

하수처리장 유출수의 NOD를 고려한 BOD 측정에 관한 연구

장세주[†] · 이성호 · 박해식^{*} · 박정길

부경대학교

^{*}부산광역시 환경시설공단

Effect of NOD on BOD Test for the Effluents of Biological Treatment Plant

Se-joo Jang[†] · Seong-ho Lee · Hae-sik Park^{*} · Chung-kil Park

Department of Environmental Engineering, Pukung National University

^{*}Busan Metropolitan City Environmental Installations Corporation

(Received 9 June 2006, Accepted 17 January 2007)

Abstract

The biochemical oxygen demand (BOD) test is widely used to determine the pollution strength of water, to evaluate the performance of wastewater treatment plants and to judge compliance with discharge permits. However, nitrification is a cause of significant errors in measuring BOD, particularly when a large population of nitrifying organisms is existing in water such as effluents from biological treatment plants. In order to investigate the amount of nitrogenous oxygen demand (NOD), BOD with and without inhibitor was measured as samples in the biological treatment plants. About 81% of effluent BOD from the biological treatment plant used in this experiment was comprised of NOD. In the case of influents, the NOD accounted for about 9% of BOD. The inhibited 5-day BOD (Carbonaceous BOD) test must be considered in evaluating the performance of wastewater treatment plant and judging compliance with discharge permit limitations.

keywords : Biochemical oxygen demand (BOD), Carbonaceous BOD (CBOD), Nitrogenous oxygen demand (NOD)

1. 서론

수중의 산소를 소모하는 유기물질의 양을 나타내는 지표로 오래전부터 생물화학적 산소요구량(BOD: Biochemical Oxygen Demand)이 사용되고 있다. 이러한 BOD 측정치는 하천수의 하·폐수에 의한 오염정도를 측정하고 하수처리장 유입수의 오염부하량과 하수처리장 처리효율과 방류수 수질기준의 준수여부를 판정하는데 사용되고 있다.

BOD란 수중의 분해 가능한 유기물질이 호기적인 조건하에서 미생물에 의해 분해·안정화되는데 소비되는 산소량이다(Sawyer et al., 1967). 일반적으로 오염된 하천수나 하수의 BOD를 측정할 때 처음에는 수중에 많이 함유된 saprophytic bacteria(腐生細菌)이 유기물질(탄소화합물)을 산화·분해하는데 산소를 소모하게 된다(CBOD: Carbonaceous Oxygen Demand).

자영양세균인 질산화 세균도 적은 숫자로 존재하지만 20°C에서 증식속도가 탄소화합물 산화 세균에 비하여 매우 느리기 때문에 8~10일이 경과한 후에야 질소화합물의 산화·분해에 의한 산소 소모(NOD: Nitrogenous Oxygen Demand)가 일어나므로 BOD₅ (5-Day BOD)를 측정할 때 NOD는 큰 영향을 주지 않는다(Sawyer et al., 1978).

그러나 활성슬러지법이나 살수여상법과 같은 생물학적 처리 공법을 사용하는 하수처리장의 유출수 중에는 질산화균이 다량 함유되어 있기 때문에 질소화합물(암모니아질소)이 남아 있는 경우에는 5일간 BOD 측정기간 중에 질산화균에 의한 질소화합물의 산화가 일어나서 BOD 측정값에 상당한 영향을 줄 수 있기 때문에 질산화균 억제제로서 2-chloro-6-(trichloromethyl)pyridine(TCMP)를 사용하여 CBOD와 NOD를 따로 측정해서 하수처리장의 설계자료로 사용하거나 처리효율을 평가할 때 사용해야한다(Young, 1973). 그리고 생물학적 하수처리과정에서 질산화가 완전히 일어나서 유출수 중에 암모니아질소가 거의 없는 경우에도 유출수의 BOD를 측정할 때 보강회석수 중에 암모니아질소를 첨가하기 때문에 NOD가 추가로 발생하게 된다(Young et al., 1981).

