

기술자료

## BOD 분석법 비교 평가에 관한 연구

김아현<sup>†</sup> · 유봉관 · 강대신 · 김지현 · 강정원 · 윤성희 · 최수미

울산광역시보건환경연구원

### A Comparative Study on the Evaluation of BOD Analysis Methods

Ah-Hyen Kim<sup>†</sup>, Bong-Gwan Yu, Dae-Shin Kang, Ji-Hyeon Kim, Jeong-Won Kang, Sung-Hee Yoon, and Soo-Mi Choi

Water Quality Research Division, Ulsan Institute of Health & Environment, Ulsan, 44642, Korea

Received March 09, 2023 / Revised April 05, 2023 / Accepted April 24, 2023

In this study, data for increasing the efficiency of researcher manpower and establishing the validity of the electrode method are presented via a comparative evaluation of the titrimetric and electrode methods for BOD analysis. When comparing the analysis results of the titrimetric and electrode methods for wastewater, sewage, and leachate, no difference was observed between two methods. Therefore, if the electrode method is used instead of the titrimetric method, the amount of reagents for BOD analysis can be effectively reduced, resulting in a decreased workloads for analysts as well as the hazards and risks posed to them, ultimately. In addition, the amount of acid wastes generated due to the use of sulfuric acid can be reduced, thereby reducing costs, which is economically beneficial.

**Key words:** BOD, BOD method, Titrimetric method, Electrode method

#### 1. 서 론

생물화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, 이하 BOD)은 유기 화합물에 의한 수질 오염 수준을 추정하는 데 널리 사용되는 지수이다.<sup>1)</sup> 또한 BOD는 생물학적 및 환경 영향 평가에 유용한 정보를 제공할 수 있으며 환경 적용에 가장 선호되고 있다.<sup>2-5)</sup>

현재 우리는 헤아릴 수 없을 만큼 수많은 종류의 유기 물질을 사용하고 있으며 이들 유기물질이 수중에 유입되었을 경우 이들 하나하나를 분석하여 오염의 정도를 판단하기란 거의 불가능한 일이다. 따라서 수중에 존재하는 호기성 미생물이 유기물을 분해 섭취하여 세포를 합성하는 과정에서 유기물의 양만큼 산소를 소모한다는 것에 착안한 것이 BOD이며, 18 세기 영국 왕립위원회에 의해 개발되었다.<sup>2)</sup> 그 이후 1936년 미국 공중 보건 협회(American Public Health Association)에 의해 표준화된 방법으로 채

택되었으며 오늘날에는 국제적으로 확립된 분석방법이 되었다.

일반적으로 수중에 존재하는 분해 가능한 유기물질의 양을 총체적으로 추정할 수 있어 수질 관리를 위한 제반 기초 자료로 BOD가 활용되고 있다. BOD는 자연수계 환경에서 미생물에 의하여 유기물질이 분해되는 과정을 인위적으로 실험실에서 재현시킨 가장 자연 상태에 근접한 경험적인 실험법으로 유기물에 의한 수질오염의 지표로서 중요한 역할을 하고 있다. 즉, BOD는 폐수의 유기 오염 정도를 반영하고 수질 모니터링, 오염 제어 및 물 관리에 널리 사용되는 중요한 지표이며, BOD 값이 높을수록 오염이 더 심각하다. 현재, 주요 분석방법은 5일 생물 화학적 산소요구량(BOD<sub>5</sub>)이며, 이는 호기성 미생물이 5일 동안 20°C의 일정한 온도에서 폐수의 유기물을 분해하는데 필요한 산소의 양을 결정함으로써 추정한다. 그러나 이 방법은 시간이 많이 걸리고, 노동집약적이고, 간접 요인

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

이 많은 등 몇 가지 제한 사항을 보여준다.<sup>2,6)</sup>

우리나라의 수질오염공정시험기준 총칙에 『하나 이상의 공정시험기준으로 시험한 결과가 서로 달라 제반 기준의 적부 판정에 영향을 줄 경우에는 항목별 공정시험기준의 주시험법에 의한 분석 성적에 의하여 판정한다. 단, 주시험법은 따로 규정이 없는 한 항목별 공정시험기준의 1법으로 한다.』라고 명시되어 있다.<sup>7)</sup> BOD 분석은 적정법과 전극법이 있으며, 적정법이 주시험법으로 정해져 있다. 하지만 적정법의 경우, 전극법보다는 많은 시간과 인력이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

현재 부족한 인력으로 먹는 물, 폐수 등 동시 분석하는 연구원의 인력 운영 효율성 제고를 위해 분석 시간을 단축할 수 있는 전극법 단독분석 필요성이 제기되고 있다.

이에 본 연구에서는 BOD 분석을 위한 적정법과 전극법의 비교 평가를 통해 전극법 단독분석의 타당성 뿐만 아니라 연구원 인력운영 및 업무의 효율성 증대를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 연구기간 및 분석대상 시료

BOD 분석법 비교 평가를 위한 시료는 2021년 9월부터 2022년 8월까지 연구원에 접수된 폐수, 오·하수, 침출수를 대상으로 하였다. Fig. 1과 같이 시료 건수는 총 421건으로 그 중 폐수가 46.3%(195건)로 가장 많은 비중을 차지하였고, 다음으로 오·하수 39.4%(166건), 침출수 14.3%(60건) 순이었다.

### 2.2. 분석방법

본 연구에서 사용한 BOD 분석 방법은 우리나라 수질오염공정시험기준으로 분석하였다.

BOD 분석법은 ES 04305.1c에 따라 분석하였고, 용존

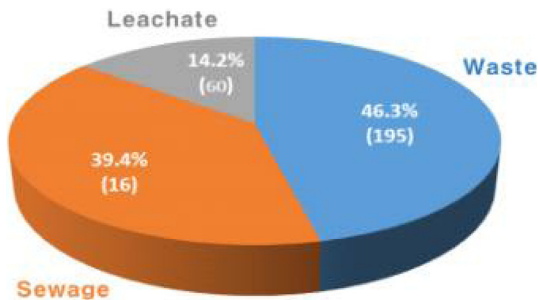


Fig. 1. Percentage of wastewater, sewage, and leachate samples (case).

산소 측정을 통해 BOD 분석이 이루어지며, 용존산소 측정에는 용존산소-적정법(ES 04308.1e)과 용존산소-전극법(ES 04308.2c)에 따라 분석하였다.

적정법은 물속에 존재하는 용존산소를 측정하기 위하여 시료에 황산망간과 알칼리성 요오드칼륨용액을 넣어 생기는 수산화제일망간이 시료 중의 용존산소에 의하여 산화되어 수산화제이망간으로 되고, 황산 산성에서 용존산소량에 대응하는 요오드를 유리하여 유리된 요오드를 티오황산나트륨으로 적정하여 용존산소의 양을 정량하는 방법이다. 산소 포화농도의 2배까지 용해(20.0 mg/L)되어 있는 간섭 물질이 존재하지 않는 모든 종류의 물에 적용할 수 있다는 장점이 있다.

