

水中水銀 및 鉛의 濃度가 BOD값에 미치는 影響에 關하여

전남대학교 의과대학 예방의학교실

〈指導教授：宋仁炫〉

文 在 棟

—Abstract—

Effect of Mercury and Lead on the Biochemical Oxygen Demand (BOD)

Jai Dong Moon

Department of Preventive Medicine, Medical School, Chonnam National University

(Directed by Prof. In Hyun Song)

In order to estimate interfering effects of mercury and lead on biochemical oxygen demand (BOD), BOD in 18 effluent samples were measured under three different concentrations of mercury and lead.

The results obtained were as follows:

1. Biochemical oxygen demand(BOD) was decreased under the presence of mercury and lead, with parallel correlation of mercury concentration.
2. High correlations were noted between original BOD concentration and decreasing amount of BOD when concentrations of mercury or lead were increased.
3. When the lead concentration was high, the close correlation was observed between total organic carbon(TOC) and decreasing amount of BOD.
4. There was a negative correlation between TOC/BOD ratio and decreasing amount of BOD when the mercury concentrations were high.

I. 서 론

인구증가와 도시화 현상은 수자원의 수요증가와 함께 수질오염을 증대시켰으며 실제 Minamata병, Itai Itai 병등 환경보건학적으로 큰 충격을 주었던 공해문제들도 수질오염으로 초래된 결과였다.¹⁾ 이러한 이유로 지역적, 국가적 혹은 국제적으로 종합적인 수질관리와 오염방지를 위한 노력이 행해지고 있는데 오염을 방지하기 위해서는 먼저 오염원의 파악과 함께 전반적인 오염도의 측정이 선행되어야 한다. 오염도를 측정하기 위해서는 각각의 오염물질을 모두 측정하는 것이 이상적이겠으나 현실적으로는 몇 가지 항목 이외에는 불가능하거나 불필요한 경우가 많다. 그러므로 수질의 오염도는 흔히 수중 유기물질의 양과 이에 따른 수질변

화를 비특이적으로 측정하여 전반적인 오염정도를 나타내는 종합지표로 표시하는 것이 대부분이다. 이러한 종합지표 중에서 현재 널리 쓰이고 있는 것으로는 생물화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand: BOD), 화학적 산소요구량(Cheical Oxygen Demand: COD), 용존산소(Dissolved Oxygen: DO) 등이 대표적이다.²⁾ 이 가운데 BOD는 생물생태학적으로 의의가 크므로 가장 대표적인 수질오염의 종합지표로 사용되고 있는데 이는 수중에 있는 유기물질이 미생물에 의해 무기물과 gas체로 분해되기 위해 소비하는 산소량을 ppm으로 나타낸 것이다.^{2,3)} 따라서 측정할 하수 중에 미생물의 분해작용에 영향을 미치는 성분이 포함되어 있는 경우 동일한 오염도에도 불구하고 BOD치는 상당한 변화를 가져올 수 있음을 추측할 수 있다. 일반적으로 BOD에 영향을 미칠 수 있는 인자들로서는 잔류염소

화합물, 유독물질, pH, 온도, 질화작용 등이 알려져 있다.^{2,3)} 특히 유독물질로서 중금속들은 그 사용범위와 양이 증가하고 있어서 수질오염에 큰 비중을 차지하고 있으며 그 결과 BOD의 간접인자로서의 역할도 클 것으로 생각할 수 있다.^{1,3)} 이에 저자는 수질오염의 직접 지표로 이용되고 있는 수중 총 유기탄소량(Total Organic Carbon: TOC)²⁾ 측정법으로 오염도를 측정하고 수銀 및 鉛의 농도에 따른 BOD의 변화를 관찰함으로써 BOD에 미치는 중금속의 영향에 대하여 고찰하여 보고자 하였다.

