

생태독성 · TOC 관리 기술 지원 사례 집

2021. 5.



적용 및 유의사항

생태독성은 산업의 발달로 인해 사용·배출되는 화학물질에 의한 수질평가의 한계를 극복하기 위해 산업폐수 방류수의 유해물질이 수생태계에 미치는 영향을 물벼룩을 이용해 검사하는 것으로 '21년부터 35개 업종에서 82개 전업종을 확대 시행되었습니다.

TOC는 유기물 관리지표 중 하나인 COD_{Mn}의 대안 마련을 위해 2000년대 초반부터 논의되기 시작하여 난분해성 유기물질이 증가하고 그로 인해 요구되는 관리수단의 필요성, 분석의 신속·편리성이 강조되어 TOC(총유기탄소)로 전환되었고, 해당 적용시기는 공공하·폐수처리시설은 '21년부터, 폐수배출시설은 '22년부터 적용됩니다.

폐수배출시설 생태독성·TOC 관리방안 사례를 통해 효율적인 폐수배출시설 운영·관리방안을 마련하도록 도움을 드리고자 작성되었습니다.

본 사례집에 수록된 현장 운영 사례는 우리 공단에서 2020년도에 수행한 생태독성·TOC 관리 기술지원 사례를 토대로 재구성하여 작성하였습니다.

본문에 제시된 생태독성·TOC 관리방안 내용은 절대적이거나 정형화된 관리방안이 아니므로 현장에 적용할 경우 반드시 경험적인 데이터와 전문가 자문을 통해 사업장 여건에 맞는 운영·관리 방안을 마련하여 적용하는 것이 바람직합니다.

본 사례집은 『물환경보전법』 시행규칙 [별표 4] 2. 폐수배출시설의 분류에 해당하는 폐수배출시설을 대상으로 작성된 참고자료입니다.

폐수처리시설의 운영 미숙 또는 원인물질에 대한 추정이 어렵고 적합한 폐수처리방안 마련 등 자체적으로 해결이 어려운 경우엔 한국환경공단(생태독성관리부)에 기술지원을 의뢰하시기 바랍니다.

Contents

1. 생태독성 관리 기술지원

1.1 생태독성 관리제도	3
1.2 생태독성 기술지원	13
1.3 생태독성 기술지원 사례	15

2. TOC 관리 기술지원

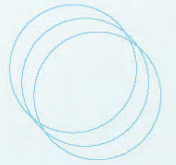
2.1 TOC 관리제도	43
2.2 TOC 기술지원	46
2.3 TOC 기술지원 사례	48

3. 자주 묻는 질문

3.1 생태독성	81
3.2 TOC	86

4. 별첨

4.1 수질오염공정시험기준 시험법	89
4.2 생태독성 원인물질 및 저감방안	111
4.3 난분해성 물질의 저감방안	125
4.4 용어 정의	127



01

생태독성 관리 기술지원



- 1.1. 생태독성 관리제도
- 1.2. 생태독성 기술지원
- 1.3. 생태독성 기술지원 사례

1.1. 생태독성 관리제도

1.1.1 제도의 시작과 운영

- 현재는 산업폐수 수질의 관리방안으로 일부 수질오염물질 항목의 배출 허용기준을 설정하고 이를 준수하도록 하고 있다. 그러나 우리가 여전히 파악하지 못한 미지의 오염물질과 지금 이 순간에도 발생하고 있을지 모르는 신규 유해화학물질에 대한 위험성을 통합적으로 관리하고자 2011년 생태독성관리제도가 도입되었다. 이 제도는 사업장 업종 및 규모별, 배출 지역별에 따른 생태독성 배출허용기준(단위 TU, Toxic Unit)을 마련하여 현재까지 적용되고 있다.

1.1.2. 생태독성이란?

- 2021년 현재 우리나라에서 행정자료로 사용되는 생태독성 시험값은 지역별 수질관리 및 점검기관(유역지방환경청, 시·도지사)에서 “『수질오염 공정시험기준』 ES04704.1b”의 물벼룩을 이용한 급성독성시험에 따라 분석된 값을 사용하고 있다.
- 물벼룩을 이용한 급성독성시험은 수질오염방지시설을 거쳐 최종적으로 처리되어 방류되는 물을 시료로 하며, 그 시료에 물벼룩(*Daphnia magna*)을 투입하여 물벼룩이 유영저해 또는 사멸한 정도에 따라 급성독성을 평가하는 것으로, 물벼룩이 시료에 함유되어 있는 독성에 의해 영향을 받게 되는 정도를 생태독성 값(TU)¹⁾으로 계산한 것이다.

1) TU(Toxicity Unit, 생태독성값) : EC50(반수영향농도, 시험기간 물벼룩의 50%가 유영저해를 일으키는 농도)을 100/EC₅₀으로 환산한 값

1.1.3. 적용대상 및 수질기준

- (공공폐수처리시설) 『물환경보전법』 제48조에 의한 공공폐수처리시설
- (공공하수처리시설) 『하수도법』 제2조제9호에 정의된 공공하수처리시설로서 『하수도법 시행규칙』 제3조제1항제1호 관련 [별표1]제1호 가목 비고 5에 해당하는 시설로 폐수배출시설 35개 업종에서 배출되는 폐수가 유입되며, 1일 하수처리용량이 500m³ 이상인 시설
- (폐수배출시설) 『물환경보전법』 제2조제10호에 따른 폐수배출시설로서 시행규칙 제6조 관련, [별표4] 제2호에 따른 폐수배출시설 82개 전(全) 업종에 적용
- (적용제외) 발생폐수를 전량 공공처리시설로 유입시키는 폐수배출시설, 발생폐수를 전량 재이용 또는 위탁 처리하는 폐수배출시설

<표 1-1> 개별 폐수배출시설 구분(생태독성 적용대상 기존(35개) → 신규(82개) 업종)

폐수배출시설	구분	
	기존(~20)	신규(21~)
1) 석탄 광업시설		○
2) 금속 광업시설(채광된 광물의 가공처리시설)		○
3) 비금속 광물 광업시설	○	
4) 도축, 육류·수산물 가공 및 저장·처리시설		○
5) 과일·채소 가공 및 저장·처리시설		○
6) 동·식물성 유지제조시설		○
7) 낙농제품 및 식용빙과류 제조시설		○
8) 곡물 가공품 제조시설		○
9) 전분 및 당류 제조시설		○
10) 동물용 사료 및 조제식품 제조시설		○
11) 설탕 제조시설		○
12) 조미료 및 식품첨가물 제조시설	○	
13) 기타 식품 제조시설		○
14) 알콜음료 제조시설	○	
15) 비알콜성 음료 및 얼음 제조시설		○
16) 담배 제조시설		○
17) 방직 및 가공사 제조시설	○	
18) 섬유염색 및 가공시설	○	
19) 기타 섬유제품 제조시설	○	
20) 가죽·모피가공 및 제품 제조시설	○	

폐수배출시설	구분	
	기준(~20)	신규(21~)
21) 신발 및 신발부분품 제조시설		○
22) 목재 및 나무제품 제조시설		○
23) 펄프, 종이 및 종이제품 제조시설	○	
24) 출판·인쇄·사진처리 및 기록매체 복제시설		○
25) 코크스 및 연탄제조시설		○
26) 석유정제품 제조시설	○	
27) 석유화학계 기초화합물 제조시설	○	
28) 석탄화합물 제조시설		○
29) 천연수지 및 나무화합물 제조시설		○
30) 기타 기초유기화합물 제조시설	○	
31) 기초무기화합물 제조시설	○	
32) 산업용가스 제조시설		○
33) 합성염료 유연제 및 기타 착색제 제조시설	○	
34) 비료 및 질소화합물 제조시설	○	
35) 합성고무 제조시설	○	
36) 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조시설	○	
37) 의료용 물질 및 의약품 제조시설	○	
38) 살충제 및 기타 농약 제조시설	○	
39) 잉크, 페인트, 코팅제 및 유사제품 제조시설	○	
40) 계면활성제·치약·비누 및 기타 세제 제조시설	○	
41) 화장품 제조시설		○
42) 표면광택제 및 실내가향제 제조시설		○
43) 마그네틱 및 광학 매체, 사진용 화학제품 및 감광재료 제조시설		○
44) 가공염 및 정제염 제조시설		○
45) 방향유 및 관련제품 제조시설		○
46) 접착제 및 젤라틴 제조시설	○	
47) 화약 및 불꽃제품 제조시설		○
48) 기타 분류되지 아니한 화학제품 제조시설	○	
49) 화학섬유 제조시설	○	
50) 고무제품 및 플라스틱제품 제조시설	○	
51) 유리 및 유리제품 제조시설		○
52) 도자기 및 기타 요업제품 제조시설		○
53) 시멘트·석회·플라스터 및 그 제품 제조시		○
54) 기타 비금속 광물제품 제조시설	○	
55) 제1차 철강 제조시설	○	
56) 합금철 제조시설		○
57) 비철금속 제련, 정련 및 합금 제조시설	○	
58) 동 압연, 압출 및 연신제품 제조시설	○	
59) 알루미늄 압연, 압출 및 연신제품 제조시설	○	
60) 기타 비철금속 압연, 압출 및 연신제품 제조시설	○	
61) 기타 1차 비철금속 제조시설		○
62) 금속주조시설		○

폐수배출시설	구분	
	기준(~20)	신규(21~)
63) 금속가공제품 제조시설(달리 분류되지 아니하는 표준산업분류 25부터 31까지의 제조시설)	○	
64) 절연선 및 케이블 제조시설		○
65) 1차 전지 및 축전지 제조시설		○
66) 전구 및 조명장치 제조시설		○
67) 반도체 및 기타 전자부품 제조시설	○	
68) 영상 및 음향기기 제조시설		○
69) 가구 및 기타 제품 제조시설		○
70) 화력발전시설		○
71) 수도사업시설		○
72) 먹는샘물 제조시설		○
73) 수산물 판매장(면적 700제곱미터 이상)		○
74) 병원시설(병상의 수가 「의료법」에 따른 종합병원 규모 이상인 시설)	○	
75) 폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설	○	
76) 세탁시설(용적 2세제곱미터 이상 또는 용수 시간당 1세제곱미터 이상)		○
77) 산업시설의 폐가스·분진, 세정·응축시설(분무량 또는 응축량이 시간당 0.01세제곱미터 이상)		○
78) 산업시설의 정수시설(정수능력이 1일 당 100세제곱미터 이상)		○
79) 이화학 시험시설(면적이 100제곱미터 이상)		○
80) 도금시설	○	
81) 운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설		○
82) 제1호부터 제81호까지의 분류에 속하지 아니하는 시설		○
계	35	47

<표 1-2> 시설별 생태독성 법적 수질기준

구분	법규		지역	수질기준
공공하수처리시설	하수도법 시행규칙	제3조 (방류수의 수질기준 등) [별표1]	I ~IV	1TU 이하
공공폐수처리시설		제26조 (공공폐수처리시설 방류수 수질기준) [별표10]		
폐수배출시설(전업종)	물환경보전법 시행규칙	제34조 (배출허용기준) [별표13]	청정지역	1TU 이하
			가, 나, 특례지역	2TU 이하

1.1.4. 수질기준 초과에 따른 행정처분

- 관할 행정기관(유역지방환경청 또는 시·도지사)의 생태독성 지도점검 수행 후 행정처분에 관한 사항은 <표 1-3>과 같다.

<표 1-3> 시설별 생태독성 수질기준 초과 시 행정처분 사항

구 분		행정처분 내용			
폐수배출시설	특별대책지역 밖	개선명령	개선명령	조업정지 5일	조업정지 15일
	특별대책지역 안	개선명령	개선명령	조업정지 10일	조업정지 20일
공공폐수처리시설		경고	개선명령	개선명령	개선명령
공공하수처리시설		개선명령			

<표 1-4> 시설별 생태독성 수질기준 초과 시 과태료 사항

구 분	용 량	과태료(수질기준 초과)		
		1차 (백만원)	2차 (백만원)	3차 (백만원)
폐수배출시설	-	해당사항 없음		
공공폐수처리시설	-	해당사항 없음		
공공하수처리시설	50m ³ 미만	100	200	300
	50m ³ 이상 500m ³ 미만	200	300	400
	500m ³ 이상	300	400	500

1.1.5. 국외의 생태독성관리제도²⁾

- 국외 생태독성 관리제도 현황을 살펴보면 미국, 독일 등 26개국에서 생태독성 관리를 위한 항목으로 물벼룩뿐만 아니라 박테리아, 조류, 및 어류 등 다양한 시험생물 종을 활용하고 있으며 급성독성, 만성독성, 돌연변이 유발 여부 등을 분석하고 있다.
- 국외의 경우 ‘Environmental Quality Triad(환경품질평가)’ 개념이 도입되면서 수생태계의 위해성 평가 및 관리의 기본 체제에 변화를 이루고 있으며, 기존의 화학적 분석에 의한 농도개념의 평가에서 생태독성 평가에 의한 기능적 평가 및 관리체제로 전환하였다.
- 생태독성관리제도를 규제하는 국가는 우리나라를 포함하여 11개국이며, 미규제 국가는 16개국이다. 그 외, 현재 규제를 시행하기 위하여 약 10개국 이상이 물질별 모니터링을 실시하여 데이터베이스를 구축하고 있다.

<표 1-5> 생태독성 배출허용기준 규제/미규제 국가

국가명	규제 국가(11개국)	미규제 국가(16개국)
유럽	독일, 프랑스, 스웨덴, 체코, 아르헨티나, 러시아, 우크라이나	영국, 네덜란드, 북아일랜드, 스페인, 덴마크, 노르웨이, 벨기에, 스위스, 포르투갈, 핀란드, 슬로베니아
미주	미국, 캐나다	멕시코
아시아/대양주	대한민국, 카자흐스탄	호주, 뉴질랜드, 일본, 홍콩

※ (출처) Elizabeth A. Power and Ruth S. Boumphrey. 2005, International Trends in Bioassay Use for Effluent Management”

2) <내용 발췌> 생태독성 관리제도 확대를 위한 실시간 감시체계 구축방안 조사 용역(한국환경공단, 2019)

- (독일의 생태독성관리제도)

독일의 경우 1976년부터 표준생태독성시험법을 사용하였고 1997년에는 하수처리장 및 53개 산업분류 군별로 배출기준을 제시하였으며, 현재는 Wastewater Ordinance 분류체계에서 총 57개 업종 중 23개 업종에 대해 어류 독성 결과를 근거로 부과금을 부과하고 있다. 또한 그 외 5개 업종(화학 산업, 폐수처리시설, 수처리, 육상폐기물저장시설, 세모 공정시설)에 대해서는 별도의 생물종에 의한 독성시험을 요구하고 있다. 어류 이외에 시험 종으로는 물벼룩, 조류, 발광박테리아를 적용하고 있으며, 시험 종에 따라 개별 기준을 제시하고 있다.

- (미국의 생태독성관리제도)

미국의 경우 1977년 CWA(Clean Water Act)로 법률이 개정되면서 수계에 배출되는 오염물질에 대한 규제의 근간으로 활용하고 있으며, 이 법에 의거하여 배출수 관리 프로그램을 운영하고, 수서생물 보호를 위한 “생태독성 통합관리(WET : Whole Effluent Toxicity)” 를 운영하고 있다. 방류수 관리제도는 오염원을 위주로 관리하는 기술적 접근방법과 방류수가 수체에 미치는 영향을 관리하는 수질관리 접근방법으로 구분할 수 있는데 이중 WET 평가는 개별화학물질에 대한 문제가 발생할 소지가 있는 경우에 사용되고 있다. 독성기준을 초과하는 방류수를 배출하는 업소에 대해서는 독성저감평가(Toxicity Reduction Evaluation; TRE)를 시도하고 독성물질 확인평가(Toxicity Identification Evaluation; TIE) 또는 독성오염원평가(Toxicity Source Evaluation; TSE)의 절차를 이용하여 방류수 독성 오염원을 추적하여 규명하도록 법적으로 규정하고 있다.

또한 조류, 수생식물, 무척추동물, 어류 등 3종 이상을 시험종으로 하며, 급성독성시험, 만성독성시험으로 구분되며, 희석률을 반영하여 급성의 경우 0.3, 만성은 1을 기준으로 하고 있다.

- (캐나다의 생태독성관리제도)

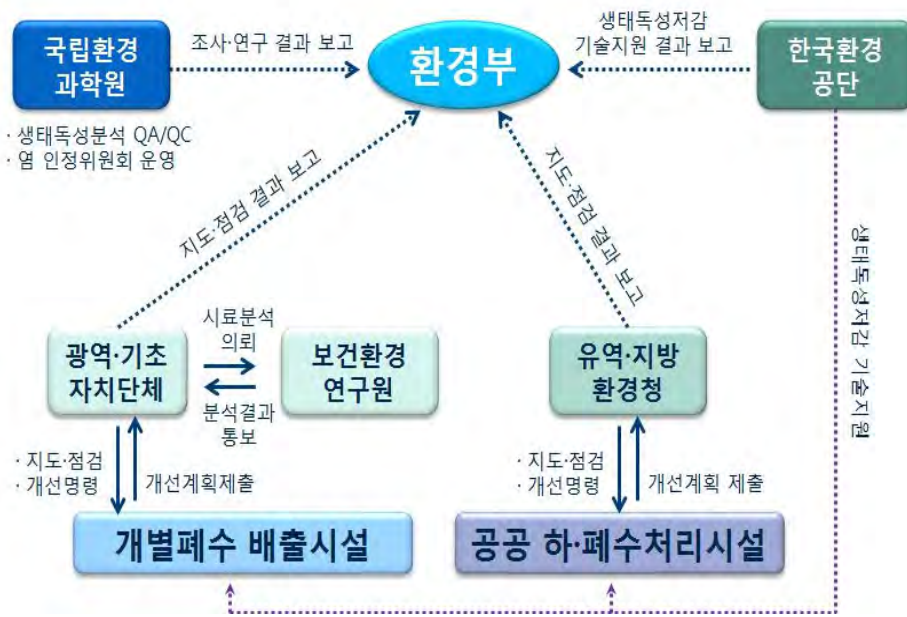
캐나다는 1960년대 후반에 미처리된 폐수 방류와 개별화학물질의 규제를 시작하였고, 1971년에 어업법에 의한 제지펄프 공장배수를 규제하여 100% 방류수에서 4일간 생존할 것을 규정한 어류급성독성시험법을 적용하였고, 1980년대에 생태독성평가를 실증하기 시작하였다. 1987년에 캐나다 환경성에서 생물평가법을 개별사업장에 권고사항으로 추천하고, 1988년부터 1993년에 SLAP(St.Lawrence Action Plan)을 수립하여 사업체의 배출시설에 따라 생물독성에 관한 연구와 조사를 계속 수행하였다. 현재 매 3년마다 환경영향 감시조사(EEM)에 따라 관찰하는 것을 근간으로 생물에 의한 조사방법을 구축하고 있다(Environment Canada, 1999).