적정법의 시험방법은 Fig. 2와 같다. 시료를 가득 채운 300 mL 용존산소 측정병(또는 BOD병)에 황산망간용액 1 mL와 알칼리성 요오드화칼륨-아지드화나트륨 용액 1 mL를 넣고 기포가 남지 않게 조심하여 마개를 닫고 수회 병을 회전하면서 섞는다. 2분간 이상 정치시키고 위의 맑은 액에 미세한 침전이 남아 있으면 다시 회전시켜 혼합한 다음 정치하여 완전히 침전시킨다. 100 mL 이상의 맑은 층이 생기면 마개를 열고 황산 2.0 mL를 병목으로부터 넣는다. 마개를 다시 닫고 갈색의 침전물이 완전히 용해될 때까지 병을 회전시킨다. 용존산소 측정병의 용액 200 mL를 정확히 취하여 황색이 될 때까지 티오황산나트륨용액(0.025N)으로 적정한 다음, 전분용액 1 mL를 넣고 이후 다시 티오황산나트륨용액(0.025N)으로 용액의 청색이 무색이 될 때까지 적정한다.

전극법은 물속에 존재하는 용존산소를 측정하기 위하여 시료 중의 용존산소가 격막을 통과하여 전극의 표면

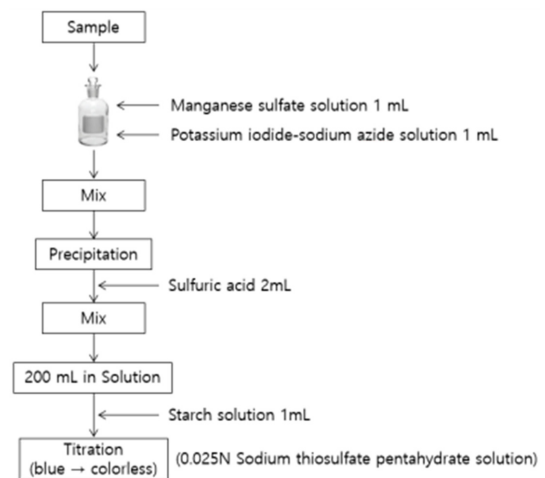


Fig. 2. Analysis procedure of DO (titrimetric method).

**Table 1.** DO meter specification

	US/HQ40D(HACH)
Dissolved Oxygen Range	0.1-20.0 mg/L (ppm)
Dissolved Oxygen Accuracy	±0.1 mg/L for 0.1-8 mg/L ±0.2 mg/L for greater than 8.0 mg/L
% Saturation	1.0%
Temperature Range	0-50°C
Temperature Resolution	0.1°C
Temperature Accuracy	±0.3°C

에서 산화, 환원반응을 일으키고 이때 산소의 농도에 비례하여 전류가 흐르게 되는데 이 전류량으로부터 용존산소량을 측정하는 방법이다. 특히, 산화성 물질이 함유된 시료나 착색된 시료와 같이 텡클러·아자이드화 나트륨 변법을 적용할 수 없는 폐·하수의 용존산소 측정에 유용하게 사용할 수 있다.

전극법의 시험방법은 BOD 병이나 적당한 크기의 용기에 기포가 없도록 시료를 담고 전극을 물로 잘 씻고 물방울은 여지나 티슈 등으로 가볍게 닦아낸다. 전극을 시료에 담고 교반하면서 계기판의 지시값이 안정되면 값을 기록한다. 측정이 끝나면 전극을 물로 철저히 씻는다.

용존산소 측정기는 US/HQ40D(HACH) 사용하였으며 측정기 사양은 Table 1과 같다. 격막 필름은 가스를 선택적으로 통과시키지 못하므로 장기간 사용 시 황화수소(H<sub>2</sub>S) 가스의 유입으로 감도가 낮아질 수 있다. 따라서 주기적으로 격막 교체와 기기 보정이 필요하다.

### 2.3. 연구내용

적정법과 전극법에 의한 BOD비교를 업무 부하량 측면, 분석값에 대한 경향성과 통계적 분석 측면으로 평가하였다.

우선, 업무 부하량은 적정법과 전극법의 업무 시간을 비교하여 두 방법의 업무 강도를 알아보았고, 추가적으로 건강유해성, 환경위해성, 예산 등에 대한 비교도 하였다.

BOD 분석값의 비교는 크게 시료 종류별로 구분하여 분

석하였다. 그리고 시료 종류별로 농도 구간을 나누어 알아보았다. 전체 시료 중 가장 높은 비중을 차지하는 폐수에 대해서는 업종별로 구분하여 분석하였으며, 배출허용기준 초과 시료만 따로 분류하여 시료 종류별로 경향성과 통계적 분석으로 비교 검증하였다.

적정법과 전극법의 결정계수를 통해 경향성을 알아보고, 두 가지 방법으로 얻어진 분석 값이 통계적으로 의미가 있는지를 분산분석으로 알아보았다. 분산분석은 결과 값과 평균 간 차이인 편차를 제공해 합산한 후 표본 크기로 나눈 분산을 이용해 두개 이상 집단 간 평균 차이를 검증하는 방법이다.

또한, 적정법에 대한 전극법의 농도비를 통해 결과값의 차이를 비교하였으며, 상자그림으로 적정법과 전극법으로 얻어진 결과값의 분포를 시각화하였다.

### 2.4. 정도관리

글루코스-글루탐산 표준용액(각각 150 mg/L)을 20 mL 취하여 식중 회석수로 1 L로 한 후 이를 분석절차에 따라 측정하여 적정법과 전극법에 대해 각각 평균값과 상대표준편차(Relative Standard Deviation, 이하 RSD)를 구하여 산출하였다. 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대 백분율로서 나타내며 그 값이 85%~115% 이내이어야 하며, 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차(RSD)로 계산하며 측정값이 15% 이내이어야 한다. Table 2와 같이 정도관리 목표값을 모두 만족하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 업무 부하 분석

적정법 대신 전극법으로 변경할 시 Table 3과 같이 각종 시약 조제시간 및 분석시간 단축 등으로 인한 분석자의 업무 부하가 연간 약 280시간 감소가 기대된다.

적정법으로 BOD를 분석할 시 황산망간 용액, 알칼리성 요오드화칼륨·아자이드화나트륨 용액 등 조제시약 및 황산 등 많은 시약을 사용하여야 한다. 고정시약 중 황산망간 용액에 사용되는 황산망간·수화물의 경우 호흡기

**Table 2.** Quality assurance results

BOD	Measured concentrations (mg/L)						Avg.	S.D	Accuracy (%)	Precision (%)
	1 <sup>st</sup>	2 <sup>nd</sup>	3 <sup>rd</sup>	4 <sup>th</sup>	5 <sup>th</sup>	6 <sup>th</sup>				
Titrimetric method	3.7	3.5	3.5	3.6	3.5	3.6	3.56	0.06	89.0	1.63
Electrode method	3.6	3.6	3.6	3.7	3.7	3.6	3.63	0.07	90.7	1.88

**Table 3.** Workload analysis results

Classification	Required time per session(hr)	Annual number (case)	Required time (hr)	Reference	
Titrimetric method	DO fixation reagent preparation	0.2	12	2.4	Manganese sulfate solution, Alkaline potassium iodide, and Sodium azide
	DO fixation and subsequent process	0.1	421	252.6	diluted samples (3) *D1 and *D2 set (2)
	D1 and D2 dilution water preparation	0.05	421	21.05	
	Titration	0.03	421	75.78	Diluted samples (3) *D1 and *D2 set (2)
	Sum			351.83	
Electrode method	Measurement	0.02	421	50.52	Diluted samples (3) *D1 and *D2 set (2) (Including Stabilization Time)
	D1 and D2 dilution water preparation	0.05	421	21.05	
	Total			71.57	

\*D1 : DO of diluted(prepared) samples after standing for 15 min

D2 : DO of diluted(prepared) samples after incubation for 5 d

과민성을 나타내고, 알칼리성 요소드화칼륨-아자이드화나트륨 용액에 포함되는 수산화나트륨과 아자이드화나트륨은 부식성이 강하고 유독물질로 간주되며 정밀안전진단 대상 물질이다. 황산은 강산으로 부식성과 흡습성이 강하고 피부 화상에 위험한 화학물질이다. 적정법 대신 전극법으로 변경할 경우, 시약 사용을 줄일 수 있으며 이로 인해 분석자의 유해성과 위험성을 감소시킬 수 있다. 또한, 황산 사용으로 인한 폐산 발생량을 저감할 수 있다.