그래서 Standard Methods(APHA, 1981)에서는 BOD는 수중의 유기물질이 생물화학적으로 분해되는데 소비되는 산소량(CBOD₅)이므로 질산화균 억제제로 처리해서 질소에 의한 산소소비량(NOD)은 BOD 측정치에서 배제시키도록 했다. 일본의 下水試験方法(日本下水道協會, 1984)에서도 BOD는 용존산소가 존재하는 수중의 분해가능한 유기물질이 생물화학적으로 안정화되는데 요구되는 산소량이라고 정의했다. 그래서 유기오염물질의 처리가 주목적인 하수처리장의 효율을 측정하거나 방류수 수질기준의 준수여부를 판정하는 자료로 하수의 BOD를 측정할 때 질산화균 억제제를 처리해서 BOD 측정치에서 NOD를 삭제해야 한다고

[†]To whom correspondence should be addressed.
sejujiang@hanmail.net

되어있다.

그러나 수질오탁방지법에 의한 공정법인 JIS(日本規格協會, 1974)에서는 BOD는 수중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의해서 소비되는 용존산소량으로 정의되어 있고, 우리나라 공해공정시험법(환경청, 1981)에서도 BOD는 시료 중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의해서 소비되는 용존산소량으로 정의하고 있다. 이것은 일본의 JIS와 동일하게 정의되어 오늘날까지 사용되고 있다.

하천수나 호수의 수질오염정도를 수질환경기준과 비교하여 판정하기 위해 BOD를 측정할 때에는 NOD가 BOD측정치에 미치는 영향이 그리 크지 않기 때문에 질산화균 억제제에 관한 언급이 없다. 하지만, 하수처리장을 설계하고 운전할 때 유입수의 BOD부하량을 파악하고 처리효율을 점검하여 방류수 수질기준에 적합여부를 판정하기 위하여 유출수의 BOD를 측정할 때 유기물질을 설계한대로 잘 처리되었는데도 불구하고 방류수 중에 잔류된 무기 암모니아질소의 NOD 때문에 BOD값이 비정상히 높게 나와서 방류수 수질기준을 초과하는 예가 미국과 일본에서 많이 있었다(Dague, 1981; Hall et al., 1983; Washington et al., 1983; Shutou et al., 1990).

우리나라에서도 하수의 고도처리가 점차 확대되고 있지만 하수처리장 유출수의 BOD를 측정할 때 NOD의 영향 때문에 많은 문제가 발생하고 있으나 연구논문으로 발표된 바가 없다. 그래서 우리나라에서 현재 가동되고 있는 하수처리장을 대상으로 하여 유출수와 유입수의 BOD를 조사하여 처리공법에 따른 NOD의 기여율을 검토하고자 한다.

준환성슬러지 공정으로 운전되고 있으며, J하수처리장의 2단계공정과 C하수처리장은 각각 고도처리 공정인 AOAS공법과 B3공법을 적용하고 있다. 하수처리장에서 채수한 시수는 4°C이하에서 보관하여 실험을 실시하였다.

2. 분석방법

2.1. BOD와 NOD 측정

BOD와 NOD값을 알기 위해 standard methods(APHA, 1998)의 5-day BOD test 법을 이용하였다. NOD값을 알기 위하여 희석 조제된 300 mL 용량의 BOD 병을 두 그룹으로 준비하고, 한 그룹은 질산화균 억제제 없이 배양하고 다른 그룹은 질산화균 억제제로 TCMP(2-chloro-6-(trichloro methyl)pyridine)를 3 mg씩 넣어 최종농도가 10 mg/L가 되도록 한 후 배양하여 측정하였다. 처음 그룹은 우리나라가 현재 사용하고 있는 BOD값이고 질산화균 억제제를 첨가해서 측정한 두 번째 그룹의 BOD값은 탄소에 의한 산소요구량(CBOD: carbonaceous oxygen demand)이라 한다. 그리고 NOD값은 질산화균 억제제를 넣지 않고 측정 한 BOD값에서 CBOD값을 뺀 값으로 나타낸다.