- (일본의 생태독성관리제도)

일본의 경우 수질 이상을 조기 파악하기 위하여 원수에 어류를 사육할 것을 권장하고 있으며, 실제로 정수장 등에 감시수조를 설치한 곳이 많이 있다. 또한 물고기의 호흡량을 이용한 수질감시장치의 실험결과가 보고 된 바 있다(Takashi, 2000). 수질감시에 이용되는 어류로는 수원에서 서식하고 있는 것이나 수족관에서 저렴하고, 쉽게 구할 수 있는 어류가 사용된다. 그 외 시험생물 조건으로 수질 이상에 민감하게 반응하는 어종, 동일 어종에서 크기가 가능한 작은 어종, 사육이 어렵지 않고 투쟁성이 없는 어종 등을 제시하고 있다.

1.1.6. 기관별 역할

- 한국환경공단에서는 생태독성관리에 어려움을 겪는 폐수처리시설에 기술 및 정책지원을 통하여 자발적으로 오염물질의 유출 부하량을 저감하도록 유도하도록 하고 있다.



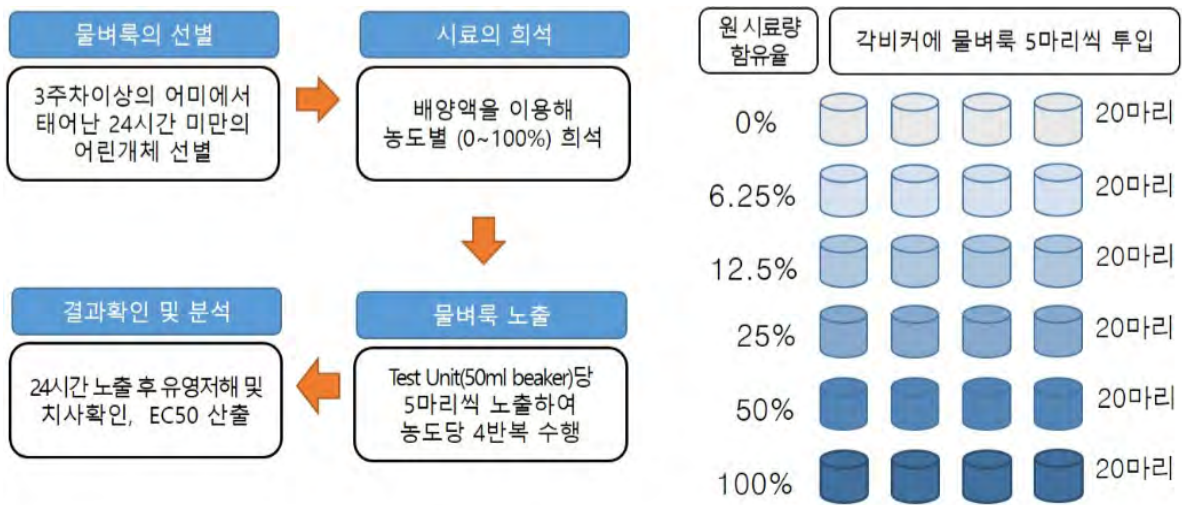
<그림 1-1> 기관별 운영 체계도

<표1-6> 기관별 생태독성관리제도 관련 수행사항

구 분	기관별 수행내용
환경부	생태독성관리제도의 제정과 개정, 전문가 의견수렴을 통한 신규제도 도입 및 개선화 등 정책 수립
국립환경과학원	벼룩의 정도관리와 생태독성 관련 전문 연구, 염 인정위원회를 운영, 물벼룩 분양 등
유역지방환경청	공공하·폐수처리시설 지도점검 및 시료 분석 등
시도지사	사업장 지도점검 및 시료 분석 등
한국환경공단	생태독성관리 기술지원, 염 인정 여부 판단을 위한 기술지원, 지자체-공단 합동 지도·점검, 생태독성관리제도 홍보 등

1.1.7. 생태독성 시험 분석법

- 시험방법은 「수질오염공정시험기준」 ES 04704.1b 물벼룩을 이용한 급성독성 시험법을 적용하고 있다.
- 물벼룩(*Daphnia Magna*) 종을 이용하여 단계적으로 희석한 시료에 물벼룩을 투입한 후 24시간 후의 사멸 또는 유영저해를 확인하여 반수영향농도 (EC₅₀)를 산정하고 생태독성 값(TU)을 산정한다.



- 유영저해 또는 치사 물벼룩을 육안으로 확인하여 EC₅₀을 산정하여 독성값(TU)로 환산
- 희석농도와 유영저해에 따른 TU값 산정(Trimmed Spearman Karber Method 또는 Probit 사용)

<그림 1-2> 급성독성시험 분석 모식도

<표 1-7> 급성독성시험 결과값 예시

생태독성값	방류수	희석수	설 명
1 TU	100%	0%	방류수 원수에서 투입물벼룩 50% 영향
2 TU	50%	50%	희석수에 방류수 50%를 혼합 후 투입물벼룩 50% 영향
4 TU	25%	75%	희석수에 방류수 25%를 혼합 후 투입물벼룩 50% 영향
8 TU	12.5%	87.5%	희석수에 방류수 12.5%를 혼합 후 투입물벼룩 50% 영향
16 TU	6.25%	93.75%	희석수에 방류수 6.25%를 혼합 후 투입물벼룩 50% 영향

1.2. 생태독성 기술지원

1.2.1. 기술지원 목적

- 생태독성 수질기준 초과 또는 초과우려 사업장을 대상으로 기술지원을 실시하고 효율적인 폐수처리시설관리 및 저감방안을 도출, 제시함으로써 생태독성관리제도를 이해하고 폐수처리시설 운영 시 발생할 수 있는 애로사항을 해소하는데 기여하고자 한다.
- 또한, 이러한 다양한 사례를 숙지하고 축적된 데이터를 이용하여 업종별 생태독성 저감 사례집을 발간하고 배포함으로써 폐수배출시설 및 관리주체에게 정책적 지원을 하고 있다.

1.2.2. 기술지원 대상

- 생태독성관리 기술지원 대상은 500m³/일 이상의 폐수를 포함한 하수를 유입하는 공공하수처리시설, 공공폐수처리시설, 1~5종 폐수배출시설 중 생태독성 수질기준을 초과하거나 초과가 우려되는 시설, 전반적인 폐수처리시설 운영방안이 필요한 시설이라면 기술지원을 신청할 수 있다.

1.2.3. 수행 근거

- 환경기술 및 환경산업 지원법 제12조(환경기술지원)

제12조(환경기술지원) ① 정부는 기업의 생산활동 과정에서 발생하는 환경오염을 사전에 예방 또는 감소하고 환경시설이 효율적으로 운영·관리될 수 있도록 기술지원을 할 수 있다.

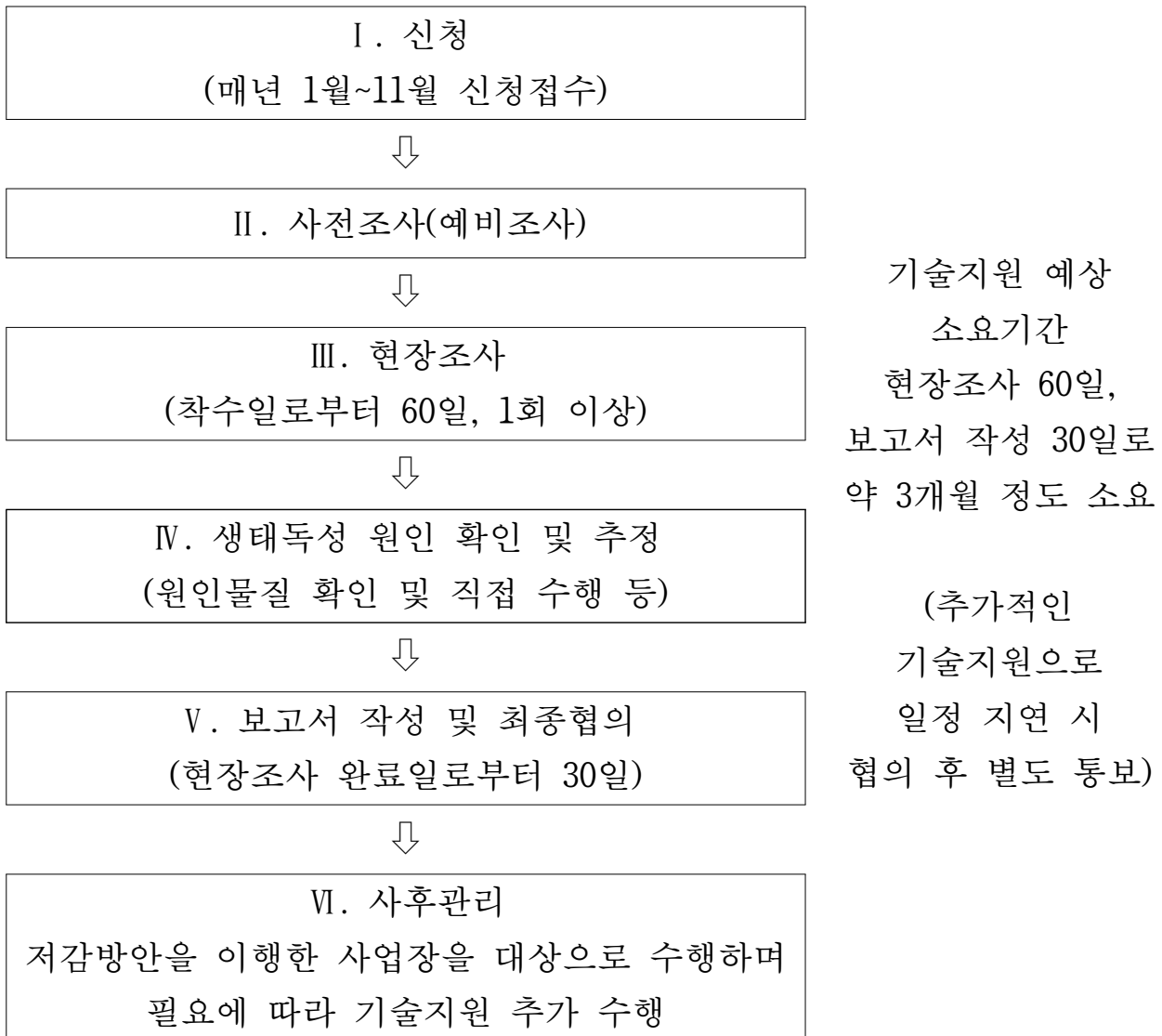
- 환경기술 및 환경산업 지원법 시행령 제33조(위임 및 위탁)

제33조(위임 및 위탁)

⑥ 환경부장관은 법 제31조제2항제2호 및 제3호에 따라 다음 각호의 업무를 **한국환경공단**의 장에게 위탁한다.

1. 법 제12조에 따른 환경기술지원업무 및 그 필요경비의 지원업무

1.2.4. 기술지원 절차



<그림 1-3> 생태독성 관리 기술지원 절차(한국환경공단)

1.2.5. 기술지원 신청방법

- 전화 문의 후 팩스 또는 전자문서, e-메일 접수
- (소속) 한국환경공단 물환경관리처 생태독성관리부
- (전화) 032-590-3981~3990
- (팩스) 035-590-3930
- (e-mail) wetteam@keco.or.kr



기술지원신청 바로가기

1.3. 생태독성 기술지원 사례

1.3.1. 기초무기화합물 제조시설

○ A사업장 기술지원 현황표

업종구분	31. 기초무기화학물질 제조시설	시설용량	81.5(m ³ /일)
종 구 분	4종	허가배출량	81.5(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	50(m ³ /일)
수처리제	가성소다, 황산, Alum, 폴리머	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리·화학적 공법		
폐수처리공정	침전시설→반응시설→침전시설→방류조		
생태독성기준	2(TU)	사전분석결과	1.4(TU)
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 폐수배출 특성 및 관리상태 ○ (처리시설) 단위 공정별 적정 운영여부 ○ (배 출 수) 배출허용기준 준수여부 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 원료물질 중 NH₃-N, Al, Zn, 염분 포함 ○ 제조과정 중 염과 NH₃-N의 생성 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ NH₃-N, 염분 함유 폐수 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 중금속물질(Al, Zn) 제거를 위한 수처리제(가성소다, 황산알루미늄) 적정량 및 적정 pH 등 응집침전 조건의 최적화 유지 ○ 암모니아 저감을 위한 Air stripping 등 포기장치 필요 			

(1) A사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

<p>일반 현황</p>	<p>○ (폐수 특성)</p> <ul style="list-style-type: none"> - 수산화알루미늄과 가성소다를 이용하여 고순도의 알루미나 제조공장이며, 발생하는 폐수량(허가배출량)은 혼합 12m³/일(4.9%), 반응 75m³/일(92%), 세정수 2.5m³/일(3.1%)로 대부분 반응공정에서 폐수 발생. - 폐수의 발생량은 평균 50m³/day로 고농도의 Al(OH)₃, NaOH, CaO, Ca(OH)₂, H₂SO₄, NH₄OH를 원료로 사용하고 있음.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 침전시설(1차) : 용량 8.6m³ × 2조, 1차침전 후 반응시설로 이송됨. - 반응시설 : 용량 8.6m³, 약품 NaOH와 Alum을 투입하여 응집. - 침전시설(2차) : 용량 8.6m³, 응집반응이 끝난 폐수의 침전 및 슬러지가 이송됨. - 방류조 : 침전정지 후 방류함.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<p>○ 생태독성(TU) 유입수 >16.0 → 방류수 12.3</p>
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 염(Sal) : 유입수 57.50‰, 방류수 28.88‰로 반수영향농도(EC₅₀) 6.67‰를 초과함. ○ 나트륨(Na⁺) : 유입수 9,501.8mg/L, 방류수 13,971.1mg/L로 반수영향농도(EC₅₀)를 초과함. ○ 황산이온(SO₄²⁻) : 유입수 15,600.0mg/L, 방류수 19,800.0mg/L로 반수영향농도(EC₅₀)를 초과함. - 총질소(T-N) : 유입수 81.5mg/L, 방류수 100.6mg/L로 배출허용기준을 초과함. ○ 암모니아성 질소(NH₃-N) : 유입수 68.5mg/L, 방류수 80.5mg/L로 반수영향농도(EC₅₀)를 초과함. - pH : 유입수 pH 12.90이며, 방류수에서 pH 8.84로 나타남. - 총인(T-P) : 유입수 1.941mg/L, 방류수 0.029mg/L로 배출허용기준 이내로 측정됨.

<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - COD : 유입수 142.0mg/L이며, 방류수 115.7mg/L로 배출허용기준 이내로 측정됨. - SS : 유입수에서 50.0mg/L, 방류수 117.5mg/L로 농도 역전현상을 보임.
<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 염(Sal) : 응집 후 Na^+와 SO_4^{2-} 농도의 역전현상은 pH 조정, 응집침전을 위한 수처리 약품이 과량 투입되어 생태독성 발현에 영향을 준 것으로 판단됨. - 암모니아성 질소 : $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도의 역전현상에 의한 농도 증가는 생태독성 발현의 영향인자로 작용할 수 있음.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 운전방법개선 : 중금속물질(Al, Zn) 제거를 위한 수처리제(가성소다, 황산알루미늄) 적정량 및 적정 pH 등 응집침전 조건의 최적화 유지. <ul style="list-style-type: none"> ※ Jar-Test결과 Al 565.25mg/L → 1.786mg/L(99.7% 저감) <li style="padding-left: 40px;">Zn 3.405mg/L → 0.165mg/L(95% 저감) ○ 시설개선 : 암모니아 제거를 위한 Air stripping 등 포기장치 검토 <ul style="list-style-type: none"> - 고농도 $\text{NH}_3\text{-N}$(160mg/L 이상) 유입시에는 기존 폐수처리시설인 응집침전으로는 제거되지 않으므로 암모니아 스트리핑 등 포기장치를 통한 $\text{NH}_3\text{-N}$ 농도 저감 필요. ※ Air Stripping 결과 $\text{NH}_3\text{-N}$의 농도 68.5mg/L → 불검출(100% 저감)

1.3.2. 병원시설

○ B사업장 기술지원 현황표

업종구분	74. 병원시설	시설용량	60(m ³ /일)
종 구 분	4종	허가배출량	29.2(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	25(m ³ /일)
수처리제	-	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리·화학·생물학적 공법		
폐수처리공정	스크린→유량조정조→중화조→제1포기조→제2포기조→침전조→소포수조 →소독방류조→방류		
생태독성기준	2(TU)	사전분석결과	1.7(TU)
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 폐수배출 현황 및 관리상태 점검 ○ (처리시설) 단위 공정별 적정 운영 여부 ○ (방 류 수) 배출허용기준 준수 여부 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출수 모두 세척 폐수 ○ (처리시설) 단위 공정별 부적절 운영 ○ (방 류 수) 생태독성 배출허용기준 준수, 대장균군 배출허용기준 초과 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 생물반응조 및 침전조 부적절 운영으로 폐수처리 효율 저하 ○ 고상 소독제사용으로 인한 고농도 잔류염소 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 생물반응조 및 침전조 운영방안 개선 <ul style="list-style-type: none"> - MLSS 농도 조절, 반송슬러지펌프 보수, 침전슬러지 처리 ○ 소독방류조 운영방안 개선 <ul style="list-style-type: none"> - 염소소독제 성상 변경(고상→액상)을 통한 일정 주입농도 유지 - UV소독 또는 오존소독시설 검토 			

(1) B사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

<p>일반 현황</p>	<p>○ 폐수 특성</p> <ul style="list-style-type: none"> - 수술실에서 약 12m³/일 배출되며 그 외 응급 및 처치실, 인공신장실 등의 순으로 폐수 발생. - 폐수배출시설 중 세척실은 '19년 상반기 보수공사 때 증설하였음.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 유량조정조 : 시설 보수공사 때 교반장치를 설치하여 운영하고 있음. 유량조정조 내의 일정 수위 도달 시 자동펌프가 가동되어 폐수가 중화조로 이송됨. - 중화조 : 약품(NaOH, 가성소다)을 투입하여 유입폐수를 중화하고자 설치되었으나 현재는 약품을 투입하지 않음. - 포기조 : 표준활성슬러지공법으로 제1포기조, 제2포기조로 2개조가 직렬로 배치되어 있음. 2개조 모두 MLSS 농도가 매우 낮으며 폭기 40분, 휴지 20분으로 운영하고 있음. - 침전조 : 슬러지는 월 1회 포기조로 반송하고 있으며, 펌프 고장으로 현재 슬러지 반송은 하고 있지 않음. 침전슬러지는 장기간 처리하지 않아 혐기화되어 표면에 슬러지 부상현상이 나타남. - 소포수조 : 유입폐수 성상에 따라 거품이 발생될 경우 소포제를 투입하여 거품을 제거하고자 설치되었으며 현재 소포제 주입 없이 운영하고 있음. - 방류조 : 고상의 차아염소산칼슘(Ca(OCl)₂)을 투입하여 소독하고 있으며 약품량이 줄어들면 담당자가 직접 보충하는 수동방식으로 운영하고 있음.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<p>○ 생태독성(TU) 유입수 3.0 → 방류수 0.9</p>
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - pH : 유량조정조에서 pH 7.07이며, 최고치는 제2포기조에서 pH 8.17로 나타났으며, 방류조에서 pH 7.54~7.62로 확인됨. - MLSS : MLSS 측정 결과 제1포기조에서 170mg/L, 제2포기조에서 30mg/L로 표준활성슬러지공법의 MLSS 농도 약 1,500~3,000mg/L 보다 매우 낮게 운전되고 있음. 그에 따라 F/M비는 높은 것으로 측정됨.