적정법에 사용되는 고정시약 제조에 드는 비용과 전극법에 사용되는 전극 교체 소모품 비용을 비교해봤을 때 연간 약 3배 차이를 보였다. 전극 교체 소모품 비용에는 용존산소 측정기의 초기 구매비용을 내구연한 10년으로 산정하여 책정한 금액이 포함된 비용이다. 경제적인 측면에서 적정법 대신 전극법으로 변경했을 경우 예산 비용 절감의 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

### 3.2. 적정법과 전극법에 의한 BOD값 비교

폐수, 오·하수, 침출수 등 모든 시료에 대해 적정법과 전극법으로 BOD 분석을 실시한 결과를 Table 4에 나타내었다. 폐수, 오·하수, 침출수 구분 없이 전체 시료 421건에 대한 적정법과 전극법의 분산분석 결과, 두 분석값의 차이가 없다는 것을 확인할 수 있었다( $p > 0.05$ ). 두 분석값의 경향성을 분석한 결과 Fig. 3과 같이 결정계수가 0.9927로 경향성이 매우 유사하였다. 또한, 적정법에 대한 전극법의 평균 농도비를 보면 1.0으로 거의 차이를 보이지 않았다.

폐수의 경우 적정법 평균값이 전극법 평균값보다 약간 높게 나타났지만 분산분석 결과 두 분석값의 차이는 없었다( $p > 0.05$ ). 결정계수는 0.9958로 경향성이 유사하게 나타났고, 평균 농도비가 1.0으로 두 분석값의 차이가 거의 나지 않는다는 것을 알 수 있었다. 오수 또한 두 측정

**Table 4.** BOD results for the titrimetric and electrode methods

	All	Waste	Sewage	Leachate
N	421	195	166	60
Titrimetric method (mg/L)	116.2 (0.1~11436.7)	198.5 (0.1~11436.7)	42.7 (0.2~3729.2)	51.8 (0.4~1083.7)
Electrode method (mg/L)	118.9 (0.0~10904.4)	196.4 (0.0~10904.4)	49.3 (0.1~4536.0)	59.2 (0.3~1176.6)
Mean Conc. Ratio	1.0	1.0	1.2	1.1
p-value	0.957	0.983	0.854	0.802

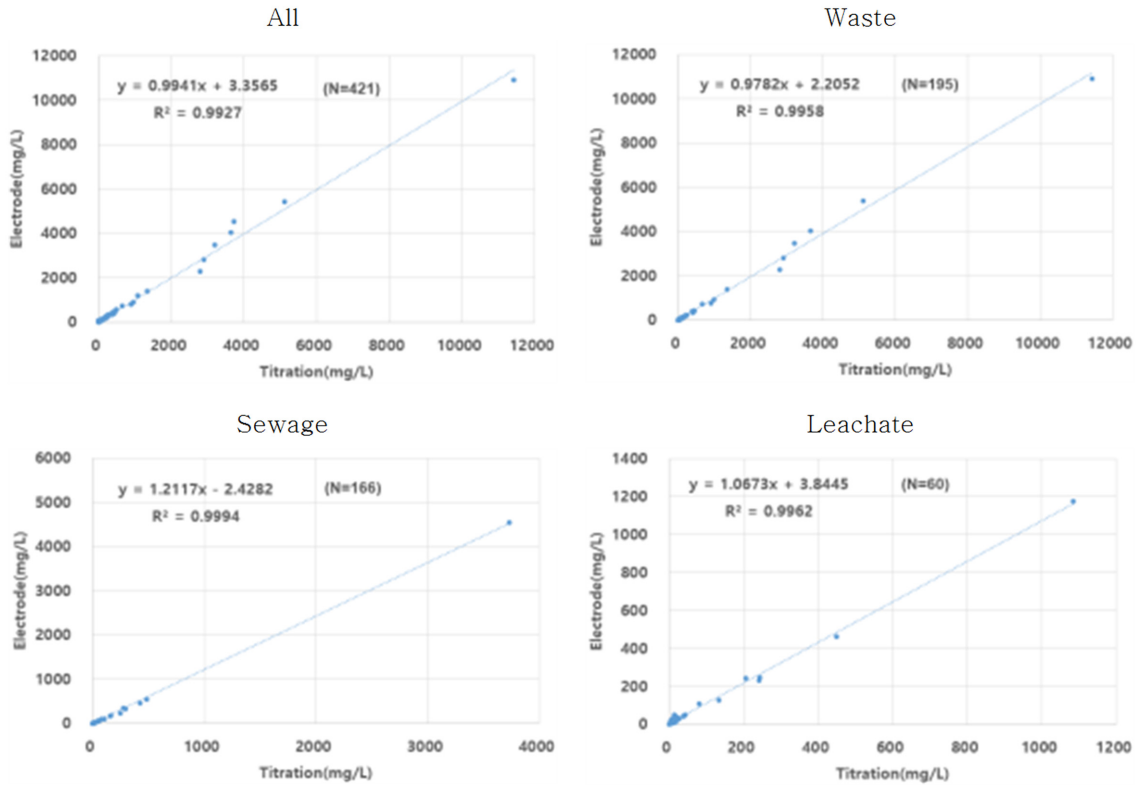


Fig. 3. Trend graphs of the titrimetric and electrode methods.

값의 차이는 나타나지 않았고( $p > 0.05$ ), 결정계수도 0.9994로 유사성을 확인하였으며, 평균 농도비는 1.2로 가장 높게 나타났다. 침출수의 평균 농도비는 1.1로 오수에 비해서는 낮게 나타났지만 폐수보다는 높게 나타났다.

적정법과 전극법에 의한 분석값의 분포를 알아보기 위해 Fig. 4에 나타내었다. 침출수의 적정법과 전극법의 BOD 값을 비교해보면 전극법의 중간값이 적정법보다 약간 높게 나타난 것을 제외하고는 분포 양상이 비슷하게 나타났다.

### 3.2.1. 농도구간별 분석결과

#### 3.2.1.1. 폐수

폐수 시료에 대해 0~30 mg/L, 30 mg/L 이상 농도별로

구분하여 BOD 분석을 실시하였다. 농도 구간을 나눈 기준은 「물환경보전법 시행규칙」 제34조 수질오염물질의 배출허용기준에서 가장 낮은 농도기준(청정지역 30 mg/L)으로 결정한 것이다.

Table 5와 같이 적정법과 전극법의 차이는 나타나지 않았다( $p > 0.05$ ). 30 mg/L 이하의 농도 구간에서 적정법에 대한 전극법의 평균 농도비는 1.0으로 나타났으며 Fig. 5와 같이 결정계수도 0.9110으로 매우 경향성이 유사하였다. 30 mg/L 이상 농도구간에서도 평균 농도비가 1.0으로 두 분석값의 차이는 거의 나타나지 않았고 결정계수가 0.9951로 경향성이 매우 높았다. 30 mg/L 이하의 시료 수가 폐수 전체 시료 수 중에 77.4 %에 해당하며 Fig. 6에 나타난 것처럼 비슷한 분포를 보였다.