II. 연구방법

1. 시료의 채취

시료는 18회에 걸쳐 광주시 인근 지역에서 유출되는 생활하수를 APHA의 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater³⁾의 방법에 따라 10:00~14:00시 사이에 용량 2l의 有檢 Polyethylene 병에 채수하여 밀전한 후 실험실로 즉시 이송하여 채수 2시간 이내에 측정하였다.

2. 측정방법

a. TOC

시료에 2N HCl을 가하여 수중의 무기탄소를 제거하고 잔존한 탄소화합물은 총유기탄소 분석기(美 Ionics 사, Model 1258)를 이용하여 900°C에서 완전산화시켜 발생되는 CO₂를 적외선 분광기에 통과시켜 흡광도를 측정하였다. 매 시료는 3회이상 측정후 그 평균치를 그 시료의 대표 TOC치로 하였다.

b. BODs

① 水銀 및 鉛: 99.9%의 Mercury metal과 Lead metal을 자기 질산에 녹여 1000μg/ml의 용액을 만들고 다시 희석하여 3μg/ml, 30μg/ml, 300μg/ml의 용액으로 만들었다.

② 전처치: 채취된 시료는 1N H₂SO₄와 NaOH용액으로 pH 6.5~7.5로 중화시키고 잔류염소는 존재시 Na₂SO₃용액으로 제거하였으며 수은분석기(Perkin-Elmer, 50A)와 원자 흡광광도계(IL 551)로써 중금속이 존재하지 않음을 확인하였으며 온도를 20±1°C로 유지시켰다.

③ 희석: 용량 300ml의 희석 BOD병에 30ml의 시료를 넣고 水銀 및 鉛용액을 자기 일정농도를 유지할 수 있도록 첨가한 다음 준비된 희석수로 채우고 15분 후 멤브레인 전극법으로 DO(Dissolved oxygen)를 측정하고 마개를 막아 20±1°C로 유지된 부란기에 5일간 저

장하였다가 다시 DO를 측정하여 다음 계산식에 의하여 BOD값을 구하였다.

$$\text{④ 계산: BOD(mg/l)} = \frac{D_1 - D_2^3)}{P}$$

D₁: 희석시료를 만들어 15분후에 측정된 DO

D₂: 20°C에서 5일간 보관후의 희석시료의 DO

P: 사용한 시료의 분율(Decimal Fraction)

III. 성 적

1. 原시료의 BOD 및 TOC

중금속이 존재하지 않는 시료에서의 BOD는 그 농도가 최고 49.3ppm에서 최저 11.0ppm까지의 범위에 걸쳐 분포하고 있으며 그 평균값은 30.2ppm으로 나타났다. TOC의 경우 최고 68.0ppm에서 최저 6.3ppm까지의 범위에 걸쳐 나타나 있으며 그 평균치는 29.2ppm으로 나타나 있다(표 1).

2. 水銀 및 鉛 존재하의 BOD분포

수중 水銀농도 0.01, 0.1, 1.0ppm에서의 BOD를 보면 각각 평균치가 29.2, 24.5, 17.1ppm으로 나타나 原水의 BOD에 비해 각각 평균 0.9, 5.7, 13.1ppm의 감소를 보여 그 감소율이 3.1%, 18.8%, 43.2%로 나타나므로 수중의 水銀농도가 상승할수록 BOD감소량도 증가함을 알 수 있다. BOD감소량은 수중의 水銀농도에 따라 통계학적으로 유의한 차이를 나타내고 있다(p<0.1) (표 2-a). 한편, 수중 鉛농도 0.1, 1.0, 10.0ppm에서의 BOD는 각각 평균치가 26.0, 26.9, 24.4ppm으로 나타나 原水의 BOD에 비해 각각 평균 4.2, 3.3, 5.8ppm씩 감소를 가져와 감소율에 있어 14.9%, 10.7%, 19.2%로 나타나므로 수중 鉛농도의 증가에 따른 BOD감소량은 불규칙하게 변화함을 알 수 있다. 수중의 鉛농도에 따른 BOD감소량은 통계학적으로 유의한 차이를 나타내지 않았다(표 2-b).