2.2. 무기 질소 분석

시수 중의 무기 질소의 농도를 알기 위해 NH_4^+-N , $NO_2^- -N$, $NO_3^- -N$ 을 분석하였다. 채취한 시료는 standard methods(APHA, 1998)에 따라 분석하였다. $NO_2^- -N$ 은 NED법, $NO_3^- -N$ 은 카드뮴환원법으로 분석하였다. $NH_4^+ -N$ 은 Indophenol법(Solorzano, 1969)으로 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사시기 및 대상지점

본 연구를 위한 조사는 2005월 4월부터 9월까지 실시하였으며, 사용된 시수는 S, J, C 하수종말처리장의 유출수를 이용하였다. S하수처리장과 J하수처리장의 1단계공정은 표

3. 결과 및 고찰

3.1. BOD와 NOD

각 하수처리장의 유입수와 유출수를 채수하여 BOD, NOD, CBOD, NOD/BOD 백분율을 분석하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 그리고 공정별로 각 측정치의 평균

Table 1. Analytical results of samples from biological treatment plants

Site	Type	Process	BOD	CBOD	NOD	NOD/BOD	
			mg/L				(%)
J. STP	Influent		103.0	99.1	3.9	3.8	
		AS	11.2	1.4	9.8	88.0	
	Effluent		17.5	2.1	15.4	88.3	
			19.8	4.4	15.4	77.8	
		AOAS		6.1	2.1	4.0	64.9
				10.4	2.2	8.2	83.5
		5.9	2.2	3.7	62.8		
S. STP	Influent		90.1	77.2	12.9	14.4	
	Effluent	AS	10.8	3.2	7.6	70.2	
C. STP	Effluent	B3	7.4	1.5	5.9	79.7	
			31.4	4.9	26.5	84.6	
			6.6	1.4	5.2	78.1	

STP : Sewage Treatment Plant
AOAS : Anoxic-Oxic-Anoxic-Stripper

AS : Activated Sludge
B3 : Bio Best Bacillus

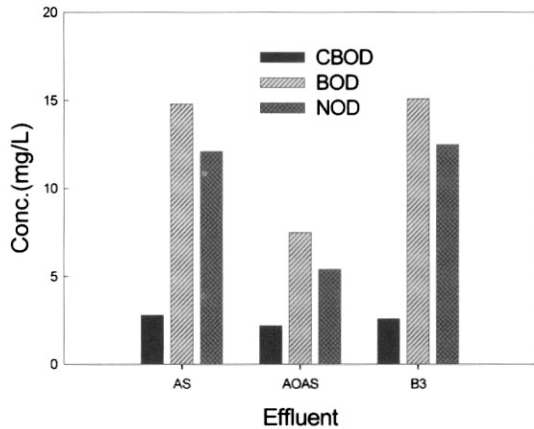


Fig. 1. Comparison of the mean levels of BOD, CBOD and NOD of the effluent from biological treatment processes.

값을 Fig. 1에 표시하였다.

활성슬러지공정을 사용하고 있는 J하수처리장과 S하수처리장 유출수의 BOD는 평균 14.8 mg/L이고 CBOD는 평균 2.8 mg/L이며 NOD는 12.1 mg/L로 BOD 중 NOD가 차지하는 비율을 평균 81.1%였다. AOAS 고도처리공정을 채택하고 있는 J하수처리장 유출수의 BOD는 평균 7.5 mg/L이고 CBOD는 평균 2.2 mg/L이고 NOD는 평균 5.4 mg/L로 BOD 중 NOD가 차지하는 비율은 70.4%로 활성슬러지공정의 유출수의 비율보다 다소 낮았다. B3 고도처리공정을 채택하고 있는 C하수처리장과 B하수처리장의 유출수의 BOD는 평균 15.1 mg/L이고 CBOD는 평균 2.6 mg/L이고 NOD는 평균 12.5 mg/L로 BOD 중 NOD가 차지하는 비율은 80.8%로 활성슬러지공정의 비율과 거의 유사한 값을 보였다. 특히, 고도처리공정인 B3공법을 채택하고 있는 C하수처리장의 경우 유출수의 BOD가 31.4 mg/L로 방류수 수질기준을 초과하고 있었으나 standard methods(APHA, 1998)나 日本下水道協會(1984)에 의해서 CBOD로 평가하면 4.9 mg/L로 방류수 수질기준 20 mg/L을 만족하고 있다.

BOD에 대한 NOD의 기여율을 보면 활성슬러지공정의 하수처리장 유출수의 경우 70.2~88.3% 범위에서 평균 81.0%로 매우 높은 기여율을 보이고 있었다. AOAS나 B3와 같은 질산화공법을 도입한 하수처리장의 경우 62.8~84.6% 범위에서 평균 75.6%로 활성슬러지법의 기여율보다는 다소 낮았으나 질산화가 제대로 이루어지지 않아서 높은 기여율을 보였다. 하수처리장의 유입수의 경우 BOD에 대한 NOD의 기여율은 3.8~14.4% 범위로 평균 9.1%로 매우 낮은 기여율을 보였다.