Table 5. BOD results of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (waste)

	(0~30) mg/L	(30~) mg/L
N	151	44
Titrimetric method (mg/L)	6.1(0.1~48.3)	859.1(17.4~11436.7)
Electrode method (mg/L)	6.0(0.0~29.1)	849.8(31.6~10904.4)
Mean Conc. Ratio	1.0	1.0
p-value	0.944	0.982

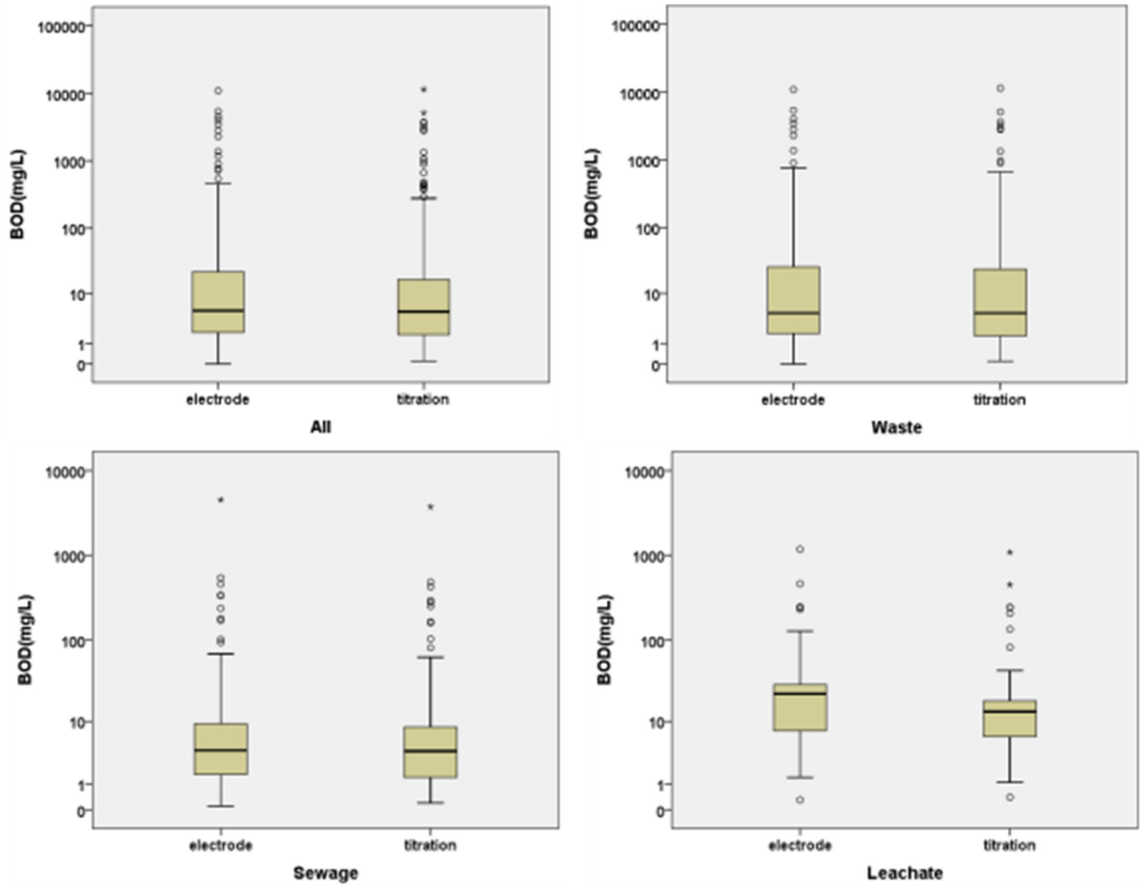


Fig. 4. Box-plots of the titrimetric and electrode methods.

3.2.1.2. 오·하수

오·하수 시료에 대해 0~5 mg/L, 5 mg/L 이상 농도별로 구분하여 BOD 분석을 실시하였다. 하수도법 시행규칙 별표1 공공하수처리시설의 방류수수질기준과 별표3 개

인하수처리시설의 방류수수질기준에 제시된 BOD 기준 중 가장 낮은 농도인 5 mg/L를 기준으로 농도구간을 나눠 분석하였다. Table 6과 같이 적정법과 전극법의 차이는 나타나지 않았고( $p > 0.05$ ), Fig. 7에서 알 수 있듯이

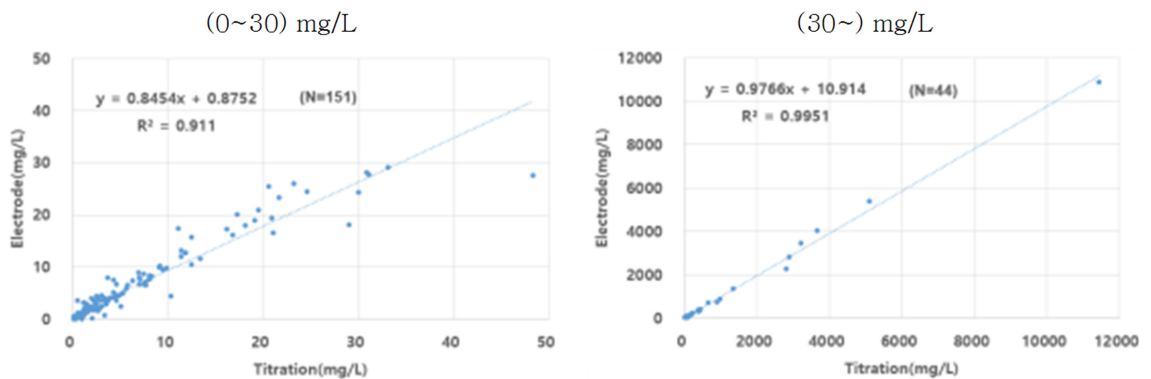
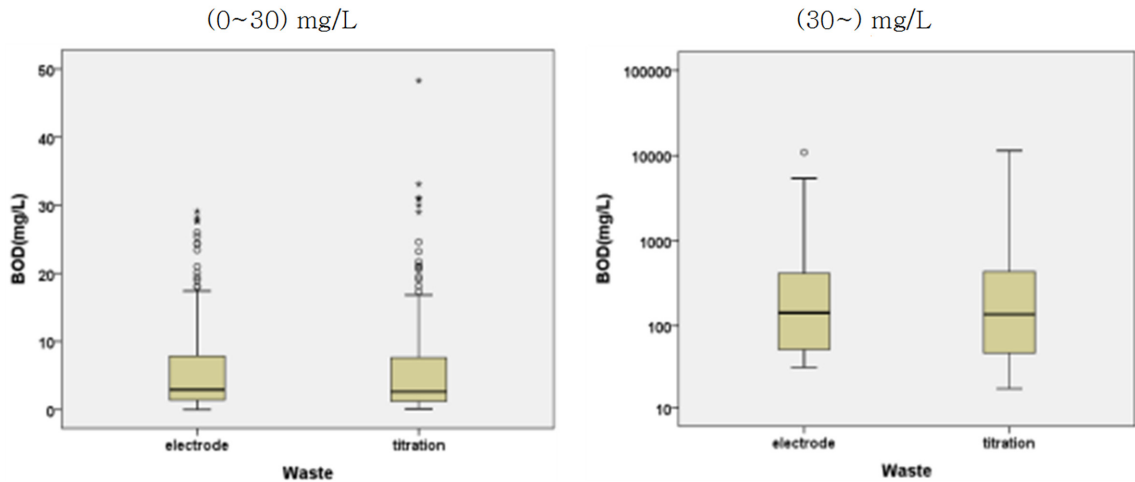


Fig. 5. Trend graphs of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (waste).