Table 1. Concentrations of BOD & TOC

	N	Mean(ppm)	S.D.	Range
BOD	18	30.2	13.8	11.0~49.3
TOC	18	29.2	19.4	6.3~68.0

N: Number of cases

Table 2. Distribution of BOD levels under various Mercury and Lead concentrations

2-a. Mercury

(unit: ppm)

Conc.	N	BOD			△BOD*		
		Mean	S.D.	Range	Mean(%)	S.D.	Range
0.01	18	29.2	13.7	10.5~51.6	0.9(3.1)	1.7	-2.3~4.5
0.1	18	24.5	13.8	8.0~49.2	5.7(18.8)	3.8	0.1~14.0
1.0	18	17.1	14.3	0.5~48.6	13.1(43.2)	9.8	0.5~35.5

* Decreased BOD concentration, subtracted from each BODs of original samples

2-b. Lead

(unit: ppm)

Conc.	N	BOD			△BOD*		
		Mean	S.D.	Range	Mean(%)	S.D.	Range
0.1	18	26.0	14.2	1.5~43.8	4.2(14.9)	3.3	-0.3~ 9.5
1.0	18	26.9	14.0	3.5~43.5	3.3(10.7)	3.1	0.0~10.9
10.0	18	24.4	12.4	8.4~42.5	5.8(19.2)	8.0	0.5~31.3

* Decreased BOD concentration, subtracted from each BODs of original samples

3. 原水의 BOD 및 TOC농도에 따른 水銀 및 鉛의 영향

표 3.에서 보는 바와 같이 상관계수가 水銀농도 0.01ppm에서 0.070, 0.1ppm에서 0.120, 1.0ppm에서 0.300으로 나타나 水銀의 농도가 높을수록 BOD농도와 水銀의 BOD에 미치는 영향에 있어서 상관관계가 커짐을 알 수 있다. 그러나 각 水銀농도하에서 原水의 BOD농도와 이에 따르는 변화의 폭에 있어서는 모두 유의한 연관성을 나타내지 않고 있다.

또한 鉛의 경우 상관계수가 농도 0.1ppm에서 -0.020, 1.0ppm에서 0.057, 10.0ppm에서 0.459로 鉛의 농도가 높을수록 原水의 BOD와 鉛의 BOD에 미치는 영

향과의 상관관계가 커짐을 알 수 있다. 그러나 각 鉛의 농도하에서 原水의 BOD와 이에 따르는 BOD변화폭에 있어서는 농도 10.0ppm의 경우에만 中等度の 유의한 연관성을 나타내고 있다. 原水의 TOC의 농도에 따른 水銀과 鉛의 영향을 보면 水銀의 경우 각 농도하에서 상관계수가 -0.028, -0.229, -0.176으로 나타나 TOC의 농도에 따른 水銀의 BOD에 대한 영향 사이에는 어느 농도에서도 유의한 연관성을 발견할 수 없다.

그리고 鉛의 경우 각 농도하에서 상관계수가 0.162, 0.203, 0.256으로 나타나 鉛의 농도가 높아짐에 따라 TOC농도와 鉛의 BOD에 미치는 영향과의 상관관계가 커지고 있으나 어느 농도에서도 유의한 연관성을 발견할 수 없었다.

Table 3. Correlation of original BOD & TOC levels with △BOD* under various Mercury and Lead concentrations

3-a. Mercury

Conc. (ppm)	BOD(x)					TOC(x)				
	y=	a	+	bx	r	y=	a	+	bx	r
0.01	0.686			0.009	0.070	1.016			-0.002	-0.028
0.1	4.680			0.034	0.120	7.010			-0.045	-0.229
1.0	6.574			0.215	0.300	15.649			-0.089	-0.176