<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 잔류염소 : 모든 공정에서 0.00mg/L로 확인되었음. - T-N, T-P : T-N은 유입에서 방류까지 20.22~33.01mg/L로 기준 이내로 방류되고 T-P는 침전조에서 수치가 높게 나타남. 이는 공정별 체류시간차에 따라 수질 성상이 달라져서 나타나는 것으로 판단됨. 농도는 기준이내 이나 T-N, T-P 모두 거의 저감이 되지 않음. - 총대장균군 : 유입수 580,000mg/L, 방류수 20,000mg/L로 배출허용기준 (3,000mg/L)을 초과함. - 기타 : 방류수 분석 결과에서 ABS, 페놀류, 구리(Cu)는 불검출로 나타남. 아연(Zn), 철(Fe), 망간(Mn)은 유입수부터 방류수까지 소량으로 검출되며 별도의 처리공정 없이 배출허용기준 이내로 측정됨. 										
<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 생물반응조 및 침전조 부적절 운영으로 폐수처리 효율 저하. - 고상 소독제 사용으로 인한 고농도 잔류염소. 										
<p>관리방안</p>	<p>○ 생물반응조 및 침전조 운영방안 개선</p> <ul style="list-style-type: none"> - 포기조 F/M비 및 최종침전지 반송펌프 운영 개선이 필요함. - 반송슬러지 펌프 보수 후, 포기조 설계 기준(표준활성슬러지공법기준, MLSS 1,500~3,000mg/L, SV₃₀ 40~70%, F/M비 0.2~0.4)에 따라 생물반응조 운영 인자에 대한 적정 관리가 필요함. <p><표준활성슬러지공법 적정 운영 조건></p> <table border="1" data-bbox="403 1429 1402 1626"> <thead> <tr> <th>처리방식</th> <th>MLSS(mg/L)의 농도</th> <th>F/M비 (kg BOD/kg MLSS·Day)</th> <th>HRT(hr)</th> <th>SRT(day)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>표준활성 슬러지법</td> <td>1,500 ~ 3,000</td> <td>0.2 ~ 0.4</td> <td>6 ~ 8</td> <td>3 ~ 6</td> </tr> </tbody> </table> <p>※출처: 하수도 시설 기준 수처리시설, 환경부, 2011</p>	처리방식	MLSS(mg/L)의 농도	F/M비 (kg BOD/kg MLSS·Day)	HRT(hr)	SRT(day)	표준활성 슬러지법	1,500 ~ 3,000	0.2 ~ 0.4	6 ~ 8	3 ~ 6
처리방식	MLSS(mg/L)의 농도	F/M비 (kg BOD/kg MLSS·Day)	HRT(hr)	SRT(day)							
표준활성 슬러지법	1,500 ~ 3,000	0.2 ~ 0.4	6 ~ 8	3 ~ 6							

관리방안

○ 소독방류조 운영방안 개선

(1안) 액상 염소소독제 투입(일정 농도 유지)

- 배출수에 잔류염소가 0.05mg/L 이상 있을 경우 생태독성이 1TU 이상 발현할 수 있어 잔류염소제어를 위해 염소소독제 성상을 변경 (고상→액상)하여 주입농도의 일정량 유지 필요.

- ※ 1. 우리나라 하수도 설계기준에 의하면 대장균군수 3000개/mL 이하를 만족하기 위해서는 염소 주입농도 2~4mg/L(2차 처리수), 접촉시간 14분, 잔류염소 0.1mg/L로 조정하도록 규정됨.
- 2. pH가 내려갈수록 잔류염소 농도가 증가하는 경향이 있으므로 최종침전의 pH 변화를 최소화하여 안정적인 운영방안 검토.
- 3. 일반적인 차아염소산나트륨 주입량은 0.2~2.0mg/L(Adapted from EPA's review of public water system's Initial Sampling plan, SAIC, 1998.)

(2안) UV(자외선)시설 또는 오존(O₃) 시설 검토

- UV소독 및 오존(O₃) 소독의 경우 생태독성 발현에 영향을 주지 않고 부산물의 발생이 없어 수질의 안정적 운영이 용이함.

<소독방법별 비교>

구분	자외선소독	오존소독	염소계소독
처리용량	소, 중	중, 대	소, 중, 대
운전제어 방법	램프본수	투입 전력	주입률
유지관리 기술	쉬움	어려움	어려움
현장의 안전관리	문제없음	오존 독성	염소 독성
살균효율 조절	어려움	가능	가능
유해한 부생성물	무	무	THM
필요 접촉시간	1분 이내	4~10분	15분
암모니아와의 반응	무	무(중성)	유
색도제거 효과	무	유	약
탁도/색도 영향	유	무	무
중수도 확장성	어려움	쉬움	어려움
생태독성 발현 영향	소	소, 중	중, 대

1.3.3. 폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수 발생시설

○ C사업장 기술지원 현황표

업종구분	75. 폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설	시설용량	15(m ³ /일)
종 구 분	5종	허가배출량	15(m ³ /일)
지역구분	가 지역	폐수배출량	10(m ³ /일)
수처리제	HCL, NaOH, 응집제	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리·화학적 처리		
폐수처리공정	집수조→화학적침전조→유량조절조→여과시설(이온교환수지)→유량계 →방류조		
생태독성기준	2.0(TU)	사전분석결과	-
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출공정 및 수질 성상 확인 ○ (처리시설) 응집침전공정 운영현황 확인 ○ (배 출 수) 생태독성 및 이화학분석 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 공정별 현장항목 측정 및 생태독성 원인물질 파악 ○ 주요 공정별 이화학, 생태독성 분석 결과 배출허용기준 준수 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 이온교환수지 처리효율 문제로 발생하는 염, 중금속 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 이온교환수지 적정 공간속도 유지 			

(1) C사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

<p>일반 현황</p>	<p>○ 폐수 특성</p> <ul style="list-style-type: none"> - 제품생산과정 중 공정슬러지(이온교환수지)의 pH 조정을 위해 용수(초순수)로 세척 후 유량조정조로 유입됨. - 제품 생산과정에서 발생하는 염, 중금속(Cu, Zn), 잔류염소, 유기화합물, 휘발성 물질이 함유된 폐수 발생. - 이온교환수지 재생과정에서 사용된 염산(HCl)과 가성소다(NaOH)가 함유된 폐수 발생.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 화학적 침전조(pH 조정조·반응조·응집조) : 용량 5.38m³×1지로 운영, pH 조정, 반응, 응집이 한 조에서 일어나며, pH 자동측정값에 따라 알칼리 폐수로 pH 10, 산 폐수를 pH 7로 조정 후 폴리머를 투입하며 운영되고 있음. - 이온교환수지 : 용량 0.039m³×4EA로 운영, 혼합 이온교환수지 40kg×4EA를 통과시켜 여과함.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<p>○ 생태독성(TU) : 유입수 >16 → 방류수 2.3</p>
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 이온교환수지 통과후 염(Na⁺, Cl⁻) 농도 높음 - 염(Sal) : 방류수 17‰ 반수영향농도(EC₅₀)인 6.67‰를 초과함 - 잔류염소 : 방류수 0.22mg/L로 반수영향농도(EC₅₀)를 초과함 - 구리(Cu) : 방류수 0.35mg/L로 반수영향농도(EC₅₀)인 0.05mg/L를 초과함 - 아연(Zn) : 방류수 2.58mg/L로 반수영향농도(EC₅₀)인 0.5mg/L를 초과함 - 기타 : BOD, COD, TOC, SS, T-N, T-P 등의 항목은 배출허용기준 이내로 측정됨

<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 이온교환수지 처리효율 문제로 발생하는 염, 중금속 - 이온교환수지 공간속도가 빠르게 되면 처리효율이 낮아져 중금속(Cu, Zn) 이온이 잔류하게 되어 생태독성 발현에 영향을 끼칠 수 있음
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 이온교환수지 적정 공간속도 유지 - 염도가 높은 폐수의 경우 충분한 반응시간 확보 후 처리해야 하므로 이온교환수지 통과 시 적정 공간속도(SV 20 미만)를 유지해야 함. <ul style="list-style-type: none"> ◦ 실험결과, SV 6에서 이온교환수지 처리효율이 높은 것으로 나타남. - 고농도의 중금속 및 염 폐수 유입 시 이온교환수지의 이온교환능력이 급격히 저하될 수 있으므로 주기적인 염 농도 확인이 필요함.

*SV(space velocity, 공간속도) : 시간당 통액량(m³/hr)을 이온교환수지 체적(m³)으로 나눈 값

1.3.4. 과실·채소 가공 및 저장·처리시설

○ D사업장 기술지원 현황표

업종구분	5. 과실·채소가공 및 저장·처리시설	시설용량	60(m ³ /일)
종 구 분	5종	허가배출량	43(m ³ /일)
지역구분	청정지역	폐수배출량	30(m ³ /일)
수처리제	양이온 응집제	배출방법	직접방류
폐수처리공법	생물학적 처리(표준활성슬러지)		
폐수처리공정	폐수유입→시브스크린→유량조정조→포기조→1차침전조→최종침전조→방류수조		
생태독성기준	1.0(TU)	사전분석결과	2.9(TU)
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출공정 및 수질 성상 확인 ○ (처리시설) 처리시설 운영현황 확인 ○ (배 출 수) 생태독성 및 이화학분석 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 단위공정별 정상 운영 확인 ○ 이화학 배출허용기준 이내 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 염장시설에서 배출되는 염(Sal) 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (생태독성) 염 증명을 통한 적용 제외 인정 행정절차 검토 ○ 이온교환수지시설 및 R/O처리시설 등 염 처리시설 검토 			

(1) D사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

<p>일반 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생산품목 : 절임 배추 등 ○ 폐수 특성 <ul style="list-style-type: none"> - 배추 및 무 염장시설에서 염(Sal)이 함유된 폐수가 발생.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 스크린 : 유입수에 포함된 채소 찌꺼기 등 협잡물 제거. - 포기조 : MLSS를 4,350mg/L로 높게 운영하고 있음. - 1차 침전조, 최종침전조 : 높은 MLSS의 침전 효율을 높이기 위하여 침전조를 직렬로 연결하여 운영.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생태독성(TU) : 유입수 8.6, 5.7 → 방류수 3.9, 2.8
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 생태독성: 2회 채수결과 배출허용기준 초과. <ul style="list-style-type: none"> ◦ 발광박테리아 분석결과 0.0TU로 측정됨. - 염(Sal): 유입수 19.9~21.5‰, 방류수 21.0~22.2‰로 반수영향농도 (EC₅₀)인 6.67‰를 초과함. <ul style="list-style-type: none"> ◦ 염소이온 농도 14,555mg/L로 반수영향농도(EC₅₀) 4,000~7,000mg/L를 초과함. - pH : 유입수 pH 5.3~6.9, 방류수 pH 6.9~7.3으로 배출허용기준 이내로 측정됨. - COD, SS, TOC는 배출허용기준 이내로 측정됨. - T-N : 13.632mg/L로 배출허용기준 이내로 측정됨.
<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 배추, 무 등 염장시설에서 염(Sal) 함유된 폐수에 의한 생태독성 발현으로 판단됨.

관리방안	<ul style="list-style-type: none"> ○ (생태독성) 염 증명을 통한 적용 제외 인정 행정절차 검토. <ul style="list-style-type: none"> ※ 물환경보전법 시행규칙[별표 13] 나. 9) 비고 3. 나. 2)에 따른 2020.12.31. 이전 변경 신고 완료시절 ○ 대표적인 염 처리시설은 이온교환수지시설 및 R/O처리시설이 있으며, 경제성 비교를 참고하여 사업장 여건에 적합한 처리시설 검토. <ul style="list-style-type: none"> ※ R/O시스템은 유지관리비용이 많으며, 농축수 처리를 고려해야 함 ※ 이온교환수지를 이용한 염 제거방법이 현재까지의 처리방법으로 알려져 있으나, 이에 대한 경제성 검토가 필요함 ※ 희석처리는 법적으로 불가
------	---

<참고자료>

○ 경제성 비교

- 처리시설 초기 투자비(43톤/일 기준)

규모별	평균 사업비 (백만원)								톤당 사업비 (백만원)
	공사비				설계비	감리비	부대비	계	
	토목	건축	기계	전기					
이온교환수지	10	17	100	13	14	13	1	168	3.91
R/O 시설	10	17	85	18	13	12	1	156	3.63

- 처리시설의 운영 및 유지비(연간)

구 분		금액 (백만원)		비 고
		이온교환수지	R/O시설	
운영비	전력비	8.0	12.0	-
	약품비	1.5	1.8	-
	기타	2.0	2.0	-
유지비	보수비	30.0	25.0	활성탄 교체비, 기기 수리비
	인건비	15.0	15.0	-
	기타	2.0	2.0	-
톤당 운영 및 유지비 합계		톤당 운영비 : 0.27/톤 유지비 합계 : 47.0/년	톤당 운영비 : 0.37/톤 유지비 합계 : 42.0/년	- 염 증명 유효기간 : 3년 - 연장(변경사항 없을 경우) 3년 주기, 비용 : 4백만원

○ E사업장 기술지원 현황표

업종구분	5. 과실·채소 가공 및 저장·처리시설	시설용량	200(m ³ /일)
종 구 분	4종	허가배출량	200(m ³ /일)
지역구분	특례지역	폐수배출량	130(m ³ /일)
수처리제	양이온 응집제, PAC	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리·생물학적 처리		
폐수처리공정	오수→펌핑조→집수조→드럼스크린→유량조정조→시브스크린→포기조→반응조→침전조→소포수조→방류조		
생태독성기준	2.0(TU)	사전분석결과	2.8(TU)
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출공정 및 수질 성상 확인 ○ (처리시설) 처리시설 운영현황 확인 ○ (배 출 수) 생태독성 및 이화학분석 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 단위공정별 정상 운영 확인 ○ 이화학(T-P) 배출허용기준 초과 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 염장시설에서 배출되는 염(Sal) 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (생태독성) 염 증명을 통한 적용 제외 인정 행정절차 검토 ○ 이온교환수지시설 및 R/O처리시설 등 염 처리시설 검토 			

(1) E사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

<p>일반 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생산품목 : 단무지, 오이, 무쌈 ○ 폐수 특성 <ul style="list-style-type: none"> - 단무지, 오이, 무쌈 등 염장시설에서 염(Sal)이 함유된 폐수 발생.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 유입수 : 배출공정마다 설치된 소규모 유입수에서 최종 대규모 집수조로 모여 유량조정조 역할을 하고 있음. - 드럼스크린, 시브스크린 : 유입수에 포함된 채소 찌꺼기 등 협잡물 제거. - 포기조 : MLSS를 13,300mg/L로 현장 경험값에 따라 매우 높게 운영하고 있으며, 이로 인한 SRT가 길어져 슬러지가 매우 노후화 상태임. - 응집반응조 : 슬러지 노후화로 침전이 잘 이루어지지 않아 침전이 용이하도록 응집반응 후 침전시키고 있음.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생태독성(TU) : 유입수 8.9, 14.7, 8.7 → 방류수 1.4, 1.9, 4.0
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 생태독성 : 3회 채수결과 배출허용기준 초과. - 염(Sal) : 유입수 18.1~21.0‰, 방류수 14.7~14.8‰로 반수영향농도 (EC₅₀)인 6.67‰를 초과함. - pH : 유입수 pH 4.2~4.6, 방류수 pH 7.5로 배출허용기준 이내로 측정됨. - 생물학적산소요구량(BOD) 및 부유물질(SS)은 배출허용기준 이내로 측정됨. - 총유기탄소량(TOC) 및 화학적산소요구량(COD)은 16.685mg/L, 38.8mg/L로 배출허용기준 이내로 나타남. - T-N(총질소) : 26.640~31.71mg/L로 배출허용기준 이내로 측정됨. - T-P(총인) : 7.850~19.392mg/L로 2차 채수시료 분석값에서 배출허용 기준 8.0mg/L를 초과함.
<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 단무지, 오이지, 무쌈 등 염장시설에서 염(Sal)이 함유된 폐수에 의한 생태 독성 발현으로 판단됨.

관리방안	<ul style="list-style-type: none"> ○ (생태독성) 염 증명을 통한 적용 제외 인정 행정절차 검토. <ul style="list-style-type: none"> ※ 물환경보전법 시행규칙[별표 13] 나. 9) 비고 3. 나. 2)에 따른 2020.12.31. 이전 변경 신고 완료시설 ○ 대표적인 염 처리시설은 이온교환수지시설 및 R/O처리시설이 있으며, 경제성 비교를 참고하여 사업장 여건에 적합한 처리시설 검토. <ul style="list-style-type: none"> ※ R/O시스템은 유지관리비용이 높으며, 농축수 처리를 고려해야 함. ※ 이온교환수지를 이용한 염 제거 방법이 현재까지의 처리방법으로 알려져 있으나, 이에 대한 경제성 검토가 필요함. ※ 희석처리는 법적으로 불가.
------	---

<참고자료>

○ 경제성 비교

- 처리시설 초기 투자비(200톤/일 기준)

규모별	평균 사업비 (백만원)								톤당 사업비 (백만원)
	공사비				설계비	감리비	부대비	계	
	토목	건축	기계	전기					
이온교환수지	20	30	300	30	34	36	3	453	2.27
R/O 시설	20	30	300	45	36	37	3	471	2.36

- 처리시설의 운영 및 유지비(연간)

구 분		금액 (백만원)		비 고
		이온교환수지	R/O시설	
운영비	전력비	10.0	20.0	-
	약품비	2.0	3.0	-
	기타	3.0	3.5	-
유지비	보수비	45.0	40.0	활성탄 교체비, 기기 수리비
	인건비	15.0	15.0	-
	기타	4.0	4.0	-
톤당 운영 및 유지비 합계		톤당 운영비 : 0.08/톤 유지비 합계 : 64.0/년	톤당 운영비 : 0.13/톤 유지비 합계 : 59.0/년	- 염 증명 유효기간 : 3년 - 연장(변경사항 없을 경우) 3년 주기, 비용 : 4백만원

1.3.5. 시멘트·석회·플라스터 및 그 제품 제조시설

○ F사업장 기술지원 현황표

업종구분	53. 시멘트·석회·플라스터 및 그 제품 제조시설(53)	시설용량	150(m ³ /일)
종 구 분	5종	허가배출량	50(m ³ /일)
지역구분	청정지역	폐수배출량	15(m ³ /일)
수처리제	황산알루미늄, 폴리머	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리화학적처리		
폐수처리공정	유입 → pH 조정조 → 응집조 → 침전조 → 여과시설(모래+자갈, 활성탄) → 방류		
생태독성기준	1.0(TU)	사전분석결과	-
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출공정 및 수질 정상 확인 ○ (처리시설) 처리시설 운영현황 확인 ○ (배출수) 생태독성 및 이화학분석 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (현장측정항목) pH 배출허용기준 초과(알칼리성 폐수) ○ (이화학분석) 반수영양농도를 초과하는 중금속(Al)에 의한 생태독성 발현 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 응집제 반응조건 부적정으로 중금속 이온(Al) 잔여 물질에 의한 생태독성 발현 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 알칼리성 폐수의 적정 처리를 위한 응집제(황산알루미늄) 최적 조건 유지 			

(1) F사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

일반 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생산품목 : 콘크리트 궤도 용품 ○ 폐수 특성 <ul style="list-style-type: none"> - 콘크리트 궤도 용품 생산 시 발생하는 공정수, 세륜수, 세척수 등 알칼리성 폐수 발생.
폐수처리시설 특성	<ul style="list-style-type: none"> - 반응시설 : 180rpm 급속교반 60rpm 완속교반. - 침전시설 : Floc 크기가 작아 침전상태가 좋지 않음. - 여과시설 : 활성탄 교체 주기 3개월, 폐색현상 있을 시 상시 역세척.

