚染公定試驗法(水質編)中 生物化學的 酸素要求量 試驗法에 따라 試驗하였다.

### 實驗結果 및 考察

試料인 河川水 및 有機化合物에 대한 COD(Cr), BOD, COD(Mn) 測定結果는 表 1과 같으며, 測定值로 부터 COD(Cr)에 對한 BOD 및 COD(Mn)의 相關關係를 求하여 相關關係의 有意水準表를 作成하여 有意性を 檢討하였으며, 回歸直線을 求하였다.

#### 1) 相關係數와 有意性的 檢討

COD(Cr)에 對한 BOD 및 COD(Mn)의 相關係數는 表 2와 같으며, COD(Cr)에 對한 BOD와 相關關係의 有無는 Stream I. II. III. IV. V 및 Organic Compounds 모두 有關하며, COD(Cr)에 對한 COD(Mn)와 相關關係의 有無는 Stream I. II. IV. V 및 organic compounds는 有關하나 Stream III은 無關하다. 여기서 살펴보면 Stream III은 相關性이 없으며, 全體的으로 볼

Table 2. Correlation coefficient of BOD & COD(Mn) by COD(Cr) in samples

Group	BOD/COD(Cr)	COD(Mn)/COD(Cr)	ro	r(n-2, 0.05)	Correlation (+) or (-)	Number of samples
Stream water I	COD(Cr)	BOD(Cr)	0.660*	0.632	ro>r(+)	10
		COD(Mn)	0.766**	0.632	ro>r(+)	10
Stream water II	COD(Cr)	BOD(Cr)	0.684*	0.576	ro>r(+)	12
		COD(Mn)	0.867**	0.576	ro>r(+)	12
Stream water III	COD(Cr)	BOD(Cr)	0.662*	0.553*	ro>r(+)	13
		COD(Mn)	0.142	0.553	ro<r(-)	13
Stream water IV	COD(Cr)	BOD(Cr)	0.621	0.666	ro<r(-)	9
		COD(Mn)	0.772*	0.666	ro>r(+)	9
Stream water V	COD(Cr)	BOD(Cr)	0.661	0.666	ro<r(-)	9
		COD(Mn)	0.749*	0.666	ro>r(+)	9
Organic compounds	COD(Cr)	BOD(Cr)	0.755	0.632	ro<r(-)	10
		COD(Mn)	0.87**	0.632	ro>r(+)	10

\* p<0.05  
\*\* p<0.01

Table 3. Regression equation of BOD & COD(Mn) by COD(Cr) in samples

Group	Factor		Regression equation
	X	Y	
Stream water I	COD(Cr)	BOD	Y=0.298X-0.431
		COD(Mn)	Y=0.286X+0.964
Stream water II	COD(Cr)	BOD	Y=0.249X+25.398
		COD(Mn)	Y=0.333X+7.568
Stream water III	COD(Cr)	BOD	Y=0.184X+67.127
		COD(Mn)	Y=0.033X+38.179
Stream water IV	COD(Cr)	BOD	Y=0.251X+85.421
		COD(Mn)	Y=0.671X-56.563
Stream water V	COD(Cr)	BOD	Y=0.372X+112.196
		COD(Mn)	Y=0.224X+20.67
Organic compounds	COD(Cr)	BOD	Y=0.682X-8.383
		COD(Mn)	Y=0.682X-20.081

때 COD(Cr)에 대한 BOD 및 COD(Mn)의 相關係數는 良好한 結果로 有意性이 있다고 思慮된다.

2) 相關圖와 回歸方程式

COD(Cr), BOD, COD(Mn) 測定結果에서 COD(Cr)을 獨立變數(X)로 하고 BOD와 COD(Mn)를 從屬變數(Y)로 하여 一次方程式인  $Y=kx±b$ 의 回歸方程式으로 表示하면, COD(Cr)에 대한 BOD 및 COD(Mn)의 回歸方程式은 表3과 같다.

3) 比(換算係數)

表 2에서 COD(Cr)에 대한 BOD COD(Mn)의 相關率을 算出하면 表 4와 같으며, 여기서 誘導된 比(換算係數)를 表 5로 表示하였다.