* See Table 2
y △BOD

3-b. Lead

Conc. (ppm)	BOD(x)			r	TOC(x)			r
	y=	a	+ bx		y=	a	+ bx	
0.1	4.374	-0.005	-0.020	3.412	0.028	0.162		
1.0	2.866	0.013	0.057	2.300	0.033	0.203		
10.0	-2.219	0.266	0.459	2.740	0.105	0.256		

* See Table 2
y ΔBOD

Table 4. Correlation of TOC/BOD ratio of original samples with ΔBOD* under various Mercury and Lead concentrations

Conc. (ppm)	TOC/BOD(x)			r
	y=	a	+ bx	
Hg	0.01	1.436	-0.528	-0.102
	0.1	10.250	-4.896	-0.415
	1.0	26.791	-14.767	-0.487
Pb	0.1	1.828	2.573	0.250
	1.0	1.095	2.321	0.240
	10.0	6.068	-0.270	-0.011

* See Table 2
y ΔBOD

4. TOC/BOC비와 水銀 및 鉛 존재시의 BOD 감소량의 관계

水銀의 경우 TOC/BOD비와 BOD에 대한 수은의 효과 사이에는 0.01ppm에서는 상관계수가 -0.102로 연관성이 거의 없으나 0.1ppm시 -0.415, 1.0ppm시 -0.487로 모두 유의한 역시 상관관계를 보이고 있어 TOC/BOD의 비가 높을수록 BOD에 대한 水銀의 영향이 감소됨을 나타내고 있다.

鉛의 경우 TOC/BOD비와 鉛의 BOD에 대한 영향 사이에는 어느 농도에서도 유의한 상관을 나타내지 않았다(표 4).

IV. 고 안

본 연구에서 유독중금속으로 사용한 2종의 원소 중 水銀은 축매, 살균, 의약품, 농약, 도금등에 많이 이용되고 있으나 생태계내에서의 축적이 크게 문제되고 있으며⁴⁾ 雨水에 0.2ppb, 하천이나 호수에는 0.03ppb, 해수의 경우 0.1ppb 정도로 존재하고 클로르-알칼리

공장의 폐수에서는 80ppb~200ppb까지도 검출된다⁵⁾고 한다. 鉛 역시 대표적인 중금속으로서 최근 그 사용량이 증대됨에 따라 광산배수, 축전지공장, 도금공장의 배수, 농약등의 형태로 토양 및 수질을 오염시키고 있으며⁴⁾ 하천수에서 0.2ppb부터 2.5ppb까지 검출되며 탄광주위의 방류수에서는 440ppb까지 검출된다⁶⁾고 한다. 이렇게 수질오염상 문제가 되고 있는 수은과 연의 BOD에 미치는 영향을 보면 3.1%에서 43.2%까지 정도에 차이는 있지만 전반적으로 BOD를 감소시키고 있어서 유독물질로서의 중금속이 BOD에 간접인자로 작용할수 있다는 일반적인 기록들^{1,8)}과 일치하고 있으며 수은의 경우에는 농도가 증가함에 따라 BOD에 대한 감소효과도 3.1%, 18.8%, 43.2%로 증가하는 경향을 보였다. 原水의 BOD농도에 따른 水銀 및 鉛의 BOD 감소효과는 수은에서 상관계수가 0.070, 0.120, 0.300으로, 鉛에서 -0.026, 0.057, 0.459로 나타나서 금속의 농도가 증가함에 따라 상관도 커지고 있으므로 BOD에 미치는 수은과 연의 감소효과는 대체로 原水의 BOD농도 보다 수중 수은과 연의 농도에 더 연관이 크며 결국 BOD감소량은 原水의 BOD가 높을수록, 수은과 연의 농도가 높을수록 더 커질 것임을 생각할 수 있다. 따라서 제약공장의 폐수의 경우는 BOD가 최고 1,158ppm까지 나타나기도 하고 수은의 농도도 0.1%~0.2%까지 이를수 있으며 황산이나 인산 제조공장의 폐수에서는 鉛의 농도가 230ppm까지 나타날 수 있다⁹⁾고 하므로 이런 경우 수은 및 鉛에 의한 BOD치의 변화는 대단히 클 것으로 생각된다. TOC농도에 따른 수은과 연의 BOD에 대한 감소효과는 수은의 경우 상관계수가 -0.028, -0.229, 0.176으로, 鉛에서는 0.162, 0.203, 0.256으로 나타나 있어 鉛의 경우에서만 농도가 높을수록 TOC농도와 BOD감소효과 사이에 상관이 커지고 있다. 한편, TOC/BOD비에서 비의 증가함은 방류수의 구성에서 생물학적으로 분해될 수 없는 물질들이 많이 포함되어 TOC치에는 나타나되 BOD에서는 나타나지 않는 물질의 비율이 큼을 말하는데^{1,2,6)} 水銀의 경우 높은 농도