**Table 6.** BOD results of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (sewage)

	(0~5) mg/L	(5~) mg/L
N	94	72
Titrimetric method (mg/L)	2.0(0.2~5.8)	96.0(1.6~3729.2)
Electrode method (mg/L)	2.1(0.1~4.9)	111.1(5.0~4536.0)
Mean Conc. Ratio	1.1	1.2
p-value	0.684	0.854

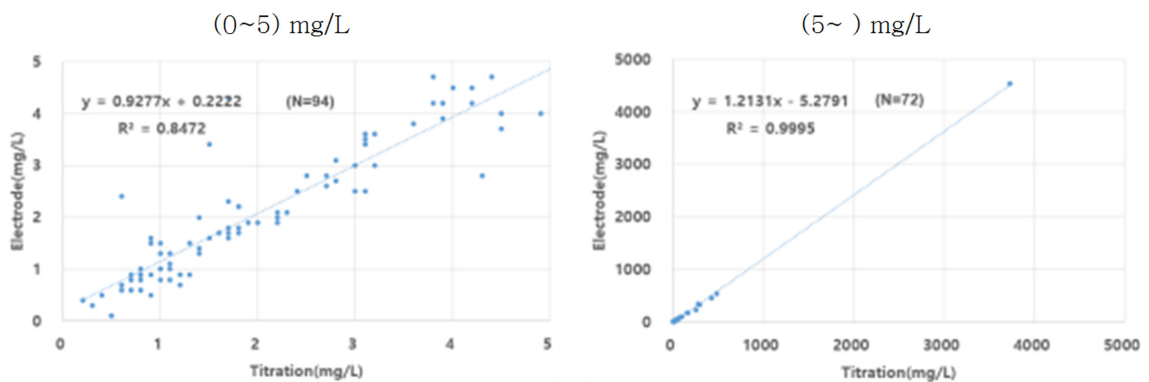


**Fig. 6.** Box-plots of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (waste).

경향성도 유사하였다. 5 mg/L 이하의 농도 구간에서 적정법에 대한 전극법의 평균 농도비가 1.1로 전극법의 분석값이 약간 높았지만 큰 차이는 나타나지 않았으며 결정계수를 보면 0.8472 으로 높은 유사성을 나타내었다. 5 mg/L 이상 농도 구간에서의 평균 농도비는 1.2 로 약간 높게 나타났지만, 결정계수는 0.9995로 매우 높은 유사성을 보였다.

3.2.1.3. 침출수

침출수 시료에 대해 0~30 mg/L, 30 mg/L 이상 농도별로 구분하여 BOD 분석을 실시하였다. 침출수의 배출허용기준 중 가장 낮은 농도(청정지역 30 mg/L)를 기준으로 농도 구간을 나누었다. Table 7과 같이, 0~30 mg/L 구간에서는 적정법과 전극법의 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). Fig. 9에 농도별 경향성을 나타내었다. 0~30 mg/L 구간



**Fig. 7.** Trend graphs of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (sewage).

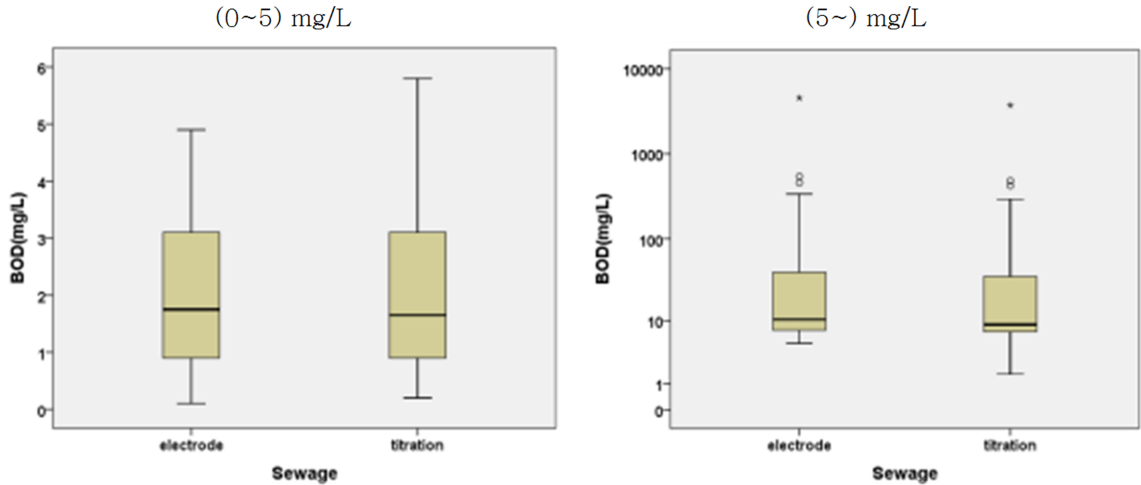


Fig. 8. Box-plots of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (sewage).

Table 7. BOD results of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (leachate)

	(0~30) mg/L	(30~) mg/L
N	45	15
Titrimetric method (mg/L)	10.2(0.4~24.6)	176.8(10.2~1083.7)
Electrode method (mg/L)	14.0(0.3~27.5)	194.5(30.4~1176.6)
Mean Conc. Ratio	1.1	1.1
p-value	0.024	0.868

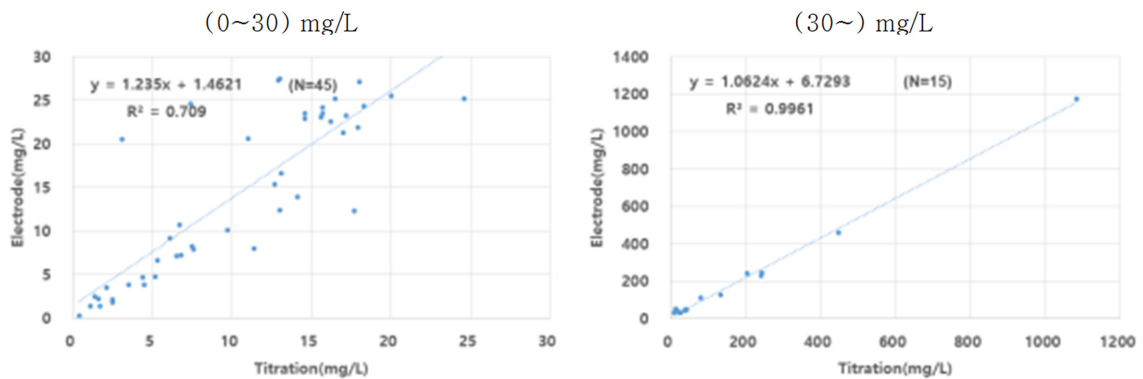


Fig. 9. Trend graphs of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (leachate).

에서의 결정계수는 0.7090, 30 mg/L 이상 구간에서의 결정계수는 0.9961 로 높은 유사성을 보였다. Fig. 10에 나타난 것처럼 0~30 mg/L 구간의 데이터 분포에 차이가 있음을 확인할 수 있다.