(2) 조사결과 및 관리방안

생태독성	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생태독성(TU) 유입수 5.7, 7.2 → 방류수 5.5, 12.0
현장조사 결과	<ul style="list-style-type: none"> - pH 8.8~12.4로 배출허용기준(5.8~8.6)을 초과하는 알칼리성 폐수로 배출됨. - 알루미늄(Al) : 33.3~47.2mg/L로 반수치사농도(LC₅₀) 3.5mg/L를 초과함. - 염 : 0.75~3.32‰로 반수영향농도(EC₅₀) 6.67‰보다 낮음. - 잔류염소 : 불검출(생태독성 영향없음). - 기타 : COD, TOC, SS, n-H, T-N, T-P 등 배출허용기준 이내임.
생태독성 원인물질 추정	<ul style="list-style-type: none"> - 알칼리성 폐수처리를 위한 응집제(황산알루미늄)의 최적조건(pH 조건 등)을 만족하지 못하여 알루미늄 이온의 잔여 물질에 의해 생태독성 발현이 되는 것으로 판단됨.
관리방안	<ul style="list-style-type: none"> ○ 알칼리성 폐수의 적정처리를 위한 응집제(황산알루미늄) 최적 조건(최적 pH) 유지. - Jar-Test 결과, 황산알루미늄 최적 응집조건(pH 중성)에서 높은 효율이 나타남(실험값에서는 pH 7.5).

○ G사업장 기술지원 현황표

업종구분	53. 시멘트·석회·플라스터 및 그 제품 제조시설	시설용량	90(m ³ /일)
종 구 분	4종	허가배출량	70.5(m ³ /일)
지역구분	청정지역	폐수배출량	60(m ³ /일)
수처리제	황산알루미늄, 폴리머	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리·화학적처리		
폐수처리공정	유입 → pH 조정조 → 응집조 → 침전조 → 여과시설(모래+자갈, 활성탄) → 방류		
생태독성기준	1.0(TU)	사전분석결과	8.0(TU)
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출공정 및 수질 정상 확인 ○ (처리시설) 처리시설 운영현황 확인 ○ (배출수) 생태독성 및 이화학분석 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (현장측정항목) pH 배출허용기준 초과(알칼리성 폐수) ○ (이화학분석) 전항목 배출허용기준 이내 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 응집제 반응조건 부적정으로 중금속이온(Al) 잔여 물질에 의한 생태독성 발현 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 알칼리성 폐수의 적정처리를 위한 응집제(황산알루미늄) 최적 조건 유지 			

(1) G사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

일반 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생산품목 : 콘크리트 궤도 용품 등 ○ 폐수 특성 <ul style="list-style-type: none"> - 콘크리트 파일 생산시 발생하는 공정수, 세륜수, 세척수, 폐보일러수 등 알칼리성 폐수 발생.
폐수처리시설 특성	<ul style="list-style-type: none"> - 반응시설 : 황산알루미늄 투입 후 1시간 반응에도 pH가 낮아지지 않음. (투입 전(11:44) pH 9.04 → 투입 후(12:58) pH 9.49, 약품 반응조 (13:02) pH 9.18). - 침전시설 : 응집조의 Floc 형성은 잘 이루어지며 침전성도 좋음. - 여과시설 : 활성탄 교체 주기 3개월, 폐색 현상 있을 시 상시 역세척.

(2) 조사결과 및 관리방안

생태독성	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생태독성(TU) : 유입수 6.1, 5.7 → 방류수 2.9, 5.3
현장조사 결과	<ul style="list-style-type: none"> - pH 9.0~12.3으로 배출허용기준(5.8~8.6)을 초과하는 알칼리성 폐수로 배출됨. - 알루미늄(Al) : 3.679~5.850mg/L로 반수치사농도(LC₅₀) 3.5mg/L를 초과하며, 유입수(0.009~0.467mg/L) 농도보다 높게 나타남. - 염 : 1.86~3.44%로 반수영향농도(EC₅₀) 6.67%보다 낮음. - 잔류염소 : 방류수에서 검출된 0.01mg/L는 반수영향농도(EC₅₀) 이하로 확인됨. - BOD, COD, TOC, SS, n-H, T-N, T-P 등 배출허용기준 이내임.
생태독성 원인물질 추정	<ul style="list-style-type: none"> - 알칼리성 폐수처리를 위한 응집제(황산알루미늄)의 최적조건(pH 조건 등) 부적절로 인한 알루미늄 이온의 농도 역전현상 발생 및 생태독성 발현 원인으로 판단됨.
관리방안	<ul style="list-style-type: none"> ○ 알칼리성 폐수의 적정처리를 위한 응집제(황산알루미늄) 최적 조건(최적 pH) 유지. - Jar-Test 결과, 황산알루미늄 최적 응집조건(pH 중성)에서 높은 효율이 나타남(실험값에서는 pH 7.6~7.8).

1.3.6. 운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설

○ H사업장 기술지원 현황표

업종구분	81. 운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	시설용량	5(m ³ /일)
종 구 분	5종	허가배출량	5(m ³ /일)
지역구분	가 지역	폐수배출량	2(m ³ /일)
수처리제	PAC, 가성소다, 고분자응집제	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리·화학적처리		
폐수처리공정	폐수유입→침사시설→유수분리 및 유량조절시설→혼합시설→침전시설→방류		
생태독성기준	2.0(TU)	사전분석결과	-
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 배출공정 및 수질 성상 확인 ○ (처리시설) 처리시설 운영현황 확인 ○ (배 출 수) 생태독성 및 이화학분석 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (현장측정항목) 생태독성 반수영향농도 이내 ○ (이화학분석) COD 배출허용기준 초과 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 세차 폐수(세제 등)에 포함된 유기화합물 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 유기화합물 제거를 위한 활성탄 여과시설 검토 			

(1) H사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

<p>일반 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생산품목 : 차량 세차 ○ 폐수 특성 <ul style="list-style-type: none"> - 세차 시 세척 세제수 등 폐수 발생. - 차량 세차 시 사용하는 세제에서 유기화합물이 함유된 폐수 발생.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 침사시설, 유수분리 및 유량조절시설 : 1개의 구조물로 이루어져 있어 본래의 기능 상실. - 화학반응시설 : 유입수 이송배관 응집제 주입라인이 연결되어 응집효과가 낮으며, 가성소다 및 고분자응집제 투입장치가 없음. - 침전시설 : 화학반응이 이루어지지 않아 유입수가 침전조를 거쳐 방류.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생태독성(TU) : 유입수 1.6, 2.0 → 방류수 3.7, 1.6
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - COD : 유입수 180.0~336.8mg/L, 방류수 138.7~155.5mg/L로 낮은 처리효율을 나타내며 배출허용기준(80mg/L)을 초과함. - TOC : 유입수 153mg/L, 방류수 110mg/L로 낮은 처리효율을 나타내며 배출허용기준(50mg/L)을 초과함. - pH 6.1~7.2로 배출허용기준 이내로 측정됨. - 염(Sal) : 0.16~0.21‰로 반수영향농도(EC₅₀) 6.67‰를 초과하지 않음. - 잔류염소 : 반수영향농도(EC₅₀)인 0.05~0.1mg/L를 초과하지 않음. - SS, T-N, T-P, ABS : 배출허용기준 이내로 측정됨.
<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 세차 폐수(세제 등)에 포함되어 있는 유기화합물이 생태독성 발현 원인으로 판단됨.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 세차폐수에 함유된 유기화합물 제거를 위해 활성탄 여과시설 도입 검토 필요. - 유기화합물 제거 컬럼(C₁₈)을 이용한 유기화합물 탐색 실험 결과, 생태독성 원인물질로 유기화합물을 추정. - 따라서, 유기화합물질 제거를 위해 활성탄 여과시설 도입 검토 필요.

○ I사업장 기술지원 현황표

업종구분	81. 운수장비 수선 및 세차 또는 세척시설	시설용량	30(m ³ /일)
종 구 분	5종	허가배출량	7.5(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	6(m ³ /일)
수처리제	활성탄	배출방법	직접방류
폐수처리공법	물리적처리		
폐수처리공정	침사조→유수분리→유량조정조→1차여과조→2차여과조→방류		
생태독성기준	2(TU)	사전분석결과	1.5(TU)
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 폐수배출 현황 및 관리상태 점검 ○ (처리시설) 단위 공정별 적정 운영 여부 ○ (방 류 수) 배출허용기준 준수 여부 			
현장조사 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (현장측정항목) 생태독성 반수영향농도 이내 ○ (이화학분석) COD, SS 등 배출농도 역전현상 			
생태독성 원인물질 추정			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 활성탄 여과시설의 부적절 운영으로 인한 처리효율 저하 			
관 리 방 안			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 활성탄 여재 주기적인 역세 및 교체, 보충 등 관리 필요 			

(1) I사업장 일반 현황 및 폐수처리시설 특성

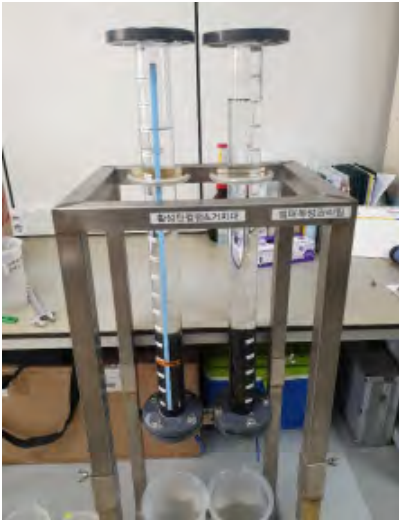
<p>일반 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생산품목 : 차량 세차 ○ 폐수 특성 - 세차 시 세척 세제수 등 폐수 발생하며, 사업장 특성상 배출량이 일정하지 않음. - 차량 세차 시 사용하는 세제에서 유기화합물이 함유된 폐수 발생.
<p>폐수처리시설 특성</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 침사조 : 본 사업장에서 세차 후 발생하는 폐수가 모두 유입되며, 여과시설의 역세수 또한 침사조로 유입됨. - 유수분리 및 유량조정조 : 유수분리의 역할을 확인할 수 없었으나, 발생 폐수량이 적어 장시간 체류하게 되면서 악취가 발생하게 됨. 일정량에 도달하게 되면 여과조로 이동함. - 여과조 : 활성탄 여과시설로 여과 후 방류되거나, 역세 후 침사조로 유입됨.

(2) 조사결과 및 관리방안

<p>생태독성</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생태독성(TU) : 유입수 1.3 → 방류수 0.5
<p>현장조사 결과</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 생태독성 : 배출허용기준 이내로 발현(0.5TU). - pH 7.43으로 배출허용기준 이내. - 잔류염소 : 0.0mg/L로 생태독성 영향 없음. - COD, TOC, SS, T-N, T-P : 배출허용기준 이내로 측정되었으나, 배출농도의 역전현상이 나타남. - ABS, 구리(Cu), 알루미늄(Al) 소량 검출되었으나, 배출허용기준 이내로 측정됨. - 여과조의 여재 교환, 보충 등 여과시설 관리 내역 없음.
<p>생태독성 원인물질 추정</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 활성탄 여과시설의 부적절 운영으로 인한 처리효율 저하. - 생태독성 배출허용기준(2TU) 이하로 발현되었지만, 유입수보다 방류수의 수치가 높아지는 역전현상이 발생하여 여과시설의 처리효율 문제로 판단됨.

- 활성탄 여재 주기적인 역세 및 교체, 보충 등 관리 필요.
 - 여과시설 내 잔존 오염물질 배출로 인한 처리효율 저하.
- ※ 활성탄 칼럼 실험 결과, 여재 교체로 생태독성 저감 가능.

<활성탄 실험결과>

구 분	단위	활성탄실험		활성탄실험 사진
		전	후	
생태독성	TU	0.5	0.0	
BOD	mg/L	58.1	0.4	
CODmn	mg/L	43.2	8.1	
TOC	mg/L	42.7	11.5	
SS	mg/L	32.0	19.0	
T-N	mg/L	5.91	3.11	
T-P	mg/L	1.426	0.525	
ABS	mg/L	1.01	불검출	
Cu	mg/L	0.099	0.068	
알루미늄	mg/L	0.68	0.17	

관리방안



02

TOC 관리 기술지원



- 2.1. TOC 관리제도
- 2.2. TOC 기술지원
- 2.3. TOC 기술지원 사례

2.1. TOC 관리제도

2.1.1. TOC 도입 배경

- COD_{Mn}은 산화율이 낮아 난분해성 유기물질까지 포함한 전체 유기물질 총량을 측정하지 못함에 따라 유기물질 관리에 한계가 있으며, 공공수역(하천, 호소)에 설정된 TOC 생활환경 기준과 연계한 체계적인 유기물질 관리를 위해 점오염원에 대한 TOC 기준 도입되었다.

2.1.2. TOC란?

- TOC란 물속에 존재하는 유기물의 양을 나타내는 지표 중 하나로 시료를 고온(550℃ 이상)으로 태우거나 과황산 염료를 첨가하여 발생하는 이산화탄소를 측정하여 유기물 양을 계산하는 방식을 통해 탄소 총량으로 표현한 것이다.

<표 2-8> 유기물질 지표 비교

구분	TOC	COD _{Mn}	COD _{Cr}	BOD
측정원리	유기물 산화로 인한 CO ₂ 발생량을 탄소 농도로 측정	과망간산의 유기물 산화로 인한 산소 소비량을 이용	중크롬산의 유기물 산화로 인한 산소 소비량을 이용	미생물의 호흡 활동, 유기물 분해에 의한 산소 소비량을 이용
측정 단위	C, mg/L	O ₂ , mg/L	O ₂ , mg/L	O ₂ , mg/L
유기물질 특성	대부분 유기물	저분자, 고분자 등 유기물	대부분 유기물	저분자, 당류, 지방류 등 생분해성 유기물
산화율 (하수 기준)	90% 이상	60% 이하	90% 이상	40% 이하
방해물질	할로겐 화합물	Cl ⁻ 등	Cl ⁻ , NO ²⁻ 등	고분자 유기물, 독성물질 등
산화방법	고온연소법 또는 UV습식산화	과망간산칼륨, 95℃ 가열	중크롬산칼륨, 140℃ 가열	5일간 호기성 미생물 배양
분석시간	30분 이내, 실시간 가능	1시간	3시간	

2.1.3. 적용대상 및 TOC 기준

- (공공폐수처리시설) 『물환경보전법』 제48조에 의한 공공폐수처리시설
- (공공하수처리시설) 『하수도법』 제2조제9호에 정의된 공공하수처리시설
- (폐수배출시설) 『물환경보전법』 제2조제10호에 따른 폐수배출시설

<표 2-9> 처리시설별 TOC 기준

구 분	지 역	수 질 기 준		법 규	비 고
		2,000m ³ /일 이상	2,000m ³ /일 미만		
폐수배출시설	청정 지역	25 mg/L	30 mg/L	『물환경보전법』 시행규칙 제34조 (배출허용기준) [별표13]	
	가 지역	40 mg/L	50 mg/L		
	나 지역	50 mg/L	75 mg/L		
	특례 지역	25 mg/L	25 mg/L		
공공폐수 처리시설	I 지역	15 mg/L		『물환경보전법』 시행규칙 제26조 (공공폐수처리시설 방류수 수질기준) [별표10]	TOC 25 mg/L (농공단지)
	II 지역	15 mg/L			
	III 지역	25 mg/L			
	IV 지역	25 mg/L			
공공하수 처리시설 (500m ³ /일 이상)	I 지역	15 mg/L		『하수도법』 시행규칙 제3조 (방류수수질기준)	TOC 25 mg/L (500m ³ /일 미만)
	II 지역	15 mg/L			
	III 지역	25 mg/L			
	IV 지역	25 mg/L			

2.1.4. 수질기준 초과에 따른 행정처분

<표 2-10> 시설별 TOC 수질기준 초과 시 행정처분 사항

구 분		행정처분			
		1차	2차	3차	4차
폐수배출시설	특별대책지역 밖	개선명령	개선명령	조업정지 5일	조업정지 15일
	특별대책지역 안	개선명령	개선명령	조업정지 10일	조업정지 20일
공공폐수처리시설		경고	개선명령	개선명령	개선명령
공공하수처리시설		개선명령			

<표 2-11> 시설별 TOC 수질기준 초과시 과태료 사항

구 분	용량	과태료 (수질기준초과)		
		1차 (백만원)	2차 (백만원)	3차 이상 (백만원)
폐수배출시설	-	해당사항 없음		
공공폐수처리시설	-	해당사항 없음		
공공하수처리시설	50 ^m 미만	100	200	300
	50 ^m 이상 500 ^m 미만	200	300	400
	500 ^m 이상	300	400	500

<표 2-12> 시설별 TOC 수질기준 초과 시 부과금 사항

구 분	부과금	
	기본배출부과금	초과배출부과금
폐수배출시설	유기물질, 부유물질	유기물질 등 19개 항목
공공폐수처리시설	유기물질, 부유물질	해당사항 없음
공공하수처리시설	해당사항 없음	

2.2. TOC 기술지원

2.2.1. 기술지원 목적

- TOC 기술지원의 목적은 TOC 수질기준 초과 또는 초과우려 사업장을 대상으로 효율적인 폐수처리시설관리 및 저감방안을 도출, 제시함으로써 TOC 관리방안을 이해하고 폐수처리시설 운영 시 발생할 수 있는 애로사항을 해소하는데 있다.

2.2.2. 기술지원 대상

- 기술지원 대상은 공공하·폐수처리시설 및 1~5종 폐수배출시설 중 TOC 수질기준 초과가 우려되거나 전반적인 폐수처리 운영에 어려움을 겪고 있는 시설을 대상으로 한다.