**Table 4.** Correlation ratio of BOD, COD(Mn) by COD(Cr) in stream water

Stream water Group	Sample	COD(Cr)	
		BOD/ COD(Cr)	COD(Mn)/ COD(Cr)
Stream water I	1	0.12	0.22
	2	0.10	0.25
	3	0.09	0.21
	4	0.10	0.27
	5	0.13	0.21
	6	0.26	0.26
	7	0.45	0.45
	8	0.49	0.56
	9	0.50	0.48
	10	0.38	0.35
	mean	0.26	0.33
Stream water II	1	0.65	0.37
	2	0.27	0.52
	3	0.6	0.45
	4	0.73	0.55
	5	0.63	0.59
	6	0.75	0.42
	7	0.73	0.55
	8	0.42	0.33
	9	0.41	0.33
	10	0.35	0.42
	11	0.35	0.25
	12	0.52	0.43
	mean	0.53	0.43

Stream water III	1	0.46	0.33
	2	0.63	0.23
	3	0.57	0.13
	4	0.57	0.16
	5	0.68	0.34
	6	1.00	0.46
	7	0.37	0.23
	8	0.73	0.41
	9	0.72	0.38
	10	0.62	0.31
	11	0.71	0.39
	12	0.64	0.21
	13	0.59	0.20
	mean	0.64	0.29
Stream water IV	1	0.58	0.38
	2	0.79	0.27
	3	0.70	0.30
	4	0.91	0.30
	5	0.90	0.41
	6	0.66	0.16
	7	0.59	0.62
	8	0.76	0.35
	9	0.65	0.42
	mean	0.73	0.31
Stream water V	1	0.98	0.23
	2	0.84	0.41
	3	0.64	0.35
	4	0.99	0.28
	5	0.88	0.36
	6	0.78	0.24
	7	0.43	0.19
	8	0.88	0.34
	9	0.91	0.32
	mean	0.81	0.30
Organic compounds	1	0	0.07
	2	0.73	0.87
	3	0.38	0.46
	4	0.99	0.71
	5	0.43	0.97
	6	0.67	0.64
	7	0.36	0.61
	8	0.86	0.55
	9	0.60	0.63
	10	0.75	0.68
	mean	0.58	0.62

#### 4) 信賴度の 檢討

試料의 酸化性物質을 測定한 結果를 分析評價하기 위하여 BOD 및 COD(Mn)의 實測値와 相關率로 부터 COD(Cr)의 推定値에 對하여 一般의인 統計學的 平均値, 標準偏差, 變異係數(%)를 求하여 殘餘百分率 度數分布圖에 의하여 信賴度を 檢討하였다.

또한 BOD 및 COD(Mn)의 實測値와 回歸方程式에 COD(Cr) 實測値를 代入하여 計算한 BOD 및 COD(Cr)의 推定値에 對하여 表示된 殘餘百分率 度數分布圖에 의하여 信賴度を 檢討하였다.

가. 回歸方程式에 依한 推定 BOD 및 COD(Mn)의 信賴度.

試料의 BOD 및 COD(Mn) 實測値와 回歸方程式에 COD(Cr)의 實測値를 代入하여 求한 BOD 및 COD

(Mn) 推定値와의 差를 殘餘分으로하여 이 殘餘分을 實測値로 나누어 表 6 과 같이 殘餘百分率 度數分布圖로 나타내어 推定値와의 信賴度を 檢討하였으며 그 結果는 表 5 에서 얻은 變異係數(%)와 類似한 信賴도를 나타내었다.

나. 比(換算係數)에 의한 推定 BOD 및 COD(Mn)의 信賴度

試料의 BOD 및 COD(Mn) 實測値와 COD(Cr)의 實測値에 相關率을 곱하여 BOD 및 COD(Mn)를 推定하여 이 殘餘分을 實測値로 나누어 殘餘百分率을 算出하여 表 7 과 같이 殘餘百分率 度數分布圖로 나타내어 推定値의 信賴度を 檢討하였으며, 그 結果는 表 5 에서 얻은 變異係數(%)와 類似한 信賴도를 나타내었으며, 表 6 에서와 같이 回歸方程式에 의한 信賴度の 檢討結果

Table 5 Ratio (Correlation factor)