0~30 mg/L 구간에서 적정법과 전극법 결과값의 상대편차백분율(Relative Percent Difference, 이하 RPD)이 50% 이상인 시료를 확인해 본 결과, 총 10건이 확인되었으며 S 매립장 침출수가 대부분을 차지하였다. S 매립장 침출수의 경우 색을 띠고 있으며, 잔류염소를 많이 포함하고

있다. 산화성 물질이 함유된 시료나 착색된 시료 측정에 전극법이 유용하기 때문에 침출수 분석시, 적정법과 전극법을 이용할 때에는 전극법 사용이 적합하다고 판단된다.

### 3.2.2. 업종별 분석결과

「물환경보전법 시행규칙」 제6조에 따르면 폐수배출 시설은 82개 업종으로 분류되어 있다. 본 연구에서는 표본 수의 제한으로 유사한 업종을 그룹화하여 연구용 업종 7종으로 재분류하였다. 연구용으로 분류한 7개 업종

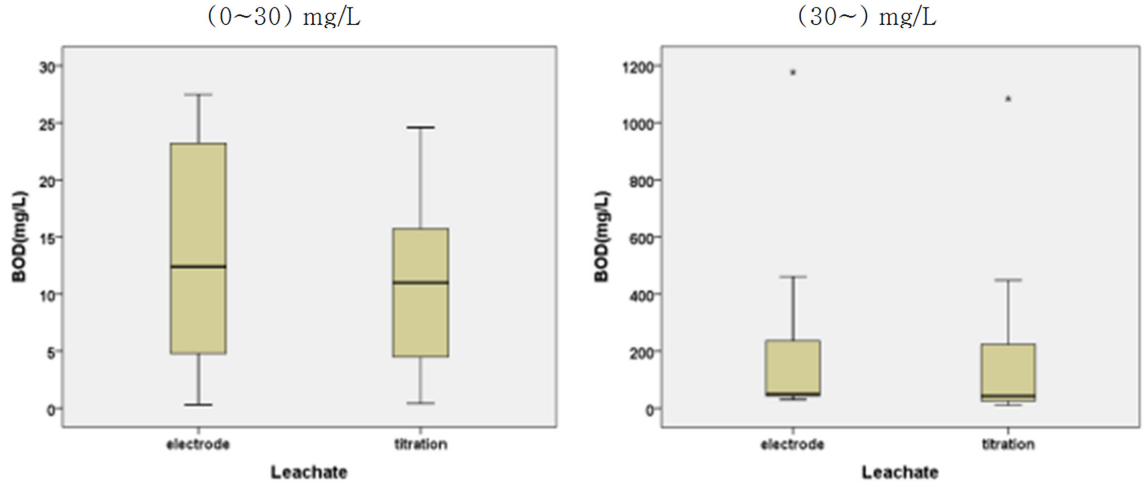


Fig. 10. Box-plots of the titrimetric and electrode methods by sample concentration (leachate).

은 건설기계금속, 병원, 세차세탁, 식음료, 폐수폐기물처리, 화학, 기타이며 각 업종의 표본 수는 Table 8과 같다.

업종별로 구분하여 BOD 분석을 실시한 결과 Table 9와 같이 적정법과 전극법의 차이는 보이지 않았고 ( $p > 0.05$ ), 모든 업종에서 결정계수가 0.9 이상으로 경향성이 유사하게 나타났다(Fig. 11). 이는 업종과 상관없이 전체적으로 적정법과 전극법에 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 또한, Fig. 12에 나타난 바와 같이 데이터의 분포가

비슷한 양상을 보였다.

화학 업종이 가장 큰 비중을 차지하였으며 적정법에 대한 전극법의 농도비 범위가 0.0~2.7로 안정적인 값을 나타냈으며 평균 농도비는 1.0으로 두 분석값의 차이가 거의 없음을 확인할 수 있었다. 건설기계금속 폐수의 경우 적정법에 대한 전극법의 농도비 범위가 0.6~5.0으로 가장 넓은 농도비 범위를 보였으나 농도비가 5.0으로 나타난 시료의 경우 적정법 0.1 mg/L, 전극법 0.5 mg/L으로

Table 8. Classification of the wastewater discharge facilities

Code	Industry name for research facility	Number of samples (cases)	Ratio (%)
1	Construction machinery metal	18	9.2
2	Hospital	9	4.6
3	Wash	8	4.1
4	Food and beverage	13	6.7
5	Wastewater treatment	30	15.4
6	Chemistry	68	34.9
7	Other	49	25.1

Table 9. BOD results of the titrimetric and electrode methods by industry

	Construction machinery metal	Hospital	Wash	Food and beverage	Wastewatertreatment	Chemistry	Other
N	18	9	8	13	30	68	49
Titrimetric method (mg/L)	5.5 (0.1~33.1)	165.6 (2.2~977.5)	29.7 (3.4~107.1)	79.3 (0.5~899.4)	249.7 (0.1~3656.7)	30.5 (0.4~430.1)	536.5 (0.1~11436.7)
Electrode method (mg/L)	5.8 (0.0~29.1)	158.5 (1.9~903.8)	32.5 (3.7~116.6)	68.2 (0.6~765.6)	249.8 (0.1~4038.0)	30.8 (0.0~419.0)	531.3 (0.1~10904.4)
Conc. Range	0.6~5.0	0.9~1.4	1.0~1.1	0.9~1.6	0.6~2.5	0.0~2.7	0.3~1.5
Ratio Mean	1.1	1.0	1.1	0.9	1.0	1.0	1.0
p-value	0.923	0.961	0.885	0.903	0.999	0.985	0.989