에서 TOC/BOD비의 변화에 따른 수은의 BOD에 미치는 효과 사이에 상관관계수 -0.487 로 역의 상관관계를 나타내는 것은 오염수 중 水銀의 농도가 높을 경우에 생물학적으로 분해되기 어려운 물질이 많으면 즉, BOD가 낮을 경우 BOD에 대한 수은의 영향이 적어진다는 것이므로 전술한 BOD에 따른 중금속의 효과에서 나타난 결과와 일치한다고 할수 있다.

이상과 같이 BOD에 대한 중금속의 영향은 금속의 농도 및 BOD의 농도가 높을수록 현저하게 나타나고 금속의 종류와 그 농도에 따라 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 그러므로 방류수의 BOD측정에 있어서는 먼저 방류수의 방류원과 폐수의 성질을 파악하고 중금속 등 유독물질의 존재여부를 확인한 다음 존재하는 유독물질의 간섭을 배제하기 위하여 시료에 대한 적절한 전처리를 시행해야 하며 그렇지 못할 경우에는 유독물질의 종류와 농도를 분석하여 그 방류수의 BOD치와 함께 본래의 오염도 판정에 고려하여야 할 것이다.

또한 방류수의 오염도 측정시 BOD만을 사용할 것이 아니라 BOD와 TOC등 다른 오염지표들도 동시에 사용하여 오염지표간의 관계를 분석해 봄으로써 방류수의 오염도에 대한 올바른 판정을 내릴 수 있을 것이다.

V. 결 론

BOD에 영향을 미치는 인자들 가운데 수은과 연의 영향에 관하여 관찰하여 보고자 수은과 연을 각각 세 가지 농도로 구분한 후 각 농도별로 18개씩의 표본을 취하여 BOD 및 TOC를 측정 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 수은과 연이 존재할 때 BOD값은 감소하였으며 수은의 경우 농도가 증가함에 따라 BOD감소효과도 증가하였다.
2. 수은과 연 다같이 농도가 높을수록 BOD농도와 BOD감소효과 사이에는 상관관계가 커졌다.
3. 연의 경우 농도가 높을수록 TOC농도와 BOD감소효과 사이에는 상관관계가 커졌다.
4. 수은의 경우 그 농도가 높아짐에 따라 BOD감소효과는 TOC/BOD비의 변화에 부의 상관관계를 보였다.

참 고 문 헌

1. Last, J.M.: *Maxcy-Rosenau Public Health and Preventive Medicine, 11th ed. Applton Century Crofts, New York, 1980.*
2. Research and Education Association: *Modern Pollution Control Technology, vol. II; Water Pollution Control. REA, New York, 1978.*
3. APHA: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed. APHA, 1981.*
4. Clayton, G.D. and Clayton, F.E.: *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd revised ed. vol. 2A; Toxicology. Wiley-Interscience, New York, 1981.*
5. Bond, R.G. and Straub, C.P.: *Handbook of Environmental Control, vol. III; Water Supply and Treatment. CRC press, Cleveland, 1974.*
6. 김정현 : 수질오염 개론. 교문사, 서울, 1977.