2.2.3. 수행 근거

- 환경기술 및 환경산업 지원법 제12조(환경기술지원)

제12조(환경기술지원) ① 정부는 기업의 생산활동 과정에서 발생하는 환경오염을 사전에 예방 또는 감소하고 환경시설이 효율적으로 운영·관리될 수 있도록 기술지원을 할 수 있다.

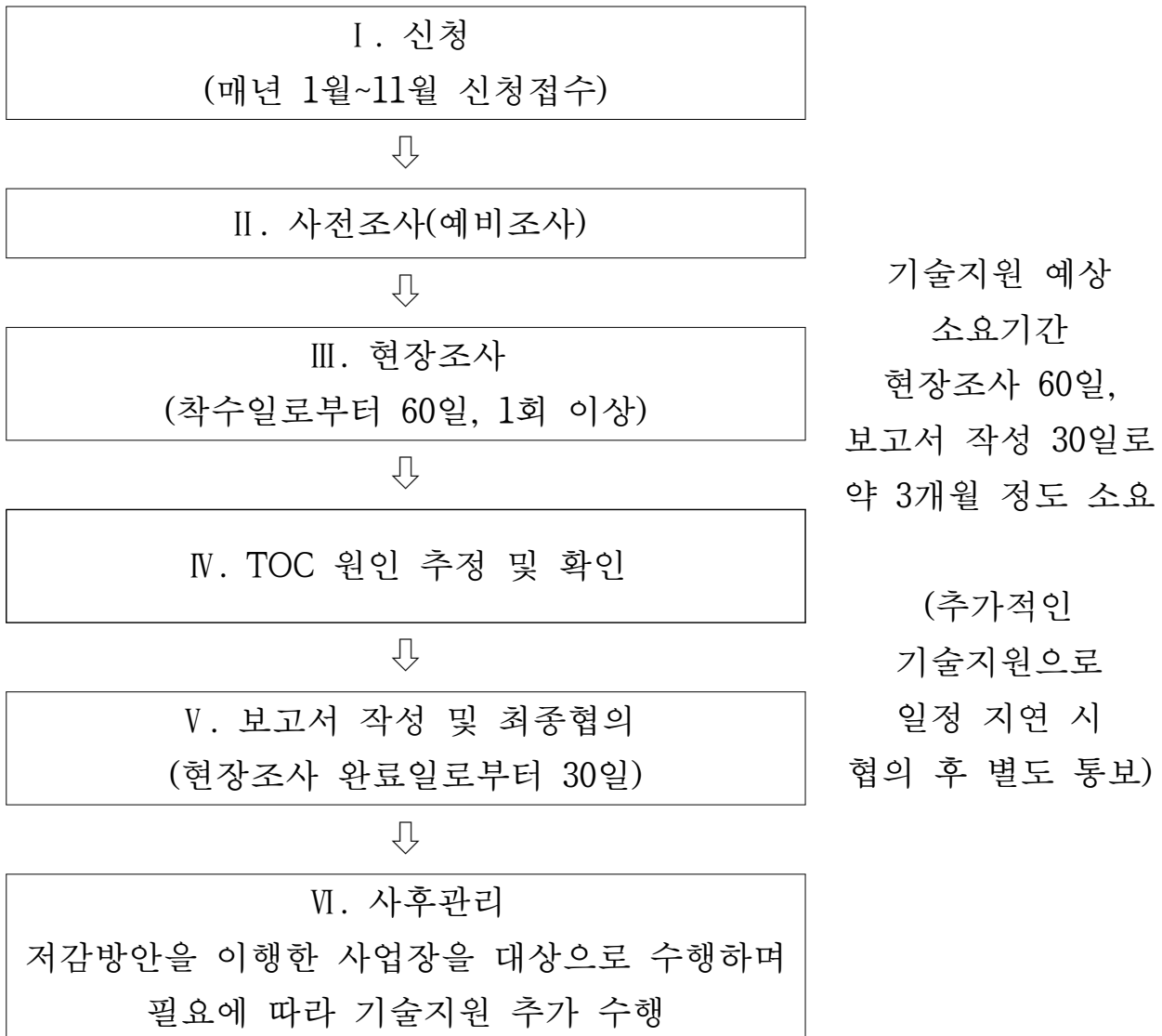
- 환경기술 및 환경산업 지원법 시행령 제33조(위임 및 위탁)

제33조(위임 및 위탁)

⑥ 환경부장관은 법 제31조제2항제2호 및 제3호에 따라 다음 각호의 업무를 한국환경공단의 장에게 위탁한다.

1. 법 제12조에 따른 환경기술지원업무 및 그 필요경비의 지원업무

2.2.4. 기술지원 절차



<그림 2-3> TOC 관리 기술지원 절차(한국환경공단)

2.2.5. 기술지원 신청방법

- 전화 문의 후 팩스 또는 전자문서, e-메일 접수
- (소속) 한국환경공단 물환경관리처 생태독성관리부
- (전화) 032-590-3981~3990
- (팩스) 035-590-3930
- (e-mail) wetteam@keco.or.kr



기술지원신청 바로가기

2.3. TOC 기술지원 사례

2.3.1. 도금시설

○ J사업장 기술지원 현황표

업종구분	80. 도금시설	시설용량	900(m ³ /일)
종구분	2	허가배출량	1,219(m ³ /일)
지역구분	청정지역	폐수배출량	350~500(m ³ /일)
수처리제	수산화나트륨, 황산알루미늄, 음이온폴리머	배출방법	직접방류
처리공정	유입 → 우수분리 → 응집·침전 → 가압부상 → 오존접촉 → 방류		
TOC 배출허용기준	30(mg/L)	TOC 현장조사결과	15.3(mg/L)
기술지원 신청사유			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 처리시설 점검 및 TOC 관리를 위한 방안 도출 ○ TOC 초과여부 및 대책 검토 			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ TOC 배출량 감소를 위한 폐수배출시설 개선방안 ○ 공정별 TOC 저감 효율 검토를 위한 현장조사 및 수질분석 ○ TOC 및 적정 처리를 위한 관리방안 마련 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 월 폐수의 저농도 유입으로 TOC 방류수 수질은 15.3mg/L로 배출허용기준(30mg/L) 만족 ○ 심한 유입부하 변동으로 후단 공정 효율 저하 발생 ○ 오존접촉시설 비정상 가동, 가압부상조 응집제 이상 투입 등 원인으로 수질 악화 ○ 오존접촉시설 개선, 우수유입방지시설, 사여과/활성탄 흡착시설 재가동, 부하변동에 따른 공정 운전 매뉴얼 보완 등을 제시 			

(1) J사업장 및 폐수 현황

<p>사업장 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료) 박리제, 도금액 등 ○ (생산품) 군수품 ○ (가동시간) 8시간/일, 300일/년 ○ (폐수배출량) 허가배출량 1,218.959m³/일, 평균 배출량 350~500m³/일 ○ (폐수배출원 특성) 금속가공제품 제조, 운수장비 수선 및 세차 또는 세척 과정에서 발생하는 폐수 ○ (원 폐수 수질) 원 폐수의 유입농도는 COD의 경우 53.2~161.6mg/L, SS의 경우 38.5~81.4mg/L의 범위로 유입되며, 원 폐수의 농도는 설계값 이내로 유입됨.
<p>폐수 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 TOC 농도는 15.3mg/L로 배출허용기준(30mg/L)을 준수함 - 원 폐수의 TOC 농도는 15.2mg/L로 원수 조정조를 통해 34.2% 처리되며, 응집·침전·부상, 오존접촉조 이후의 농도가 증가하고 사여과, A/C Filter를 통해 9.9% 처리됨. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 COD_{Mn} 농도는 19.0mg/L로 배출허용기준(50mg/L)을 준수함 - COD_{Cr}, COD_{Mn}의 원수 조정조 처리효율은 각각 49.0%, 28.0%로 조사되었고, 응집·침전·부상의 처리효율은 각각 9.1%, 11.8%이며, 오존접촉조 이후의 농도가 각각 34.6mg/L, 30.4mg/L로 증가함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - BOD의 방류수 농도는 9.2mg/L로 배출허용기준(40mg/L)을 준수함 - BOD의 단위공정 별 처리효율은 원수 조정조 63.3%, 응집·침전·부상 17.7%, 오존접촉조 0.5%이며, 사여과, A/C Filter 이후의 농도가 9.2mg/L로 증가함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 오존접촉시설 관리 미흡 <ul style="list-style-type: none"> - 원 폐수의 TOC 농도는 15.2mg/L로 배출허용기준 이내로 유입되나 처리시설을 통한 TOC의 처리효율은 미미함. - 처리시설은 적정 구성되어 있으나, 오존접촉조의 오존가스 Leak가 발생함. - 오존접촉시설의 leak 발생으로 오존산화시설이 정상 운영되지 않고 있으며, 정상 가동시 TOC 처리효율 검토를 위해 실험을 실시한 결과 오존주입을 39ppm에서 20% 처리효율을 나타냄. - 정상 오존공정을 운영하였을 경우 방류수 TOC의 약 20% 추가 처리가 가능할 것으로 판단됨.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 오존접촉시설 및 활성탄 흡착시설 적정 운영관리 <ul style="list-style-type: none"> - 오존접촉시설에서 오존의 Leak가 발생하고 있으므로 안전상의 문제와 처리효율 개선을 위하여 시설의 점검 및 수리가 필요함. - 방류수의 TOC는 배출허용기준 이내로 방류하고 있으나, 응집공정의 처리효율이 미미하므로 응집공정 최적화가 필요함. - A/C Filter의 활성탄은 주기적인 교체가 필요함.

2.3.2. 병원시설

○ K사업장 기술지원 현황표

업종구분	74. 병원시설	시설용량	30(m ³ /일)
종구분	5종	허가배출량	27.95(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	25.54(m ³ /일)
수처리제	황산알루미늄, 고체염소, 고분자응집제	배출방법	간접방류
처리공정	산화 → 응집 → 침전 → 모래여과 → 활성탄 여과 → 방류		
TOC 배출허용기준	75(mg/L)	TOC 현장조사결과	99(mg/L)
기술지원 신청사유			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 처리시설 점검 및 TOC 관리를 위한 방안 도출 ○ TOC 초과여부 및 대책 검토 			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 폐수처리시설 운영현황 검토 ○ 공정별 TOC 저감 효율 검토를 위한 현장조사 및 수질분석 ○ TOC 기준 준수여부 확인 및 적정 처리를 위한 관리방안 마련(Jar-Test 실시) 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 방류수의 TOC 농도는 99mg/L로 배출허용기준 초과 ○ 처리시설은 최소 일일 4시간 이상 운영 필요(응집, 침전, 침강시간 확보) ○ 응집공정에 과량 주입되고 있는 응집제의 적정량 주입이 필요 ○ 모래여과 및 활성탄여과시설 개선이 필요(역세척, 활성탄 교체 등) 			

(1) K사업장 및 폐수 현황

<p>사업장 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료) 용수, 실험시약 ○ (가동시간) 24시간/일, 365일/년 ○ (폐수배출량) 허가배출량 27.95m³/일, 평균 배출량 25.54m³/일 ○ (폐수배출업종) 병원시설 ○ (폐수배출원 특성) 수술장비 멸균 및 수술, 처치, 실험으로 인해 발생하는 세척, 실험폐수가 주요 폐수배출원
<p>폐수 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC, S-TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 TOC 농도는 99.0mg/L로 배출허용기준(75mg/L)을 초과함 - 방류수의 TOC, S-TOC의 농도는 99.0mg/L, 91.2mg/L로 비슷한 수준으로 처리공정을 통해 입자성 TOC는 대부분 처리되나 용존성 TOC가 방류되는 것으로 추정됨. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - COD_{Cr}, COD_{Mn}의 처리효율은 각각 53.5%, 69.1%로 조사됨. - 방류수의 COD_{Mn} 농도는 9.4mg/L로 배출허용기준(130mg/L)을 준수함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - BOD의 방류수 농도는 88.0mg/L로 배출허용기준(120mg/L)을 준수함. - 산화조에서는 BOD가 처리되지 않으며, 응집·침전공정의 처리효율은 67.1%, 모래여과 및 활성탄 여과 공정의 처리효율은 5.3%로 대부분의 BOD는 응집·침전을 통해 처리됨. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 SS 농도는 14.7mg/L로 배출허용기준(120mg/L)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - 처리시설을 통해 T-N은 1.7%, T-P는 92.9% 처리되며 배출허용 기준을 준수함. - 방류수의 T-N, T-P 농도는 45.9mg/L, 0.203mg/L로 배출허용 기준을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 처리시설 운영 시간 및 적정 관리 미준수 <ul style="list-style-type: none"> - 처리시설의 운전시간은 최소 4시간 이상 가동해야 하지만 현재 일일 1.5시간을 운전함에 따라 응집반응시간 부족, 침전지 표면 부하율 증가로 처리수질 악화의 주된 원인으로 파악됨. - 비정상 운전으로 짧은 시간 내 처리를 위해 응집제를 과량 투입 ($0.46\text{kg}/\text{m}^3$)하여 운전함. - 모래여과 및 활성탄 흡착 시설의 TOC 저감효과가 미미함.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 일일 가동시간 정상화 <ul style="list-style-type: none"> - 현재 일일 1.5시간 처리시설 가동시간을 최소 일일 4시간 이상 운전으로 응집 및 침전공정 필요 체류시간 확보 필요함. ○ 응집제 적정량 투입 <ul style="list-style-type: none"> - 현재 과량 응집제 투입, 응집제 적정 주입을 $0.3\text{kg}/\text{m}^3$로 처리효율 개선이 필요함. ○ 모래여과 및 활성탄여과시설 개선 <ul style="list-style-type: none"> - 모래여과 공정의 역세척 시설의 설치 필요. - 활성탄여과시설의 주기적인 활성탄 교체 필요.

2.3.3. 기타 식품제조시설

○ L사업장 기술지원 현황표

업종구분	13. 기타 식품제조시설	시설용량	2,000(m ³ /일)
종 구분	2종	허가배출량	1,570(m ³ /일)
지역구분	특례지역	폐수배출량	1,400(m ³ /일)
수처리제	PAC, A-Polymer, NaOH, H ₂ SO ₄	배출방법	직접방류
처리공정	유입 → 1차 가압부상조 → 생물반응조 → 2차 가압부상조 → 활성탄 흡착시설(고농도 폐수유입시) → 방류		
TOC 배출허용기준	25(mg/L)	TOC 현장조사결과	21.4(mg/L)(1차) 27.9(mg/L)(2차) 14.4(mg/L)(3차)
기술지원 신청사유			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 고농도(커피 로스팅) 폐수 유입에 따른 TOC 영향 여부 ○ TOC 관리를 위한 운영개선방안 마련 			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 폐수처리 시설 운영현황 검토 ○ 공정별 TOC 저감 효율 검토를 위한 현장조사 및 수질분석 ○ 유입원에 대한 TOC 영향 검토 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 운영현황 검토 결과 고농도 폐수 유입시 TOC 배출허용기준(25mg/L)을 초과 ○ 간헐적으로 발생하는 고농도 폐수 관리를 위한 유량조정조 증설의 검토가 필요 ○ 활성탄 접촉시간을 0.5분으로 운영 시 보다 안정적인 수질관리가 이뤄질 것으로 판단 			

(1) L사업장 및 폐수 현황

<p>사업장 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료) 원유, 커피(원두), 설탕, 크림 ○ (생산품) 시유, 가공유, 발효유, 커피 제품 ○ (가동시간) 24시간/일, 365일/년 ○ (폐수배출량) 허가배출량 1,570m³/일, 평균 배출량 1,400m³/일 ○ (폐수배출업종) 기타 식품제조시설 ○ (유입원 특성) <ul style="list-style-type: none"> - 커피 추출 및 분리농축 과정에서 원두의 성분인 카페인, 유기산, 클로로겐산, 아미노산 등이 폐수에 함유되어 있음 - 평상시 유제품 생산시 발생하는 폐수에 비해 커피 가공 시에 고농도 폐수가 발생 됨.
<p>폐수 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 조사 결과 TOC의 처리효율은 90% 이상이며, 1차 가압부상조와 생물반응조를 통해 대부분 처리되고 있음. - 조사 결과의 TOC 처리효율은 가장 높지만 원 폐수의 농도는 981.0mg/L로 고농도의 폐수가 유입되어 방류수의 농도는 27.9mg/L로 배출허용기준(25mg/L)을 초과함. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 조사 결과 방류수의 COD_{Mn} 농도는 45.3mg/L로 배출허용기준(40mg/L)을 초과함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 조사 결과 BOD는 9.5mg/L로 배출허용기준(30mg/L)을 준수함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 조사 결과 방류수 농도는 0.0mg/L로 배출허용기준(30mg/L)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - T-N 및 T-P의 방류수 농도는 각각 2.90mg/L, 0.033mg/L로 배출허용기준(60mg/L, 8mg/L)을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 커피 로스팅 공정에서 발생하는 고농도 TOC 폐수 <ul style="list-style-type: none"> - 커피 로스팅 등의 공정에서 간헐적으로 발생하는 폐수의 TOC 농도는 평상시보다 2~3배 상승함. - 생물반응조 이후 잔류 TOC는 용존성 난분해성 물질인 것으로 판단됨. - 고농도 폐수 발생 시 처리 후 방류수의 TOC, COD_{Mn}의 농도는 배출허용기준을 초과함. ○ 활성탄 흡착시설 처리효율 미비 <ul style="list-style-type: none"> - 활성탄 흡착시설은 고농도 폐수가 발생하는 비상시 운영하고 있으나 TOC의 처리효율은 미미함.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 고농도 폐수 전용 유량조정조 도입 <ul style="list-style-type: none"> - 고농도 폐수의 간헐적 유입 시 유입부하의 증가로 TOC, COD_{Mn}은 배출허용기준을 초과하여 간헐적으로 발생하는 고농도 폐수 전용 유량조정조를 신설하여 유입량을 조절하여 처리시설의 유입부하 변동을 최소화할 경우 안정적인 수질관리가 가능할 것으로 판단됨. ○ 활성탄 처리시설 운영 정상화 <ul style="list-style-type: none"> - 활성탄 흡착 실험결과 활성탄 흡착을 통하여 활성탄 접촉시간을 0.5분으로 운영시 TOC의 배출허용기준을 준수할 수 있으며, 활성탄 파과점(Break through point) 및 소모량을 토대로 활성탄을 적정주기로 교체하여 운영하여야 함.