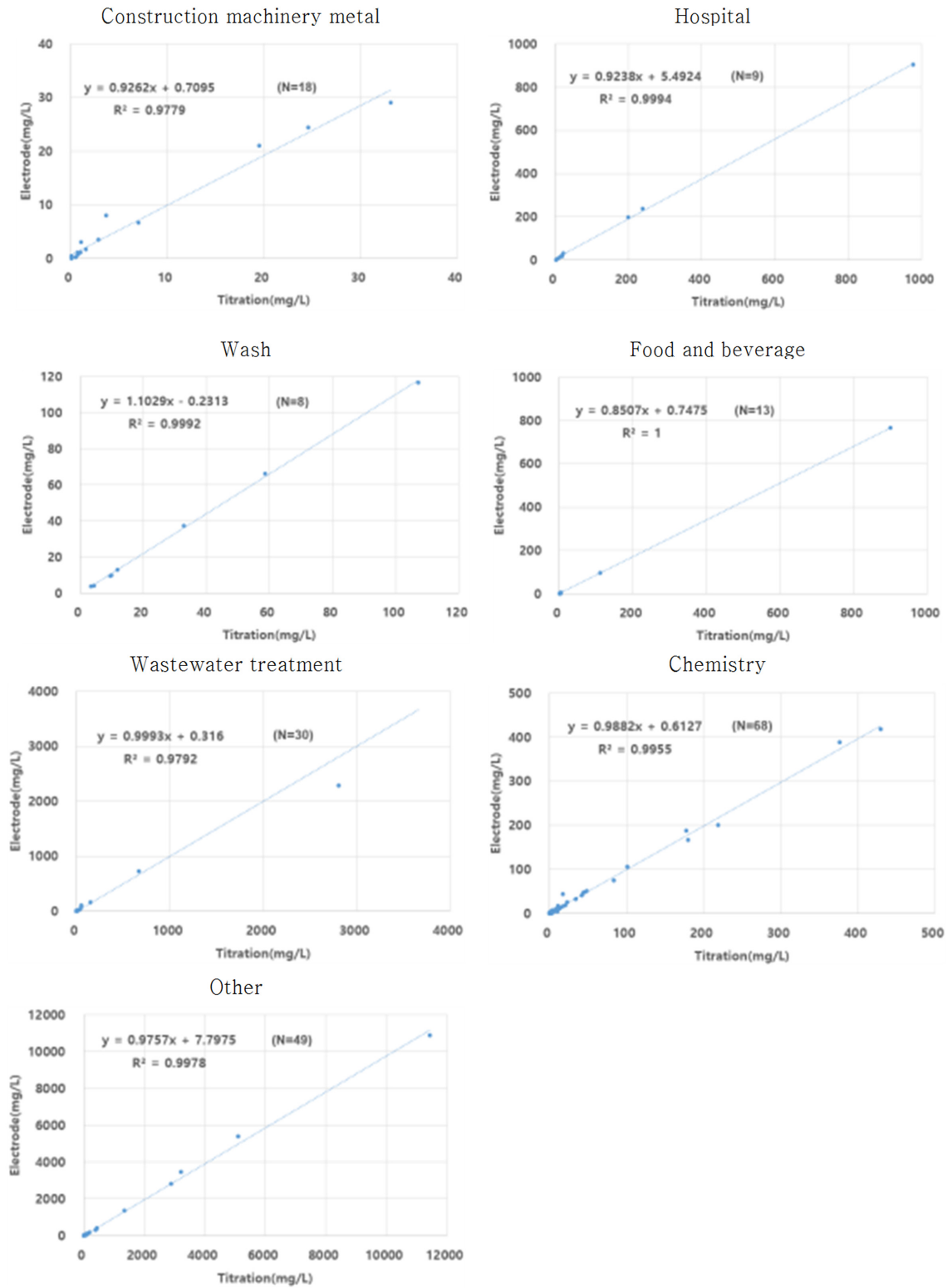


Fig. 11. Trend graphs of the titrimetric and electrode methods by industry.

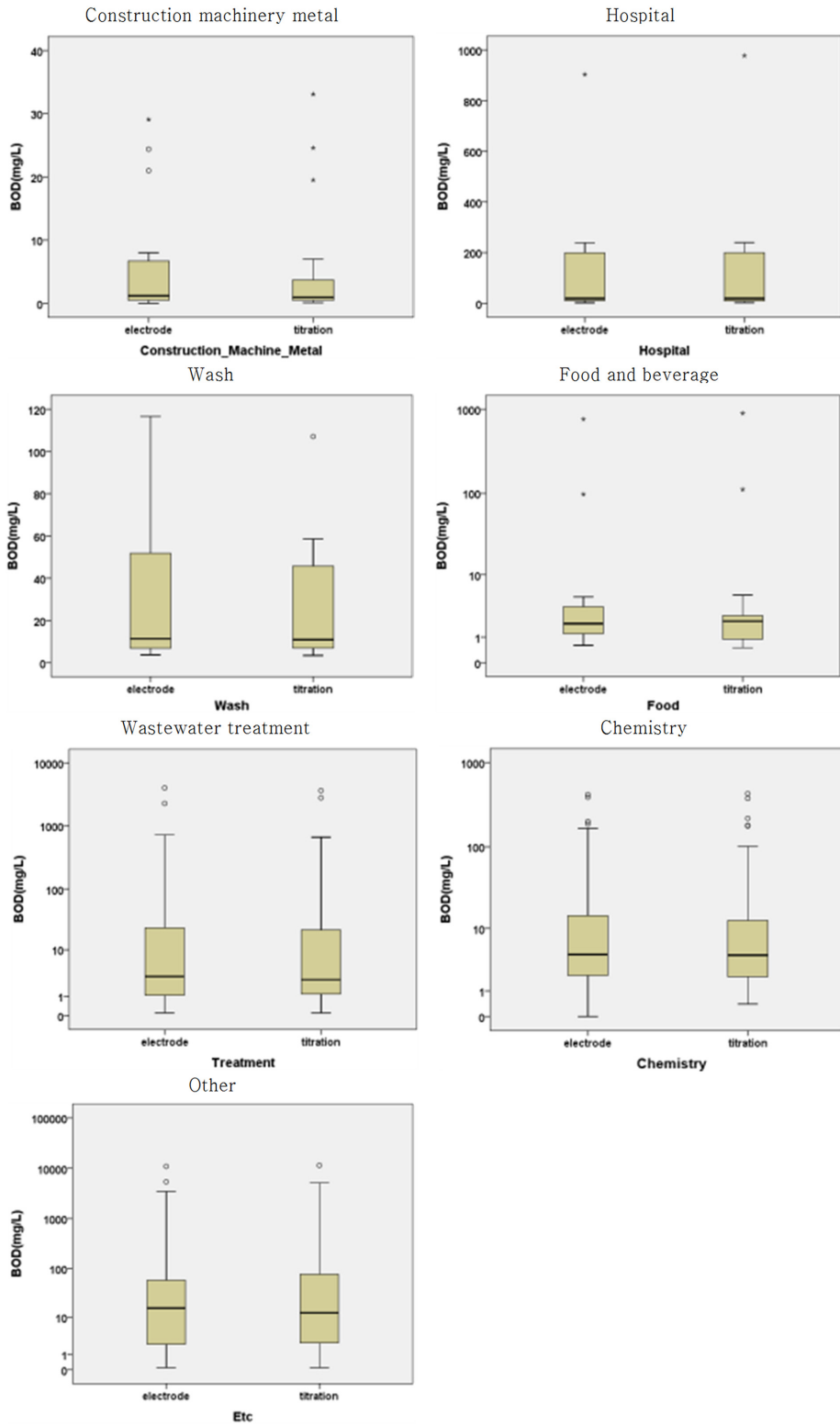
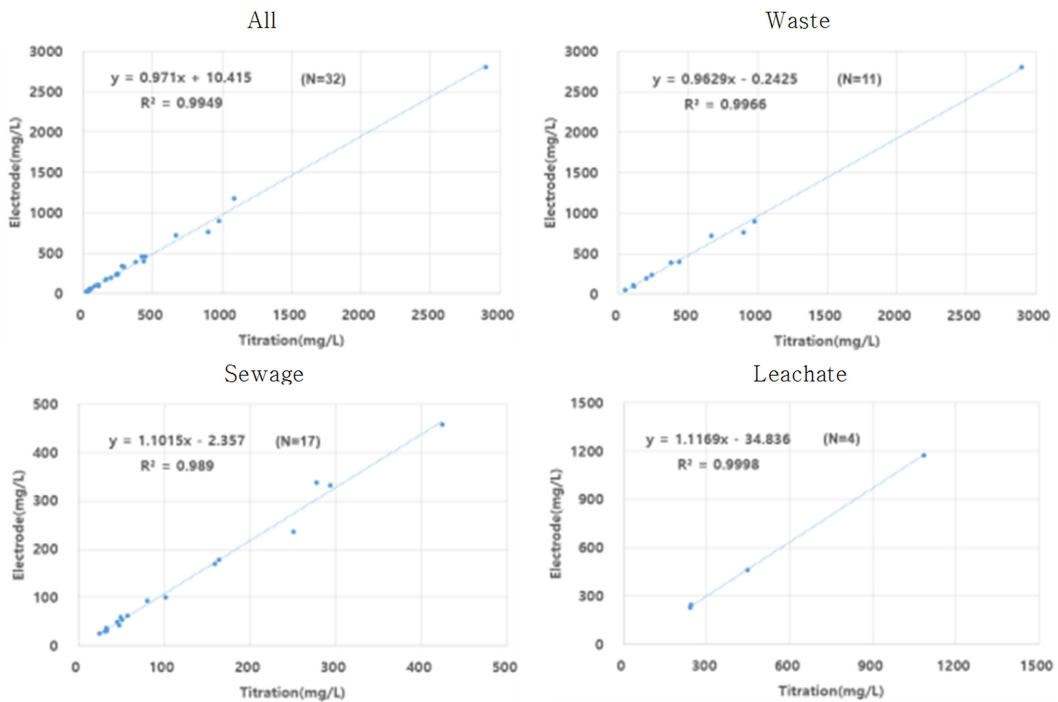