Hall 등(1983)에 의하면 미국의 40개 하수처리장 유출수의 BOD에 대한 NOD의 기여율을 조사한 결과 24~84%의 범위로 평균 60%로 본 연구의 기여율보다 다소 낮은 값을 보였다. 일본의 경우에도 Shutou 등(1990)에 의하면 하수처리장의 유출수의 BOD에 대한 NOD의 기여율은 약 70%였고 유입수의 경우 10%로 본 연구의 기여율과 유사한 값을 보였다. 일본의 하천수의 경우 상류에서는 BOD에 대한 NOD의 기여율이 거의 없으나 중·하류로 내려오면서 12

~39%로 증가함을 알 수 있다. 따라서 하수처리장 유입수의 BOD 측정시에는 NOD의 영향이 거의 없거나 매우 적은 상태로 측정되어 이때 측정된 BOD값은 거의 CBOD 값으로 볼 수 있다.

하수처리장 유입수의 BOD 부하량은 CBOD 값으로 추정하고, 이 부하량을 하수처리장 설계값으로 사용해서 방류수 수질기준에 맞도록 설계하였을 것이다. 그러나 유출수의 BOD 측정시에는 NOD가 70%이상 부가되어 방류수 수질기준을 초과하는 경우가 나타남으로 하수처리장 유출수의 BOD를 측정할 때에는 NOD를 배제한 CBOD를 측정하는 것이 타당하다고 판단된다.

3.2. NOD의 계산값과 측정값의 비교

질산화 과정에서 NH_4^+ -N이 Nitrosomonas 균의 작용에 의해서 NO_2^- -N로 되는데 NH_4^+ -N 그램당 산소 3.43 g이 사용되고, 다시 NO_2^- -N가 Nitrobacter 균에 의해서 NO_3^- -N로 산화되는데 NO_2^- -N 그램당 1.14 g의 산소가 사용된다. 즉, 이론적으로 보면 1 mg의 암모니아질소를 질산질소로 산화시키는데 4.57 mg의 산소가 소모된다.

그러나 실제로는 일부의 암모니아질소가 세균의 세포물질로 동화되기 때문에 정확한 산소 수지를 맞추기 위해 동화된 암모니아질소에 상당하는 산소는 질산화를 위해 이론적으로 소모되는 산소량에서 빼주어야 한다. Montgomery 등(1966)과 Wezernak 등(1968)은 다음과 같은 NOD계산식을 제시하였다.

$$NOD = 3.22(NH_3 - N \rightarrow NO_2^- - N) + 1.11(NO_2^- - N \rightarrow NO_3^- - N) \quad (1)$$

$$a) NOD = \Delta NO_3^- - N \times 4.33 + \Delta NO_2^- - N \times 3.22$$

$$b) NOD = (Initial NH_3 - N - Terminal NH_3 - N) \times 4.33$$

$$c) NOD = (Initial NH_3 - N - Terminal NH_3 - N) \times 3.22$$

$$d) NOD = (Initial - Terminal NH_3 - N) \times 4.33 + (Initial - Terminal NO_2^- - N) \times 1.11$$

NOD를 계산하기 위해 하수처리장 유출수를 공정별로 초기와 5일후의 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소 값을 측정해서 Table 2에 나타내었다. 초기 값과 5일 뒤 값을 비교해보면 암모니아질소 농도는 낮아졌고, 아질산질소와 질산질소의 농도는 높아졌다.

Table 2에 나와 있는 질소 값들을 이용해서 암모니아질소 감소량과 질산질소 증가량을 식 (1)에 바탕에 두고 a)~d)의 식(Young, 1973)을 이용해서 NOD 값을 계산하였고, 실측한 NOD와 비교한 것을 다시 Table 2에 나타내었다. 이상의 계산결과를 보면 계산값과 측정값이 11% 상대오차 범위로 비교적 근접하게 나온다는 것을 알 수 있다.