2.3.4. 과실·채소가공 및 저장·처리시설

○ M사업장 기술지원 현황표

업종구분	5. 과실·채소가공 및 저장·처리시설	시설용량	200(m ³ /일)
종 구분	4	허가배출량	200(m ³ /일)
지역구분	특례지역	폐수배출량	130(m ³ /일)
수처리제	양이온 응집제, PAC(17%)	배출방법	직접방류
처리공정	집수조 → 드럼스크린 → 유량조정조 → 농축조 → 포기조 → 응집·침전조 → 소포수조 → 방류		
TOC 배출허용기준	25(mg/L)	TOC 현장조사결과	25.9(mg/L)
기술지원 신청사유			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 고농도 염분 폐수로 인한 생물학적 처리의 문제 발생 ○ 염분 폐수에 대한 기술지원 및 운영현황 개선 			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 공정별 TOC 저감 효율 검토를 위한 현장조사 및 수질분석 ○ TOC 배출허용기준 준수를 위한 응집 및 활성탄 흡착 실험실시 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 염분에 대한 충격부하가 저감되도록 운영하여 생물반응조의 처리효율이 양호 ○ 생물반응조 전체에 분리막 공정 설치 또는 활성탄 흡착시설 도입 시 배출허용기준을 준수할 것으로 판단 ○ 활성탄 접촉시간은 1.0~2.5분으로 운영 시 배출허용기준의 70% 수준으로 처리가 가능 			

(1) M사업장 및 폐수 현황

사업장 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료) 생무, 사카린산나트륨, 솔빈산나트륨, 식용빙초산 ○ (생산품) 단무지(일 생산량 45.4톤) ○ (가동시간) 8시간/일, 300일/년 ○ (폐수배출량) 신고 배출량 200m³/일, 평균 배출량 130m³/일 ○ (폐수배출업종) 과실·채소가공 및 저장·처리시설 ○ (유입원 특성) 단무지 생산 시 생무를 절임, 탈염, 세척 시 폐수가 발생하며, 이때 사용된 용수가 대부분 폐수로 발생 됨.
폐수 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 원 폐수의 TOC 농도 3,380.0mg/L, 방류수 농도 25.7mg/L로 배출허용기준(25mg/L)을 초과함. - TOC의 스크린 처리효율은 12.7%, 생물반응조 처리효율은 86.5%로 조사되어 대부분의 TOC는 생물반응조를 통해 처리됨. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 원 폐수 농도 5,452.2mg/L, 방류수 농도 6.9mg/L로 배출허용기준(30mg/L)을 준수함. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - COD_{Mn}의 원 폐수 농도 3,093.3mg/L, 방류수 농도는 36.0mg/L로 배출허용기준(40mg/L)을 준수함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 원 폐수 농도 1,138.5mg/L, 방류수 농도 32.3mg/L로 배출허용기준(30mg/L)을 초과함. - 침전조 후단의 SS 농도는 54.0mg/L, 분리막 후단의 SS 농도는 13.4mg/L로 침전조의 낮은 SS 처리효율이 배출허용기준 초과에 영향을 미치는 것으로 판단됨. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - T-N의 방류수 농도는 35.98mg/L로 배출허용기준(60mg/L)을 준수하고 있으나 T-P의 방류수 농도는 29.121mg/L로 배출허용기준(8mg/L)을 초과함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 고농도 TOC 유입 <ul style="list-style-type: none"> - 원 폐수의 TOC 농도는 3,380mg/L 이상(BOD 5,452mg/L)으로 고농도로 유입되고 있어 생물반응조의 적정 C:N:P 관리가 어려움. ※ 유입되는 염분의 경우, 염분 의한 생물반응조의 충격부하를 감소시키기 위해 집수조에서 염분농도를 균일하게 유지하여 유입시키고 있음
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생물반응조 후단에 응집제 투입 <ul style="list-style-type: none"> - 생물반응조 및 침전조 사이에 응집제를 투입(PAC 또는 Alum)하여 잉여 유기물과 인을 응집·침전하여 제거할 수 있도록 현장 실험 후 도입 검토 필요. ○ 활성탄 흡착시설 도입 <ul style="list-style-type: none"> - 후단의 고도처리공정으로 활성탄 흡착시설을 도입할 경우 TOC 배출허용기준을 안정적으로 준수할 수 있을 것으로 판단되나, 경제성, 유지관리 용이성 등을 판단하여 도입 검토 필요.

2.3.5. 종이제품 제조시설

○ N사업장 기술지원 현황표

업종구분	23. 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	시설용량	1,000(m ³ /일)
종구분	3종	허가배출량	699(m ³ /일)
지역구분	청정지역	폐수배출량	450(m ³ /일)
수처리제	가성소다, 황산알루미늄	배출방법	직접방류
처리공정	응집·침전(부상) → 생물학적 처리 → 방류		
TOC 배출허용기준	30(mg/L)	TOC 현장조사결과	29.0(mg/L)
기술지원 신청사유			
○ TOC 전환에 따른 폐수처리시설 TOC 처리효율 검토			
기술지원 내용			
○ 폐수처리시설 운영현황 검토 ○ 공정별 TOC 저감 효율 검토를 위한 현장조사 및 수질분석			
기술지원 결과			
○ 방류수 TOC의 농도는 29.0mg/L로 배출허용기준(30mg/L) 초과 우려 ○ BOD 빈부하로 생물반응조 기능 상실(MLSS 농도 100mg/L) ○ 활성탄 흡착 실험 결과 TOC의 배출허용기준의 70% 이내로 처리 가능			

(1) N사업장 및 폐수 현황

사업장 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료) 펄프, 염료, $Al_2(SO_4)$ ○ (생산품) 특수박엽지, 식품지 ○ (가동시간) 8시간/일, 300일/년 ○ (폐수배출량) 허가배출량 $699m^3/일$, 평균 배출량 $450m^3/일$ ○ (폐수배출업종) 펄프종이 및 종이제품 제조시설 ○ (폐수배출원 특성) <ul style="list-style-type: none"> - 원료가 입고되어 팔파 → 고해 → 약품처리 → 탈수 → 건조 → REWINDER → 포장 → 제품으로 출고되는 공정 중, 탈수공정을 포함하는 초지공정에서 폐수가 발생함. - 폐수의 특성은 펄프를 원료로 사용하기 때문에 셀룰로스, 헤미셀룰로스 및 리그닌이 포함되어 있음.
폐수 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수 TOC 농도는 $29.0mg/L$로 배출허용기준($30mg/L$)의 97% 수준으로 기준초과가 우려됨. - 응집·부상시설에서 54.9%, 생물학적 처리에서 13.5% 처리되어 전체 처리효율은 68.4%로 확인됨. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수 BOD 농도는 $18.2mg/L$로 배출허용기준($40mg/L$)을 준수함. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 COD_{Mn} 농도는 $55.0mg/L$로 배출허용기준($50mg/L$)을 초과함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수 농도는 $2.6mg/L$로 배출허용기준($40mg/L$)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - T-N의 방류수 농도는 $14.04mg/L$로 배출허용기준을 준수함. - T-P의 방류수 농도는 $0.019mg/L$로 배출허용기준을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

TOC 원인	<p>○ 용존성 난분해성 유기물질 유입</p> <p><참고표> 공정별 처리수 분석결과</p> <ul style="list-style-type: none"> - 본 시설은 유입 BOD가 매우 낮고, 재이용수 사용으로 인한 용존성 난분해성 유기물질이 처리시설에 순환하는 형태로, 방류수 DOC(Dissolved Organic carbon, 용존성 유기물질)농도가 TOC 농도와 유사한 것을 확인할 수 있음(우측 표 참고) - 생물반응조가 응집 부상처리시설 후단에 설치되어있으나 원수 자체의 생물학적으로 분해가 용이한 유기물질 농도는 매우 낮고 난분해성 유기물질로 구성된 유입수로 인해 생물반응조 정상 운영이 어려움. - 실제로, 생물반응조의 MLSS는 100mg/L로 미생물이 거의 없어 생물학적처리시설의 기능을 상실하였음. - 배출허용기준의 97% 수준의 방류수 TOC 농도(29mg/L)를 나타내고 있어 방류수 수질기준 초과가 우려됨. 																							
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>항목</th> <th>TOC</th> <th>DOC</th> <th>BOD</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>원수1</td> <td>83.1</td> <td>38.9</td> <td>19.4</td> </tr> <tr> <td>원수2</td> <td>88.0</td> <td>35.0</td> <td>6.9</td> </tr> <tr> <td>중화시설</td> <td>91.7</td> <td>36.3</td> <td>21.6</td> </tr> <tr> <td>응집·부상시설 후단</td> <td>41.4</td> <td>38.9</td> <td>12.7</td> </tr> <tr> <td>폭기·침전시설 후단(방류수)</td> <td>29.0</td> <td>27.4</td> <td>18.2</td> </tr> </tbody> </table>	항목	TOC	DOC	BOD	원수1	83.1	38.9	19.4	원수2	88.0	35.0	6.9	중화시설	91.7	36.3	21.6	응집·부상시설 후단	41.4	38.9	12.7	폭기·침전시설 후단(방류수)	29.0	27.4
항목	TOC	DOC	BOD																					
원수1	83.1	38.9	19.4																					
원수2	88.0	35.0	6.9																					
중화시설	91.7	36.3	21.6																					
응집·부상시설 후단	41.4	38.9	12.7																					
폭기·침전시설 후단(방류수)	29.0	27.4	18.2																					
관리방안	<p>○ 활성탄 흡착시설 등 용존성 유기물질 처리시설 도입</p> <ul style="list-style-type: none"> - 부유성 유기물질은 응집, 부상시설에 의해 처리되지만 용존성 유기물질은 흡착, 산화 등 3차 처리시설을 통한 제거가 필요함. - 활성탄 흡착실험 결과, 흡착시간 2.5분 이상에서 TOC 배출허용 기준의 70% 수준인 21mg/L까지 저감이 가능할 것으로 확인됨. - 단, 후단의 고도처리공정을 도입할 경우 활성탄 처리시설 뿐만 아니라 펜톤산화시설, 오존산화를 통한 고도처리시설, 오존+활성탄 시설 등 다양한 처리시설을 고려하여 사업장 여건에 맞는 시설을 선정하여 운영하는 것이 바람직함. 																							

○ O사업장 기술지원 현황표

업종구분	23. 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	시설용량	(1공장) 900(m ³ /일) (2공장) 1,200(m ³ /일)
종 구 분	2종	허가배출량	1,818(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	1,373(m ³ /일) (2020년 2월 기준)
수처리제	Alum, 고분자응집제(Polymer)	배출방법	공공폐수처리시설 연계처리
폐수처리공정	(1공장) 폐수배출→스크린→유량조정시설→반응조→응집조→침전조→방류조(합류) (2공장) 폐수배출→스크린→유량조정시설→반응조→응집조→부상시설→방류조(합류)		
TOC 배출허용기준	50(mg/L) (공공하수처리시설 연계, 2,000m ³ /d 이상, 나지역 기준)	TOC 현장측정결과	일반지: 110(mg/L) 과일지: 200(mg/L)
기술지원 신청사유			
○ TOC 배출농도 현황 파악 및 TOC 관리방안 마련			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) 폐수발생원리 및 운영현황 파악 ○ (처리시설) 단위공정 별 처리수 채수, 공정별 적정 운영여부 확인 ○ (배 출 수) 이화학항목 분석 의뢰 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ (배출시설) <ul style="list-style-type: none"> - 펄프, 고지, 전분 등 원료 및 부원료 사용으로 인한 자원기원 유기물질 배출 - TOC 농도 기준으로 폐수는 과일지 생산시 일반지 생산보다 1.3배 높은 농도로 배출 ○ (처리시설) <ul style="list-style-type: none"> - 침전 및 가압부상을 통한 입자성 TOC 제거 - 일반지 폐수 처리효율 약 60% / 과일지 폐수 처리효율 약 48% ○ (배출수) <ul style="list-style-type: none"> - 일반지 생산시 방류수 TOC 110mg/L / 과일지 생산시 방류수 TOC 200mg/L ○ PAC(분말활성탄) 활용 ○ TOC 저감시설 설치 			

(1) O사업장 및 폐수 현황

<p>사업장 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료 및 첨가제) <ul style="list-style-type: none"> - 원료 : 펄프, 고지 - 부원료 : 유산반토, 황산반토, 송진, 형광, 수지, 염료, 소포제, PEO, 용수 ○ (생산제품) 박엽지 13톤(제1공장), 박엽지(제2공장) <ul style="list-style-type: none"> - 폐수발생량 : 조업 중 연속적으로 발생하여 약 1,450m³/일 발생 - 재이용량 : 재이용수 200m³/일(제1공장), 170m³/일(제2공장) ○ (가동시간) 24시간/일, 350일/년 ○ (폐수배출량) 허가배출량 2,100m³/일, 실제 평균 배출량 1,373m³/일 ○ (폐수배출업종) 23. 펄프·종이 및 종이제품 제조시설 ○ (사용용수) 하천수 및 재이용수 ○ (폐수배출특성) 고해(펄파), 세척, 초지 공정 및 산업시설 정수폐수, 집진시설 세정수가 혼합되어 배출
<p>폐수 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 일반지 폐수보다 과일지 폐수의 유입 및 방류 농도는 과일지 폐수가 일반지 폐수보다 각각 1.3배, 1.8배 높음. <ul style="list-style-type: none"> - 유입 TOC 농도는 일반지 생산시 약 271mg/L, 과일지 생산시 약 363mg/L - 방류 TOC 농도는 일반지 생산시 약 110mg/L, 과일지 생산시 약 200mg/L ○ 폐수슬러지는 침전성이 양호하여 SS는 모든 폐수에서 96% 이상 처리됨. ○ 과일지 폐수의 TOC, DOC, BOD, COD_{Mn} 농도 모두 일반지 폐수보다 높음.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 과일지 생산시 발생하는 용존성 유기탄소 <ul style="list-style-type: none"> - 일반지를 생산할 때보다 과일지를 생산할 때 TOC 농도는 유입수는 1.3배, 방류수는 1.8배 높은 것으로 확인됨. - TOC 및 DOC(Dissolved Organic carbon, 용존 유기탄소) 배출량이 과일지를 생산할 때 높아지는 것을 확인하였으며 일반지 폐수보다 과일지 폐수의 처리효율이 약 12% 낮음. SS는 일반지, 과일지 모두 96% 이상으로 처리효율이 양호하므로 유입수의 DOC 농도가 방류수의 TOC 농도와 유사한 것을 확인함.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 과일지 생산시 PAC(분말활성탄) 투입 <ul style="list-style-type: none"> - DOC 농도 저감을 위하여 응집반응시 PAC(Powdered activated carbon)을 투입한 실험결과, 과일지 폐수의 DOC 처리효율이 1%에서 최대 8%까지 나타났으며, 투입량을 늘릴 경우 처리효율이 높아질 것으로 판단됨. - 그러나, PAC 사용량 증가에 따른 슬러지 증가, 운영관리비용 증가 등을 고려하여 현장에 적용할 경우 적합여부 확인이 필요함. ○ 나노막시설 설치 <ul style="list-style-type: none"> - 과일지 폐수는 용존성이며, 난분해성 유기물질을 포함하는 폐수로 응집부상시설로 처리하는데 한계가 있으므로 DOC 농도저감을 위한 나노막 시설을 고려할 수 있음. - 과일지를 생산할 때 방류량 중 일부는 나노막 시설을 통해 처리하고 나머지 유량과 합류 후 방류하는 방법으로 운영 검토 필요. - 단, 신규시설 설치를 위한 공간이 매우 협소하므로 현장 여건에 맞는 추가시설 검토가 필요함.

○ P사업장 기술지원 현황표

업종구분	23. 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	시설용량	A 폐수처리장 15,000(m ³ /일) B 폐수처리장 12,000(m ³ /일) C 폐수처리장 6,000(m ³ /일) D 폐수처리장 26,000(m ³ /일)
종 구 분	1종	허가배출량	27,000(m ³ /일)
지역구분	가 지역	폐수배출량	17,200(m ³ /일)
수처리제	무기응집제(PAC), 유기응결제, 고분자응집제	배출방법	직접방류
폐수처리공정	D 폐수처리장: 유입수-부상조-포기시설-침전조-처리수조-모래여과조-방류		
TOC 배출허용기준	40(mg/L)	TOC 현장측정결과	44.7(mg/L)(1차) 44.6(mg/L)(2차)
기술지원 신청사유			
○ 난분해성 유기물질이 농축됨에 따라 TOC 수질기준 초과 및 TOC와 COD _{Mn} 역전현상 지속적 발생			
기술지원 내용			
○ 일반 운영현황 검토 ○ 이화학분석 및 유기물 특성 분석을 통한 D 폐수처리장의 공정별 진단 ○ D 폐수처리장의 방류수 TOC 저감 랩 스케일 실험(오존+활성슬러지) 및 유기물 특성 분석			
기술지원 결과			
○ TOC는 방류기준을 모두 초과(1차: 44.7mg/L, 2차: 44.6mg/L) ○ D 폐수처리장 방류수 오존처리 후 생물학적 처리 결과, 용존성 유기물 10% 저감 ○ 난분해성 COD 분해도를 높여 제어하는 오존산화 및 생물활성탄 공정 제안			

(1) P사업장 및 폐수 현황

사업장 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ 원료 및 첨가제 <ul style="list-style-type: none"> - 제지3호기(층간결합항성제, 로진사이즈, 클레이, 피치컨트롤제, 고지, 펄프) - 화장지4호기(펄프, 습윤지력 증강제, 박리제, 코팅제) - 화장지5호기(펄프, 유연제, 습윤지력 증강제, 박리제, 코팅제, 조정제) ○ (생산제품) 백판지, 위생용지 ○ (폐수배출량) 27,000m³/일 ○ (실제평균배출량) 17,200m³/일
폐수 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 TOC는 1차 824.3mg/L, 2차 634.4mg/L이며, 방류수의 TOC는 1차 44.7mg/L, 2차 44.6mg/L로 확인되어 1차, 2차 모두 배출허용기준(40mg/L 이하)을 초과함. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 COD_{Mn}는 1차 662.0mg/L, 2차 838.8mg/L이며, 방류수의 COD_{Mn}는 1차 48.5mg/L, 2차 63.8mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(70mg/L 이하)을 준수함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 BOD는 1차 596.8mg/L, 2차 741.6mg/L이며, 방류수의 BOD는 1차 2.9mg/L, 2차 2.7mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(60mg/L 이하)을 준수함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 SS는 1차 2,720mg/L, 2차 512.5mg/L이며, 방류수의 SS는 1차 4.4mg/L, 2차 0.8mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(60mg/L 이하)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 T-N, T-P는 1차 44.7mg/L, 3.9mg/L, 2차 38.2mg/L, 2.5mg/L이며, 방류수의 T-N, T-P는 1차 14.7mg/L, 0.7mg/L, 2차 23.9mg/L, 1.4mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준 (60mg/L 이하, 8mg/L 이하)을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 폐수 재이용으로 인한 처리시설의 난분해성 유기물질의 축적 <ul style="list-style-type: none"> - 폐수처리시설에 유입되는 폐수는 폐수처리시설의 처리수 약 60% 이상이 생산공정수로 재이용되며, 재이용수에 남아있는 난분해성 유기물질이 방류수의 TOC 주요 원인으로 판단됨.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 난분해성 유기물질 제거를 위한 고도산화공정 적용 검토 <ul style="list-style-type: none"> - BOD₅ 농도에 비해 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 농도가 상대적으로 높아 생물학적 처리 효율 향상이 어려울 것으로 판단되며, 오존 등 고도산화 방식이 부분적으로 도움이 될 수 있을 것으로 판단됨. ○ 기존 모래여과조 활용을 통한 활성탄 흡착 공정의 운전 최적화 <ul style="list-style-type: none"> - 현재 모래여과조에 유입되는 SS의 농도가 6.5mg/L로 낮아 모래여과조 운영보다는 활성탄으로 일부 교체를 통한 방향족 유기탄소 제거를 높여주는 방안도 검토 가능하다 판단됨.(Two Stage GAC 또는 Multi-media(모래와 활성탄 함께 사용하는 방안, EBCT 약 15분에서 20분)). 이로 인해, 기존 활성탄 흡착 공정의 운전을 보다 안정적으로 관리할 수 있을 것으로 사료됨.