Fig. 12. Box-plots of the titrimetric and electrode methods by industry.

**Table 10.** BOD results of the titrimetric and electrode methods for samples exceeding the emission limit

		All	Waste	Sewage	Leachate
N		32	11	17	4
Titrimetric method (mg/L)		346.8 (24.9~2894.8)	632.4 (48.8~2894.8)	125.0 (24.9~424.2)	504.3 (241.6~1083.7)
Electrode method (mg/L)		347.2 (25.8~2809.5)	608.7 (51.3~2809.5)	135.4 (25.8~457.5)	528.3 (228.9~1176.6)
Conc. Ratio	Range	0.9~1.2	0.9~1.1	0.9~1.2	0.9~1.1
	Mean	1.0	1.0	1.1	1.0
p-value		0.998	0.945	0.812	0.938



**Fig. 13.** Trend graphs of the titrimetric and electrode methods.

실제 차이는 거의 없다는 것을 확인하였다. 세차세탁 폐수의 경우 농도비 범위가 1.0~1.1 로 가장 좁은 범위를 보였다. 평균 농도비의 경우, 식음료 폐수는 0.9, 건설기계 금속과 세차세탁 폐수는 1.1 로 나타났으며 나머지 업종 폐수는 1.0 으로 큰 차이가 없었다.

폐수폐기물 처리업의 경우, 다른 업종에 비해 BOD 평균 농도가 높고, 산화환원성 물질이 많아 간섭물질 영향으로 적정법과 전극법의 결과값에 차이가 있을 것으로 예상했으나 경향성이 매우 유사하게 나타났다.

3.2.3. 배출허용기준 초과시료 분석결과

폐수, 오·하수, 침출수 등 배출허용기준을 초과한 모든

시료에 대해 BOD 분석을 실시한 결과 적정법과 전극법의 차이는 Table 10과 같이 유의미한 결과를 나타나지 않았고( $p > 0.05$ ), 폐수의 결정계수는 0.9966, 오·하수는 0.9890, 침출수는 0.9998, 전체 초과시료는 0.9949 로 초과 시료에 대한 적정법과 전극법 결과값이 유사함을 알 수 있었다(Fig. 13).

적정법에 대한 전극법의 농도비를 분석해 본 결과, 농도비 범위가 0.9~1.2로 매우 좁게 나타났고, 평균 농도비도 1.0 으로 적정법과 전극법의 결과값에 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 BOD 분석을 위한 적정법과 전극법의 비교 평가를 통해 전극법 단독분석의 타당성 뿐만 아니라 연구원 인력운영 및 업무의 효율성 증대를 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

1. 적정법 대신 전극법을 사용할 경우, 시약 사용을 줄일 수 있으며 이로 인해 분석자의 유해성과 위험성을 감소시킬 수 있다. 또한, 황산 사용으로 인한 폐산 발생량을 저감할 수 있으며 경제적인 측면에서 예산 비용 절감의 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 또한 연간 280시간의 업무 부담을 줄일 수 있다는 장점이 있다.
2. 폐수, 오·하수, 침출수에 대하여 적정법과 전극법의 분석값을 비교한 결과, 두 분석값의 차이는 거의 없었고( $p > 0.05$ ), 경향성도 유사하였다.
3. 폐수와 오수를 농도별로 구분하여 분석한 결과 두 분석값의 차이는 거의 없었고( $p > 0.05$ ), 경향성도 유사하였다. 다만, 침출수에서 0~30 mg/L 구간의 경우 두 분석값에서 차이를 보였다( $p > 0.05$ ). 이는 착색되거나 산화성 물질이 함유된 매립장 침출수의 특성이 원인으로 판단되며 이런 특성을 가진 시료의 경우 전극법 사용이 더 적합하다고 판단된다.
4. 폐수 시료를 업종별로 구분하여 분석한 결과, 모든 업종에서 두 분석값의 차이는 없었고( $p > 0.05$ ). 경향성도 유사하였다.
5. 배출허용기준 초과시료에 대한 두 분석값의 차이는 없었고( $p > 0.05$ ), 경향성도 유사하였다.

위와 같이 전극법의 이점을 활용하기 위해서는 용존산소 측정기의 유지관리가 중요하지 않을 수 없다. 따라서 용존산소 측정기 센서의 표면 오염여부 확인 및 주기적인 센서 세척, Membrane 상태, KCl 용액 충전상태 등을 수시로 확인하여 최적의 상태를 유지하여야 한다.

#### 감사의 글

이 연구는 환경부 국립환경과학원 환경분야시험검사의 국제적 적합성기반구축사업비 지원(과제번호 NIER-2022-01-03-014)으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. S. Niyomdech, W. Limbut, A. Numnuam, P. Asawatratanakul, P. Kanatharana, and P. Thavarungkul, "A novel BOD biosensor based on entrapped activated sludge in a porous chitosan-albumin cryogel incorporated with graphene and methylene blue", *Sensors and Actuators B: chemical*, **2017**, 241, 473-481.
2. S. Jouanneau, L. Recoules, M. J. Durand, A. Boukabache, V. Picot, Y. Primault, A. Lakel, M. Sengelin, B. Barillon, and G. Thouand, "Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review", *Water Research*, **2014**, 49, 62-82.
3. K. Morris, K. Catterall, H. Zhao, N. Pasco, and R. John, "Ferricyanide mediated biochemical oxygen demand-development of a rapid biochemical oxygen demand assay", *Analytica Chimica Acta*, **2001**, 442, 1, 129-139.
4. C. Liu, H. Zhao, L. Zhong, J. Jia, X. Xu, L. Liu, and S. Dong, "A biofilm reactor-based approach for rapid online determination of biodegradable organic pollutants", *Biosensors and Bioelectronics*, **2012**, 34, 1, 77-82.
5. T. T. P. Pham, P. H. D. Nguyen, T. T. V. Nguyen, and H. T. L. Duong, "Self-build packed-bed bioreactor for rapid and effective BOD estimation", *Environmental Science and Pollution Research*, **2019**, 26, 25, 25656-25667.
6. T. Yamashita, N. Ookawa, M. Ishida, H. Kanamori, H. Sasaki, Y. Katayose, and H. Yokoyama, "A novel open-type biosensor for the in-situ monitoring of biochemical oxygen demand in an aerobic environment", *Scientific Reports*, **2016**, 6, 38552.
7. 환경부, 수질오염공정시험기준, **2022**