3.3. 시간에 따른 BOD와 질소 값의 변화

하수처리장 유출수를 20°C에서 배양시켰을 때 질산화 일

Table 2. Comparison of calculated and observed NOD of the effluents

Site	Process		NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N	NOD		Ob./Cal.
						Calculated	Observed	%
			mg/L			mg/L		
J. STP	AS	Initial	17.06	0.33	15.35	17.4	15.4	88
		Terminal	11.94	1.73	16.72			
	AOAS	Initial	3.27	0.03	16.10	4.3	3.7	87
		Terminal	2.06	0.18	16.63			
S. STP	AS	Initial	3.64	0.14	12.32	8.3	7.6	92
		Terminal	1.94	0.77	14.97			

어나는 시기와 정도를 알아보기 위하여 10일 동안 매일 한 번씩 BOD, CBOD, NOD, 그리고 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소를 분석하였다.

Fig. 2는 J하수처리장의 활성슬러지 공정 유출수의 BOD, CBOD와 NOD의 시간에 따른 변화량을 나타내었고, Fig. 3은 암모니아질소, 아질산질소, 질산질소의 시간에 따른 변화량을 나타내었다. 그리고 Fig. 4는 NOD와 암모니아 질소와의 관계를 나타내었다.

Fig. 2를 보면 NOD가 초기부터 발생하며, 3일째부터 NOD가 급격하게 증가해서 BOD값과 비슷하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 생물학적 처리를 거친 유출수의 경

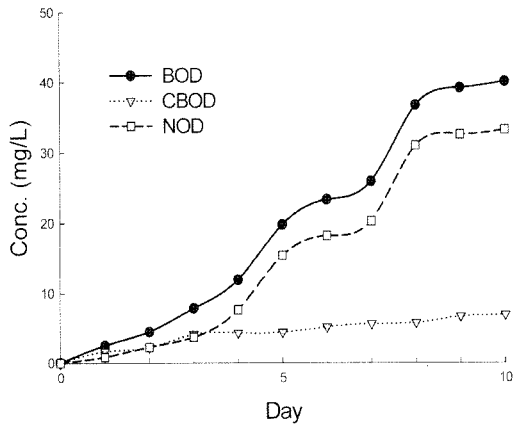


Fig. 2. BOD curves of an effluent from activated sludge process.

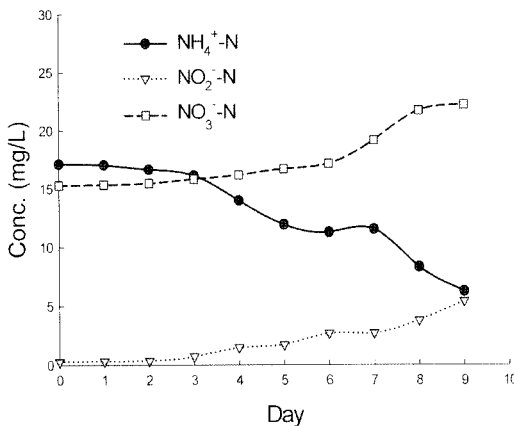


Fig. 3. Variations of chemical species of nitrogen for the effluent from activated sludge process.

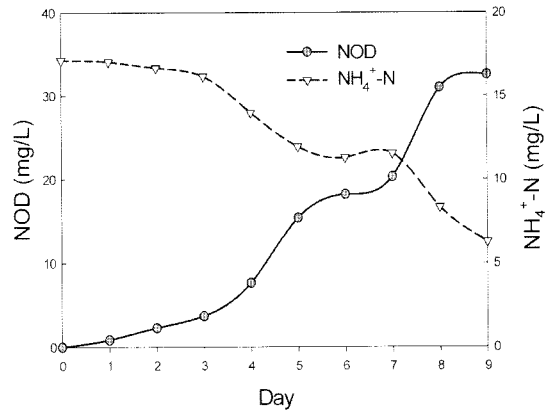


Fig. 4. Comparison of NOD and NH₄⁺-N of the effluent from activated sludge process.

우 BOD의 대부분을 NOD가 차지하고 있다는 것을 보여주는 단적인 예이다. CBOD의 경우 3일까지 급격히 증가하다가 그 이후에는 완만하게 증가하는 전형적인 CBOD 성장곡선을 나타내었다. Shutou 등(1990)은 연구논문에서 하수처리장 유출수의 일별 BOD 성장곡선을 그래프로 나타냈는데, 이는 Fig. 2와 아주 유사한 모습을 하고 있었다.