○ Q사업장 기술지원 현황표

업종구분	23. 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	시설용량	20,000(m ³ /일)
종 구 분	1	허가배출량	20,000(m ³ /일)
지역구분	가	폐수배출량	11,000(m ³ /일)
수처리제	황산제2철, PAC10%, 응집제(음이온, 분말), NP Sol, 탈기제	배출방법	직접방류
폐수처리공정	유입수-침사시설-원수조-드럼스크린-1차반응조-부상시설-1차처리수조- 포기시설-침전시설-2차반응조-여과시설(DSF)-2차처리수조-여과시설 (MCDF)-흡착시설-3차처리수조-방류		
TOC 배출허용기준	40(mg/L)	TOC 현장측정결과	30.6(mg/L)(1차) 49.5(mg/L)(2차)
기술지원 신청사유			
○ TOC 기준을 초과하지 않지만 안정적인 기준 유지가 다소 어려움			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 일반 운영현황 검토 ○ 이화학분석 및 유기물 특성 분석을 통한 공정별 진단 ○ 방류수 TOC 저감 실험실 규모 실험(나노막 여과) 및 유기물 특성 분석 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ TOC는 방류기준 준수 여부(1차: 30.6mg/L(준수), 2차: 49.5mg/L(초과)) ○ 방류수 나노막 여과 후 잔류 용존성 유기물 93% 저감 ○ 방류수의 일부분을 나노막 여과 후 최종 방류 검토 			

(1) Q사업장 및 폐수 현황

사업장 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ 원료 및 첨가제 <ul style="list-style-type: none"> - CTMP, AONP, KONP, MAGAZINE, H₂O₂, NaOH, Na₂SiO₃, 탈묵제, ALUM, TALC, 염료, 세균방지제, 유기응결제, 경유, LNG, 용수, 전기 LPG ○ (생산제품) 신문용지(500톤/일) ○ (폐수배출량) 20,000m³/일 ○ (실제평균배출량) 11,000m³/일
폐수 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 TOC는 1차 854.7mg/L, 2차 621.0mg/L이며, 방류수의 TOC는 1차 30.6mg/L, 2차 49.5mg/L로 확인되어 2차 측정시 배출허용기준(40mg/L 이하)을 초과함. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 COD_{Mn}는 1차 742.0mg/L, 2차 916.9mg/L이며, 방류수의 COD_{Mn}는 1차 31.4mg/L, 2차 80.9mg/L로 확인됨. 2차 측정시 배출허용기준(70mg/L 이하)을 초과함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 BOD는 1차 798.0mg/L, 2차 405.7mg/L이며, 방류수의 BOD는 1차 5.2mg/L, 2차 23.6mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(60mg/L 이하)을 준수함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 SS는 1차 4,090mg/L, 2차 433.3mg/L이며, 방류수의 SS는 1차 2.2mg/L, 2차 13.2mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(60mg/L 이하)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 T-N, T-P는 1차 10.4mg/L, 2.6mg/L, 2차 4.1mg/L, 0.4mg/L이며, 방류수의 T-N, T-P는 1차 1.3mg/L, <0.1mg/L, 2차 2.0mg/L, 0.1mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용 기준 (60mg/L 이하, 8mg/L 이하)을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 공정 세척으로 인한 일시적 유기물 부하 상승 <ul style="list-style-type: none"> - 평상시 TOC 배출허용기준을 준수하였으나 공정 세척시 발생하는 폐수가 일시적인 유기물 부하를 상승시키면서 TOC 배출허용기준을 초과한 것으로 판단됨.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 난분해성 유기물질 산화를 통한 생분해도 향상 <ul style="list-style-type: none"> - 생물반응조 유출수의 BOD₅에 비해 COD_{Cr}은 높은 점을 감안하면, 이 유출수를 오존산화공정으로 제거하는 방안이나 혹은 응집반응조 후 전오존 공정 도입을 통해 생물반응조의 생분해도 향상할 수 있는 방안 검토가 필요함. ○ 나노막 시설 설치를 통한 DOC 농도 저감 <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 나노막 여과 실험 결과, DOC(용존 유기탄소) 농도는 약 93% 저감 되었음. 따라서, 공정세척수 발생 등 비상시, 처리수 중 일부를 나노막 여과를 통해 DOC를 저감할 경우 TOC 배출허용기준 준수가 가능할 것으로 판단됨. ○ 생물활성탄 공정 도입 검토 <ul style="list-style-type: none"> - 지속가능한 방안을 도출하기 위해서는 활성탄 공정 전단에 오존 산화를 적용하여 활성탄과 결합하는 생물활성탄 운영을 고려할 수 있음.

○ R사업장 기술지원 현황표

업종구분	23. 펄프·종이 및 종이제품 제조시설	시설용량	20,000(m ³ /일)
종 구 분	1종	허가배출량	20,000(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	12,000(m ³ /일)
수처리제	액상소석회, 차아염소산소다, ALUM, 황산알루미늄(7%), 무기응집제, 황산제2철 등	배출방법	하수종말처리장으로 배출
폐수처리공정	유량조정시설→가압부상시설→포기시설(생물반응조)→침전시설→화학응집→침전시설→유량조정시설→하수종말처리장 방류		
TOC 배출허용기준	50(mg/L)	TOC 현장측정결과	10.9(mg/L)(1차) 57.3(mg/L)(2차)
기술지원 신청사유			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 일시적 폐수 부하 증가로 TOC 처리 어려움 ○ COD 대비 TOC 비율이 상대적으로 높음 ○ 매년 3회 이상 방류수 기준초과 			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 일반운영 현황 검토 ○ 이화학분석 및 유기물 특성 분석을 통한 폐수처리장 공정별 진단 ○ 월 폐수 성상 정보 제공 ○ 일시적 폐수 부하 증가 시기에 맞춰 채수 진행 및 분석 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ TOC 배출허용기준 결과(1차: 10.9mg/L(준수), 2차: 57.3mg/L(초과)) ○ 2차 분석 결과, 오존산화 방법 적용 검토 ○ 고부하 유기물 유입 시 저류조 활용하여 평상시 유입수와 혼합하여 유입 			

(1) R사업장 및 폐수 현황

사업장 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ 원료 및 첨가제 <ul style="list-style-type: none"> - 펄프, 파지, 해리촉진제, 활석, 보류제, 전분, 유색염료, 지력증강제, 형광염료, 가성소다, 산화제, 경화제, 점토, 라텍스 등 ○ (생산제품) 백상지, 아트지 ○ (가동시간) 24시간/365일 ○ (폐수배출량) 20,000m³/일(허가배출량) ○ (실제평균배출량) 18,298m³/일
폐수 현황	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 TOC는 1차 983.4mg/L, 2차 1022.6mg/L이며, 방류수의 TOC는 1차 10.9mg/L, 2차 57.3mg/L로 확인되어 2차 측정시 배출허용기준(40mg/L 이하)을 초과함. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 COD_{Mn}는 1차 874.0mg/L, 2차 1721.7mg/L이며, 방류수의 COD_{Mn}는 1차 26.6mg/L, 2차 79.5mg/L로 확인됨. 2차 측정시 배출허용기준(70mg/L 이하)을 초과함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 BOD는 1차 593.8mg/L, 2차 1536.9mg/L이며, 방류수의 BOD는 1차 3.7mg/L, 2차 6.6mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(60mg/L 이하)을 준수함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 SS는 1차 1,200mg/L, 2차 586mg/L이며, 방류수의 SS는 1차 14.1mg/L, 2차 14.4mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용기준(60mg/L 이하)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - 유입수의 T-N, T-P는 1차 7.1mg/L, 0.1mg/L, 2차 13.8mg/L, 0.9mg/L이며, 방류수의 T-N, T-P는 1차 1.7mg/L, 0.1mg/L, 2차 24.5mg/L, 0.9mg/L로 확인됨. 1차, 2차 모두 배출허용 기준(60mg/L 이하, 8mg/L 이하)을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 공정 세척시 발생하는 고농도 유기물 폐수 <ul style="list-style-type: none"> - 평상시 안정적인 TOC 및 유기물 처리가 이루어지고 있으나, 공정 세척으로 인해 일시적으로 발생하는 높은 유기물 부하로 인해 응집 침전 효율이 저하되고 이는 후단의 생물 반응조에 영향을 끼침.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 비상시 저류조 활용 <ul style="list-style-type: none"> - 충격부하로 인한 생물반응조 처리효율 저하를 방지하기 위하여 공정 세척수와 같은 고농도 폐수는 저류조로 이송 후 일정량 혼합하여 처리하는 방안 검토 필요. ○ 유입수의 적정 C:N:P 유지 <ul style="list-style-type: none"> - 본 사업장의 유입 T-N과 T-P 농도는 유기물 농도에 비해 현저히 낮은 수준으로, 활성슬러지의 정상적인 활동에 필요한 질소와 인의 비율을 검토하고 필요시 추가로 외부 질소/인을 공급하는 방안 검토 필요.

2.3.6. 폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설

○ S사업장 기술지원 현황표

업종구분	75. 폐수처리업의 폐수저장시설 및 폐기물처리업의 폐수발생시설	시설용량	350(m ³ /일)
종구분	3종	허가배출량	348.64(m ³ /일)
지역구분	나 지역	폐수배출량	220(m ³ /일)
수처리제	분말활성탄, 알콜소포제, 가성소다(33%), 소포제, 황산제이철, 양이온폴리머, 황산(95%), 키토산	배출방법	간접방류
처리공정	응집침전 → 증발농축 → 응집 + 분말활성탄 → 생물학적처리 → 응집침전 /여과 → 펜톤산화 → 방류		
TOC 배출허용기준	75(mg/L)	TOC 현장조사결과	216.9(mg/L)(1차), 74.8(mg/L)(2차)
기술지원 신청사유			
<ul style="list-style-type: none"> ○ TOC, COD_{Mn} 측정값의 역전현상에 의한 문제점 확인 ○ TOC 초과여부 및 대책 검토 			
기술지원 내용			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 폐수처리시설 운영현황 검토 ○ 공정별 TOC 저감 효율 검토를 위한 현장조사 및 수질분석 ○ TOC 기준 준수여부 확인 및 적정 처리를 위한 관리방안 마련 			
기술지원 결과			
<ul style="list-style-type: none"> ○ 방류수 TOC 농도는 배출허용기준을 초과 ○ 생물학적 처리시설 적정 운영관리를 통한 처리효율 개선 필요 ○ 추가 TOC 처리를 위한 펜톤산화공정의 상시 운영 필요 			

(1) S사업장 및 폐수 현황

<p>사업장 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (원료) 불특정 수탁폐수 ○ (가동시간) 24시간/일, 300일/년 ○ (폐수배출량) 허가배출량 348.64m³/일, 평균 배출량 220m³/일 ○ (폐수배출업종) 폐수 위탁처리업 ○ (폐수배출원 특성) <ul style="list-style-type: none"> - 업체 특성상 불특정 성상의 폐수를 처리함으로 유입원 특정 어려움. - 폐수는 저농도계, 고농도계 폐수로 구분하여 처리함. - 저농도계 폐수의 경우 저농도계, 일반계, 산, 알칼리계로 구분 처리.
<p>폐수 현황</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ (TOC) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 TOC 농도는 74.8mg/L로 배출허용기준(75mg/L)을 준수하고 있으나 기준치의 99.7%로 초과 우려가 있음. - TOC는 증발농축을 통해 저농도 폐수의 경우 82.1%, 고농도 폐수의 경우 84.3%의 처리효율을 보임. - 혼합응축수의 TOC 처리효율은 응집 및 분말활성탄 12.8%, 생물반응조 63.5%, 응집·침전조 11.24%로 혼합응축수의 전체 처리효율은 87.5%임. ○ (COD_{Mn}) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 COD_{Mn} 농도는 82.9mg/L로 배출허용기준(130mg/L)을 준수함. ○ (BOD) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 BOD 농도는 150mg/L로 배출허용기준(120mg/L)을 초과함. ○ (SS) <ul style="list-style-type: none"> - 방류수의 SS 농도는 19.6mg/L로 배출허용기준(120mg/L)을 준수함. ○ (T-N, T-P) <ul style="list-style-type: none"> - 최종방류수의 T-N, T-P 농도는 13.9mg/L, 0.09mg/L로 배출허용기준을 준수함.

(2) TOC 원인 및 관리방안

<p>TOC 원인</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생물학적 처리시설 처리효율 저조 <ul style="list-style-type: none"> - 2차 지원결과 생물학적 처리 이후 TOC, BOD, SS의 농도는 142.4mg/L, 165.0mg/L, 580.0mg/L로 배출허용기준을 초과하고 있어 생물반응조의 운영관리가 미흡함. - 생물반응조의 BOD:N:P는 100:1.46:0.01로 불균형상태로 확인됨. ○ 펜톤산화공정 적정 관리 미흡 <ul style="list-style-type: none"> - 펜톤산화공정은 비상시에 운영하고 있음. - 오존 AOP Test 결과, 펜톤산화, 오존산화 등 유기물 고도산화 공정을 운영할 경우 약 20% TOC 추가 저감이 가능함.
<p>관리방안</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 생물반응조 운영인자 관리 <ul style="list-style-type: none"> - 생물반응조 및 침전조 기능향상을 위하여 생물반응조의 F/M비, BOD:N:P비, pH, ORP, SVI 등의 운영인자를 수시로 점검하고 필요시 적정 약품을 사용하여 안정적인 생물반응조 운영관리가 필요하며, 침전조의 슬러지 침강성 증가를 위해 응집제 사용 검토 필요. ○ 펜톤산화 상시 가동 및 AOP 고도산화 검토 <ul style="list-style-type: none"> - 오존 AOP 실험을 통하여 고도산화시설을 통해 약 20%의 TOC 추가 처리가 가능한 것으로 나타나 비상시에만 운전하는 펜톤산화 공정의 상시 운영하는 것을 검토할 필요가 있음.



03

자주 묻는 질문



3.1. 생태독성

3.2. TOC

3.1. 생태독성

3.1.1. 법령

1) 생태독성 기준초과에 따른 개선명령기간을 8개월 이상 부여한 이유와 배출허용기준 초과 시 과태료 부과여부는 어떻게 되나요?

⇒ 생태독성 배출허용기준 초과시 그 원인을 파악하여 저감하는데 시간이 많이 소요되므로 업체부담 경감 측면에서 8개월 이상을 부여한 것임.

⇒ 생태독성 항목은 기본 및 초과배출 부과금 대상이 아니지만, 위반 횟수 산정 시 타 항목과 합산되고 있음.

2) 생태독성 배출허용기준의 초과원인이 염인 경우 행정처분을 면제하는 조항(물환경보전법 시행규칙 별표 13의 비고 제6항)과 관련하여, 항만·연안해역에 방류하는 경우 생태독성 배출허용기준 초과원인이 염인 경우 행정처분 면제 사유는 무엇입니까?

⇒ 생태독성원인이 “염” 인 경우 이를 제거하기 위해서는 이온교환수지, 역삼투압 공정 등의 설치가 필요하나, 비용과다로 현실적·합리적인 대안으로 부적절한 것으로 나타남.

- 따라서, 항만·연안해역 방류시 산업체의 부담을 경감하고 제도의 실효성 제고 등을 위하여 일정기간(3년) 행정처분을 면제해주는 것임.

3) 항만·연안해역을 제외한 곳으로 방류하는 사업장의 경우에도 생태독성 초과원인이 염인 경우 행정처분을 면제하는 사유는 무엇입니까?

⇒ “염” 에 대한 배출허용기준이 설정되어 있지 않아 대부분의 사업장이 내륙에 있는 실정임.

- 기존 사업장(35개 업종에 해당)의 경우 '10년 12월 31일까지 배출시설 설치허가(변경포함) 또는 신고(변경신고 포함)를 한 폐수배출시설로 한정.

- 확대 사업장(47개 업종에 해당)의 경우 '20년 12월 31일까지 배출시설

설치허가(변경포함) 또는 신고(변경신고 포함)를 한 폐수배출시설로 한정.

- 행정처분 면제 대신 “염”에 의한 독성으로 수생태계에 미치는 영향을 최소화하기 위해 기술지원을 받을 수 있도록 하였음.

4) 생태독성만 규제하면 수질오염물질이 배출허용기준 이내로 배출될 것으로 판단되는 바, 생태독성 외 수질오염물질에 대한 배출허용기준을 동시에 관리하는 것은 이중규제가 아닌가요?

⇒ 수질오염물질별 배출허용기준은 각 항목별 수질 및 수생태계, 인체 등에 미치는 영향, 적정 처리기술 수준 등을 고려하여 설정됨.

- 생태독성은 수질오염물질별 관리가 곤란하거나 미지의 독성물질 등으로 인하여 수생태계에 미칠 수 있는 영향을 사전에 차단하기 위한 배출허용기준임.

- 따라서, 규제 목적이 상이한 수질오염물질별 배출허용기준과 생태독성은 중복된 규제가 아니므로 병행관리가 필요함.

- 참고로, 생태독성제도를 도입하고 있는 미국, 독일 등에서도 병행 관리하고 있음.

5) 생태독성 배출허용기준과 관련하여, 생태독성 적용대상 사업장 35개 업종의 폐수배출시설은 새로운 수질오염물질 배출에 따른 폐수 배출시설 변경신고를 해야 하는데, 산업단지에 입주해 있는 연계처리 사업장의 경우도 폐수배출시설 변경신고 대상인가요?

⇒ 생태독성은 「물환경보전법」 시행규칙 별표2(수질오염물질의 배출허용기준)에 포함되어 있으므로 동법 제33조 제1항내지 제3항의 규정에 의한 배출시설 설치신고 또는 변경신고 대상임.

⇒ 연계처리시설인 폐수배출시설은 「물환경보전법」에 의해 배출허용기준을 적용받지 않으나, 간접방류시설이 35개 폐수배출시설에 해당될 경우는 배출허용항목에 “생태독성” 항목을 추가하도록 하고 있음(환경부, ‘11.12.09 문서 시행).