Group	Variability	COD(Cr)	
		BOD/COD(Cr)	COD(Mn)/COD(Cr)
Stream water I	Mean	0.29	0.33
	Standard deviation	0.45	0.37
	Coefficients of variation (%)	17.3	35
	Number of samples	10	10
Stream water II	Mean	0.53	0.43
	Standard deviation	0.36	0.38
	Coefficients of variation (%)	19	21
	Number of samples	12	12
Stream water III	Mean	0.64	0.29
	Standard deviation	0.29	0.23
	Coefficients of variation (%)	17	26
	Number of samples	13	13
Stream water IV	Mean	0.73	0.36
	Standard deviation	0.40	0.87
	Coefficients of variation (%)	23	32
	Number of samples	9	9
Stream water V	Mean	0.81	0.30
	Standard deviation	0.56	0.30
	Coefficients of variation (%)	32	46
	Number of samples	9	9
Organic compounds	Mean	0.58	0.62
	Standard deviation	0.90	1.01
	Coefficients of variation (%)	63	29
	Number of samples	10	10

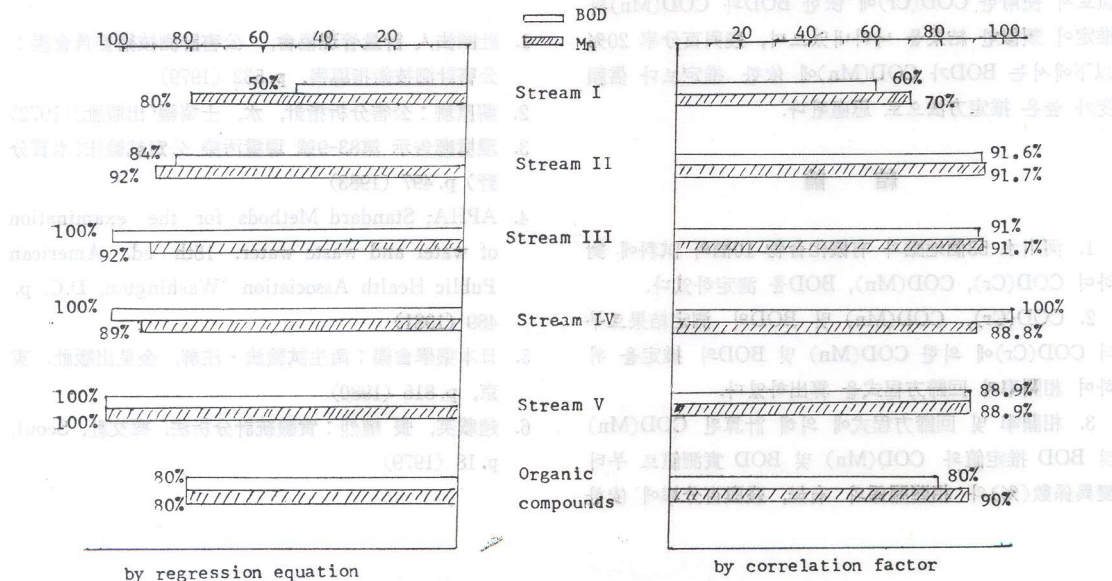
**Table 6** Frequency distribution of residual percentage estimated by regression equation

BOD COD	Estimation of BOD COD	Class interval (%)	Stream water I	Stream water II	Stream water III	Stream water IV	Stream water V	Organic compounds	
			by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	
BOD	Estimation of BOD	0-20	10	67	92	100	78	50	
		21-50	40	17	8		22	30	
		51-80		8					20
		81-100		8					
		100-	50						
COD	Estimation of COD	0-20	10	67	77	56	44	50	
		21-50	70	25	15	33	56	30	
		51-80	20	8	8			10	
		81-100				11			
		100-						10	

**Table 7** Frequency distribution of residual percentage estimated by correlation factor

BOD COD	Estimation of BOD COD	Class interval (%)	Stream water I	Stream water II	Stream water III	Stream water IV	Stream water V	Organic compounds
			by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)	by COD (Cr)
BOD	Estimation of BOD	0-20	20	33.3	83	77.8	77.8	40
		21-50	40	58.3	8	22.2	11.1	40
		51-80			8			20
		81-100		8			11.1	
		100-	40					
COD	Estimation of COD	0-20	10	41.7	25	44.4	55.6	60
		21-50	60	50	66.7	44.4	33.3	30
		51-80	10	3	8		11.1	
		81-100				11.1		
		100-						10