Fig. 3은 유출수의 시간에 따른 무기질소의 농도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 시간이 갈수록 암모니아질소는 감소하고 아질산질소와 질산질소가 증가하는 모습을 볼 수 있다. 여기서 암모니아질소의 농도가 3~5일, 7~8일 사이에 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것을 Fig. 2와 비교해보면 그와 같은 시기에 NOD값 역시 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 4를 보면 잘 나타나있다. 이것으로 보아 하수처리장 유출수의 경우 5-day BOD를 측정할 때 질산화가 급격히 일어나서 NOD값이 BOD₅ 측정치의 81%를 차지함을 알 수 있다.

4. 결론

생물학적 처리공법을 사용하는 하수처리장 유출수의 BOD를 측정할 때 NOD의 기여율을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 생물학적 처리를 거친 하수처리장 유출수 중의 BOD 값에 포함된 NOD의 비율은 표준활성슬러지법을 사용하는 하수처리장의 경우 평균 81.0%이고 질산화공법을 도입

- 한 하수처리장의 경우 평균 75.6%로 많은 부분을 차지하고 있었으며, 유입수 중의 NOD 비율은 평균 9%로 낮은 값을 보였다.
2. NOD 측정값과 이론적 계산값을 비교해본 결과 약 11% 상대오차 범위내로 일치하였다.
 3. 하수처리장 유출수의 시간에 따른 BOD와 NOD 그리고 암모니아질소를 측정 한 결과 3일째부터 암모니아질소 농도가 급격히 감소하면서 NOD값이 급격히 증가하는 현상을 보여 BOD를 측정할 때 NOD의 기여율이 높음을 알 수 있었다.
 4. 하수처리장 처리효율과 방류수 수질기준의 준수여부를 판정하기 위하여 하수처리장의 유출수의 BOD를 측정할 때는 질산화 억제제의 사용을 고려해야 한다.

참고문헌

- 환경청, 공해공정시험법, 환경고시 제 81-2호 (1981).
- 日本下水道協會, 下水試驗方法, 東京 (1984).
- 日本規格協會, JIS K0102 工場排水試驗方法, 東京 (1974).
- American Public Health Association, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 15th Ed., Washington, D.C. (1981).
- American Public Health Association, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed., Washington, D.C. (1998).
- Dague, R. E., Inhibition of Nitrogenous BOD and Treatment Plant Performance Evaluation, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **53**(12), pp. 1738-1741 (1981).
- Hall, J. C. and Foxen, R. J., Nitrification in the BOD Test Increases POTW Noncompliance, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **55**(12), pp. 1461-1469 (1983).
- Montgomery, H. A. C. and Borne, B. J., The Inhibition of Nitrification in the BOD Test, *Journal and Proceedings of the Institute of Sewage Purification*, Part 4, pp. 3-14 (1966).
- Sawyer, C. N. and McCarty, P. L., *Chemistry for Environmental Engineers*, 2rd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. (1967).
- Sawyer, C. N. and McCarty, P. L., *Chemistry for Environmental Engineers*, 3rd Ed., McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y. (1978).
- Shutou, T., Hori, H., Koga, M., Akiyama, T. and Tanaka, I., The Amount of Nitrogenous Oxygen Demand(NOD) in BOD -Study on Effluent and Influent from Biological Treatment Plants and River Waters in Kitakyushu Area-, *J. UOEH(University of Occupational and Environmental Health)*, Japan, **12**(4), pp. 449-455 (1990).
- Solorzano, L., Determination of Ammonia in Natural Waters by the Phenol- Hypochlorite Method, *Limnology and Oceanography*, **14**, pp. 799-801 (1969).
- Washington, B., Lue-Hing, C., Zenz, D. R., Rao, K. C. and Obayashi, A. W., Exertion of 5-day Nitrogenous Oxygen Demand in Nitrifying Wastewaters, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **55**(9), pp. 1196-1200 (1983).
- Wezernak, R. L. and Gannon, J. J., Evaluation of Nitrification in Streams, *Journal of the Sanitary Engineering Division, ASCE.*, **94**, pp. 883-891 (1968).
- Young, M. C., Chemical Method for Nitrification Control, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **45**, pp. 637-646 (1973).
- Young, J. C., McDermott, G. N. and Jenkins, D., Alterations in the BOD procedure for the 15th edition of Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, *J. Water Pollut. Control Fed.*, **53**(7), pp. 1253-1259 (1981).