**Table 8** Cumulative frequency less than residual percentage, 50 in stream water & organic compounds



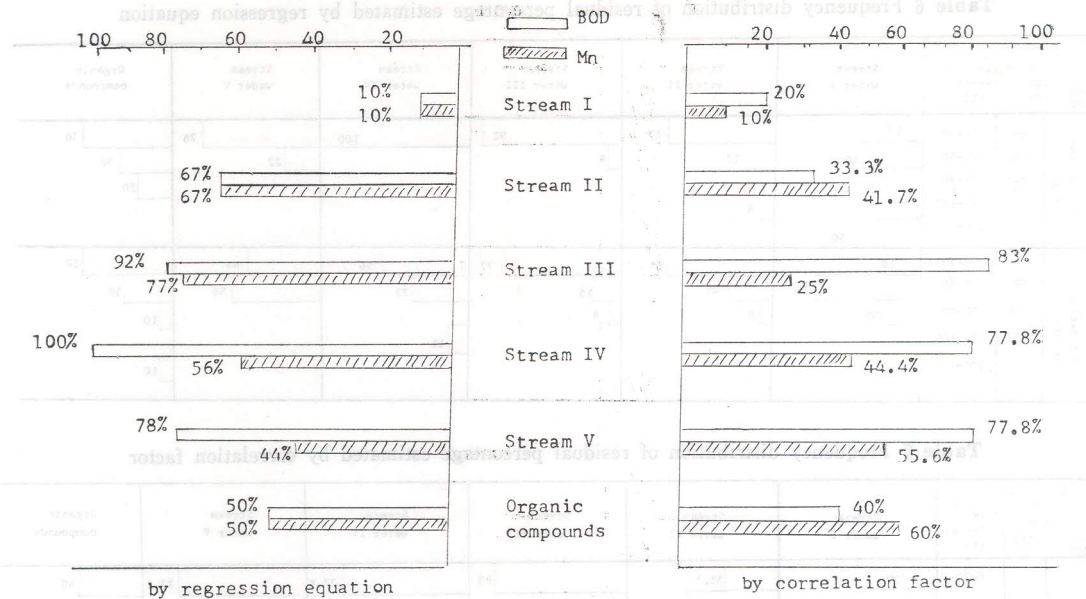


Table 9. Cumulative frequency less than residual percentage, 20 in stream water & organic compounds

良好한 결과를 얻었다.

다. 推定方法의 比較

BOD 또는 COD(Mn)의 推定方法으로 使用되는 實測值로서 COD(Cr)의 實測值를 使用하여 推定하는 方法을 相互 比較 檢討하기 위하여, 殘與百分率에 依한 累積度數의 比較度를 殘與百分率 50% 以下일 때를 表 8 로, 殘與百分率 20% 以下 일때를 表 9 로 나타내었다.

이 圖表에서 보면 殘與百分率 50% 以下에서는 實測值로서 使用한 COD(Cr)에 依한 BOD와 COD(Mn)의 推定이 類似한 結果를 나타내었으며, 殘與百分率 20% 以下에서는 BOD가 COD(Mn)에 依한 推定보다 信賴度가 높은 推定方法으로 思慮된다.

### 結 論

1. 河川水 53個地點과 有機化合物 10個의 試料에 對하여 COD(Cr), COD(Mn), BOD를 測定하였다.
2. COD(Cr), COD(Mn) 및 BOD의 測定結果로부터 COD(Cr)에 의한 COD(Mn) 및 BOD의 推定을 위하여 相關率과 回歸方程式을 算出하였다.
3. 相關率 및 回歸方程式에 의해 計算된 COD(Mn) 및 BOD 推定值와 COD(Mn) 및 BOD 實測值로부터 變異係數(%)와 相關關係의 有無, 殘與百分率에 依한

度數分布와 殘與百分率에 依한 累積度數表로 信賴度를 檢討하였다.

4. 信賴度檢討 結果에 의하면, 相關率과 回歸方程式에 依한 BOD와 COD(Mn)의 推定은 비슷한 結果를 얻을 수 있었으며, COD(Mn)과 BOD의 推定에서 推定이 良好한 結果를 얻을 수 있었다.

### 參 考 文 獻

1. 社團法人 計量管理協會, 公害計測技術委員會編: 公害計測技術指導書. p. 532 (1979)
2. 薪原耕: 公害分析指針, 水, 土壤編(出版社)(1972)
3. 環境廳告示 第83-9號 環境汚染 公定試驗法(水質分野) p. 497 (1983)
4. APHA: Standard Methods for the examination of water and waste water. 15th ed. American Public Health Association Washington, D.C. p. 489 (1981)
5. 日本藥學會編: 衛生試驗法·注解, 金星出版社. 東京, p. 815 (1980)
6. 趙載英, 張 權烈: 實驗統計分析法. 鄉文社, Seoul, p. 18 (1979)