⇒ 배출오염물질에 “생태독성” 이 추가되어야 하나, 변경신고를 하지 않아 적발될 경우 1천만원 이하의 과태료를 부과함(물환경보전법 제82조).

3.1.2. 시험분석

1) 생태독성 시험분석 장비를 갖추어야 하나요?

⇒ 수질검사 의무가 있는 공공처리시설은 자체 실험실을 설치하지 않을 경우에는 수질분야 측정대행업체 등 전문기관 중 생태독성시험이 가능한 업체에 의뢰하면 됨.

⇒ 다만, 자체 분석설비를 갖추는 것이 유리하다고 판단되는 경우에는 경제성 등을 종합적으로 고려하여 결정하면 되나, 시험장비 설치시에는 분석인원, 별도의 실험공간, 물벼룩을 배양하기 위한 배양기 및 일반 분석장비, 실험실 운영비 등이 소요됨.

2) 생태독성 시험분석은 어디에 의뢰를 해야 하나요?

⇒ 한국환경공단 홈페이지(www.keco.or.kr) 생태독성 자료실에 게시되어 있는 “생태독성 시료분석 의뢰 가능 기관 현황” 을 참고.

- 한국환경공단 홈페이지 → 주요 사업 → 물 토양 → 수질오염 관리 및 방제 → 자료실

3) 생태독성시험실을 설치하기 위하여 필요한 장비는 어떤 것이 있는지요?

⇒ 생태독성 시험분석 주요 장비로는 “물벼룩 배양기(배양실과 노출실은 구분하여 운영), 증류수제조장치, 전자저울, DO Meter, pH Meter, 전기전도도 측정기, 온도계, 조도계, 경도측정기, 잔류염소 측정기, 암모니아 측정기, 노출시료 용기 틀(Rack), 확대경” 등이 필요함.

4) 물벼룩의 상태에 따라 생태독성 값이 달라질 수 있지 않나요?

⇒ 생태독성시험방법은 수질오염공정시험기준에 따라 시험하도록 규정되어 있음.

- ⇒ 생태독성값을 측정하기 위하여 사용되는 물벼룩은 생후 24시간 이내의 어린 개체만을 사용하도록 하는 한편, 동일 시료를 4개의 용기에 나누어 실험하고, 시험기간 동안 대조군(배지) 시험을 실시하는 표준 독성실험을 통해 산출된 독성값의 신뢰도를 높이고 있음.
- ⇒ 아울러, 물벼룩의 배양, 배지에 사용되는 약품의 종류 및 양에 대한 표준화를 실시하고, 국립환경과학원에서는 측정업체에 대하여 정도검사 및 현장평가를 실시하고 있음.

5) 사업장 생태독성 자가측정시험 의무 및 주기는 어떻게 되나요?

- ⇒ 개별 폐수배출시설(1~5종 사업장)인 경우 의무적으로 측정을 하도록 규정하고 있지는 않으나, 지도·점검 시 배출허용기준을 준수할 수 있는지 확인하기 위하여 자체 점검 차원에서 수행하는 것이 바람직할 것으로 판단됨.
- ⇒ 공공하수처리시설의 경우 「공공하수도시설 운영관리지침」 규정, 공공폐수처리시설의 경우 「폐수종말처리시설 설치 및 운영관리지침」 규정에 근거하여 유입수 및 방류수를 월 1회 이상 측정하도록 규정하고 있음.

6) 물벼룩 분양은 어떻게 하나요?

- ⇒ 『국립환경과학원 시험생물종 분양지침』을 참고, 물벼룩 분양 등 관련 실험에 대한 부분은 국립환경과학원 물환경공학연구과(032-560-7427 또는 7430)로 문의.

7) 생태독성 항목을 추가하면 기존 수질오염물질 항목은 측정을 하지 않아도 되나요?

- ⇒ 기존 수질오염물질 항목에 생태독성을 추가하여 분석을 하는 것이므로 측정이 반드시 이루어져야 함.

8) 생태독성 분석비용을 중앙정부나 지자체에서 지원받을 수 있나요?

⇒ 농공단지 공공폐수처리시설의 운영 및 유지관리(분석비용 등)는 사업주체인 농공단지 지정권자(시장·군수)가 원인자 부담원칙에 따라 비용을 부담하는 것이 타당할 것으로 판단됨.

3.1.3. 기타

1) 독성저감을 위해 생태독성 원인물질평가(TIE)를 반드시 수행해야 하나요?

⇒ 생태독성이 나타나는 경우 우선적으로 생산공정 및 폐수처리시설의 점검을 통하여 원인물질을 예측할 수 있으며, 그 원인물질의 저감만으로도 생태독성이 저감되는 경우가 많음.

⇒ 따라서, 원인물질에 대한 판단과 그 원인물질의 제거만으로 생태독성이 저감되었다면 반드시 생태독성원인평가(TIE)를 수행할 필요는 없음. 다만, 생태독성 원인물질의 예측이 어렵거나 확증이 필요한 경우 등 선택적으로 수행하는 것이 타당할 것으로 판단됨.

3.2. TOC

1) 유기물질 관리지표 변경에 따라 사업장 종류별 TOC 적용시기에 관한 관련 근거는?

⇒ COD, TOC 배출실태를 고려하여 TOC 기준을 설정하고, 기업의 준비를 위해 '21년까지 유예기간 부여

⇒ 공공폐수처리시설은 경우 물환경보전법 시행규칙 부칙 제3조, 폐수 배출시설은 같은법 시행규칙 부칙 제4조에 명시

2) TOC 무상 기술지원의 범위는?

⇒ TOC 기술지원 중 채수한 시료의 이화학분석과 그 결과를 토대로 개선방안을 작성한 결과서를 제공하며, 시설 유지보수 및 신규설치 등의 비용은 지원하지 않음

3) 폐수의 유기물질 관리지표를 화학적산소요구량(COD)에서 총유기탄소량(TOC)으로 전환하는 이유 및 기대효과는?

⇒ COD_{Mn}는 난분해성 유기물질을 포함한 전체 유기물질 측정에 한계가 있으며, 하천·호소의 경우 TOC 기준을 도입·시행 중('13.1월)이므로, 이와 연계하여 산업폐수에도 전체 유기물질 총량을 측정할 수 있는 TOC를 도입하여 효율적인 수질오염물질 관리 및 하천 수질 개선을 기대함

4) TOC 기준 도입으로 기업 운영에 어려움은 없는지?

⇒ 과거 TOC 기준 도입 조사·연구 결과, COD, TOC 제거효율이 비슷하여 수질오염방지시설 증대없이 처리할 수 있을 것으로 예상되나, 일부 취약 업종(제지업, 화학업종)에 대해서는 수질오염방지시설 적정 운영을 위해 기술지원이 필요함



04

별첨



- 4.1. 수질오염공정시험기준 시험법
- 4.2. 생태독성 원인물질 및 저감방안
- 4.3. 난분해성 물질의 저감방안
- 4.4. 용어 정의

4.1. 수질오염공정시험기준 시험법

4.1.1. 물벼룩을 이용한 급성독성 시험법

수질오염공정시험기준

ES 04704.1b

물벼룩을 이용한 급성독성 시험법

2017

(Acute Toxicity Test Method of the *Daphnia Magna* Straus (Cladocera, Crustacea))

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 수서 무척추동물인 물벼룩을 이용하여 시료의 급성독성을 평가를 목적으로 한다

1.2 적용범위

이 시험기준은 산업폐수, 하수, 하천수, 호소수 등에 적용할 수 있다.

2.0 용어정의

2.1 치사 (death)

일정 희석 비율로 준비된 시료에 물벼룩을 투입하여 24시간 경과 후 시험용기를 손으로 살짝 두드리 주고, 15초 후 관찰했을 때 독성물질에 의해 영향을 받아 움직임이 명백하게 없는 상태를 '치사'라 판정한다.

2.2 유영저해 (immobilization)

일정 희석 비율로 준비된 시료에 물벼룩을 투입하여 24시간 경과 후 시험용기를 손으로 살짝 두드리 주고, 15초 후 관찰했을 때 독성물질에 의해 영향을 받아 움직임이 없을 경우를 '유영저해'로 판정한다. 이때, 안테나나 다리 등 부속지를 움직인다 하더라도 유영을 하지 못한다면 '유영저해'로 판정한다.

2.3 반수영향농도 (EC₅₀, Median effective concentration)

투입 시험생물의 50%가 치사 혹은 유영저해를 나타낸 농도이다.

2.4 생태독성값 (TU, Toxic unit)

통계적 방법을 이용하여 반수영향농도 EC₅₀을 구한 후 100에서 EC₅₀을 나눠준 값을 말한다.

[주 1] 이때 EC₅₀의 단위는 %이다.

2.5 지수식 시험방법 (static non-renewal test)

시험기간 중 시험용액을 교환하지 않는 시험을 말한다.

2.6 표준독성물질 시험방법 (standard reference toxicity substance test)

독성시험이 정상적인 조건에서 수행되는지를 주기적으로 확인하기 위하여 사용하며 다이크롬산칼륨 (potassium dichromate, K₂Cr₂O₇, 분자량 : 294.18)을 이용한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 항온장치 (배양기, 항온수조)

항온장치 설치 시 주변 공기 상태가 깨끗하지 않다면 여과장치를 갖추어야 하고, 배양실 및 실험실의 온도와 조도는 각각 (20 ± 2) °C와 (500 ~ 1000) Lux로 유지되어야 한다.

3.2 시험용기 및 배양 용기

시험용기 및 배양용기는 배양기간 동안 물벼룩 유영에 영향이 없음이 입증된 재질의 용기(유리, PE 재질)를 사용한다.

[주 2] 시험용기와 배양용기를 자주 사용하는 경우 내벽에 석회성분이 침적되므로 주기적으로 묽은 염산 용액에 담가 제거한 후 세척하여 사용한다. 농약, 휘발성 유기화합물, 기름 성분이 시험수에 포함된 경우에는 시험 후 시험용기 세척 시 ‘뜨거운 비눗물 세척-헹굼-아세톤 세척-헹굼’ 과정을 추가한다. 시험수의 유해성이 금속 성분에 기인한다고 판단되는 경우, 시험 후 시험용기 세척 시 ‘묽은 염산(10%)세척 혹은 질산용액 세척-헹굼’과정을 추가한다.

4.0 시약

4.1 배양액 및 희석수

4.1.1 시험생물을 배양하기 위해 제조된 용액을 ‘배양액’이라 하고, 독성시험을 할 때 원수를 50 %, 25 %, 12.5 %, 6.25 %로 희석하기 위한 용액을 ‘희석수’라 한다.

4.1.2 독성시험에 사용하는 희석수는 배양액과 동일한 것을 사용하고 표 1과 같은 조성으로 제조한다.

표 1. 배양액의 구성

시약	첨가량(mg/L)
염화칼륨 (KCl)	8
황산마그네슘 (MgSO ₄)	120
황산칼슘 이수화물 (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	120
탄산수소나트륨 (NaHCO ₃)	192

4.1.3 배양액 또는 희석수의 pH는 7.6 ~ 8.0, 경도는 (160 ~ 180) mg CaCO₃/L, 알카리도는 (110 ~ 120) mg CaCO₃/L, 용존산소는 3.0 mg/L 이상 유지되도록 하며, 사용하기 전 24시간 정도 폭기시킨다.

4.2 시험생물

4.2.1 시험생물은 물벼룩인 *Daphnia magna* straus를 사용하도록 하며, 출처가 명확하고 건강한 개체를 사용한다. 시험생물인 물벼룩은 내구란의 형태로 특정 회사에서 구입, 부화시켜 사용할 수 있다. 이 경우 동 내구란의 사용 여부를 기록지에 포기하여야 한다.

4.2.2 시험을 실시할 때는 계대배양(여러 세대를 거쳐 배양)한 생후 2주 이상의 물벼룩 암컷 성체를 시험 전날에 새롭게 준비한 용기에 옮기고, 그 다음날까지 생산한 생후 24시간 미만의 어린 개체를 사용한다. 물벼룩은 배양 상태가 좋을 때 7일 ~ 10일 사이에 첫 새끼를 부화하게 되는데 이때 부화된 새끼는 시험에 사용하지 않고 같은 어미가 약 네 번째 부화한 새끼부터 시험에 사용하여야 한다. 군집배양의 경우, 부화 횟수를 정확히 아는 것이 어렵기 때문에 생후 약 2주 이상의 어미에서 생산된 새끼를 시험에 사용하면 된다.

4.2.3 외부기관에서 새로 분양 받았다면 4.2.2의 방법과 동일한 방법으로 계대배양하여, 2번 이상의 세대 교체 후 물벼룩을 시험에 사용해야 한다.

4.2.4 시험하기 2시간 전에 먹이를 충분히 공급하여 시험 중 먹이가 주는 영향을 최소화하도록 한다.

4.2.5 먹이는 *Chlorella* sp., *Pseudochirkinella subcapitata*등과 같은 단세포 녹조류와 yeast,

chlorophyll(R), trout chow의 혼합액인 YCT를 사용한다.

4.2.6 물벼룩을 폐기할 경우에는 망으로 걸러 살아있는 상태로 하수구에 유입되지 않도록 주의해야한다.

4.2.7 배양액을 교체해주거나 정해진 희석배율의 시험수에 시험생물을 옮겨 주입할 때에는 시험생물이 공기 중에 노출되는 시간을 가능한 한 짧게 한다.

4.2.8 태어난 지 24시간 이내의 시험생물일지라도 가능한 한 크기가 동일한 시험생물을 시험에 사용한다.

4.2.9 평상시 물벼룩 배양에서 하루에 배양 용기 내 전체 물벼룩 수의 10 % 이상이 치사한 경우 어미개체를 폐기하고 이들로부터 생산된 어린 물벼룩은 시험생물로 사용하지 않는다.

4.2.10 배양시 물벼룩이 표면에 뜨지 않아야 하고, 표면에 뜰 경우 시험에 사용하지 않는다.

4.2.11 물벼룩을 옮길 때 사용되는 스포이드에 의한 교차 오염이 발생하지 않도록 주의를 기울인다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 표준독성물질 시험

6.1.1 표준독성물질 시험은 배양액에 24시간-EC₅₀값이 0.9 mg/L ~ 2.1 mg/L 범위가 되도록 다이크롬산칼륨을 첨가한 표준독성물질 용액을 이용하여 7.0 분석절차와 동일하게 시험한다.

[주 3] 24시간-EC₅₀값이 (0.9 ~ 2.1) mg/L 범위 밖으로 나왔다면 재시험하고, 재시험 결과에서도 24시간-EC₅₀값이 (0.9 ~ 2.1) mg/L 범위 밖으로 나왔다면 시험을 중지하고, 물벼룩을 전량 폐기 후 새로운 개체를 재분양 받아야 한다.

6.1.2 표준독성물질 시험은 월 1회 이상 수행하여야 하며, 이를 내부정도관리차트(control chart)로써 작성하여야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료의 희석비는 원수 100 %를 기준으로, 50 %, 25 %, 12.5 %, 6.25 %로 하여 시험한다.

7.2 한 농도 당 시험생물 5마리씩 4개의 반복구를 둔다. 이때, 시험용액의 양은 50 mL로 한다.

7.3 시험기간 동안 조명은 명 : 암 = 16 : 8시간을 유지하도록 하고 물 교환, 먹이공급, 폭기를 하지 않는다.

7.4 시험 온도는 (20 ± 2) °C 범위로 유지되어야 한다.

7.5 24시간 후의 유영저해 및 치사여부를 관찰하여 그 결과로 원수 및 각 희석수의 EC₅₀을 구한다.

7.6 시험 종료 후 시료의 EC₅₀값과 95 % 신뢰구간은 시험성적의 분포특성을 고려하여 프로빗 (Probit) 또는 트림드 스피어만-카버 (Trimmed Spearman-Kärber) 등과 같은 통계프로그램 중에서 적절한 방법을 택하여 산출한다.

[주 4] 프로빗방법은 (1 ~99) % 사이에 유영저해 및 사망에 대한 데이터가 2개 이상인 경우 이용 가능하고, 트림드 스피어만-카버는 유영저해 및 사망률 자료가 1개 이상인 경우에 이용 가능하다.

8.0 결과보고

8.1 생태독성값 계산

8.1.1 통계적 방법을 통한 EC₅₀을 구할 수 있는 경우

$$\text{생태독성값 (TU)} = 100/EC_{50} \quad (\text{식 1})$$

8.1.2 통계적 방법을 통한 EC₅₀을 구할 수 없는 경우

8.1.2.1 100 % 시료에서 투입 물벼룩의 (0 ~ 10) %에 영향이 있는 경우(예: 원수인 100 % 시료에 투입 물벼룩 20마리 중 (0 ~ 2) 마리가 유영저해 및 치사를 보일 때)에는 TU를 0으로 한다.

8.1.2.2 원수 100 % 시료에서 투입 물벼룩의 (10 ~ 49) %에 영향이 있는 경우에는 $0.02 \times$ (유영저해율 또는 치사율)로 TU를 계산한다.

[주 5] 원수인 100 % 시료에 투입 물벼룩 20마리 중 5마리가 유영저해 및 치사가 관찰되었을 때, $0.02 \times 25 = TU 0.5$ 가 된다

8.1.2.3 원수 100 % 시료에서 투입 물벼룩의 (51 ~ 99) %에 영향이 있는 경우, 필요에 따라 100 %와 50% 사이에 시료 희석비를 추가하여(예 : 75 %) 다시 시험할 수 있다.

8.1.2.4 시료 6.25 %에서 투입 물벼룩의 50 %를 초과한 개체가 영향을 받아 EC₅₀값을 구할 수 없는 경우에는 TU > 16으로 표기할 수 있다.

8.2 시험 결과 보고

8.2.1 시험결과는 소수 첫째자리까지 표기하고 수치의 댁음법은 ES 04000b 총칙 5.0 시험결과의 표시검토에 따른다.

[주 6] 원수와 방류수에 대한 결과기록부는 부록의 별지 1과 별지 2의 서식에 따라 작성하여야 한다.

8.2.2 시험결과 보고시 시료농도별 물벼룩 개체수 와 누적유영저해 개체수, 대조군에서의 치사율, 기타 시험과정에서 관찰된 이상 현상 및 내부정도관리차트를 반드시 함께 보고하여야 한다.

9.0 참고자료

9.1 Environment Canada, Reference method for determining acute lethality of effluents to *Daphnia magna*, EPA1/RM/14, (2000)

9.2 KS I ISO 6341, 수질-물벼룩 운동성 억제 특성 측정 방법(급성 독성 시험 방법), (2003)

9.3 JIS K 0229I, 화학물질 등의 물벼룩류 유영저해 시험방법, (2000)

9.4 US EPA, Method guidance and recommendations for Whole Effluent Toxicity(WET) testing(40 CFR Part 136), EPA 821-B-00- 004, (2000)

9.5 US EPA, Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms, EPA- 821-R-02-012, (2002)

9.6 US EPA, Technical support document for water quality-based toxics control, (1991)

9.7 US Wisconsin, Aquatic life toxicity testing methods manual, (2004)

10.0 부록

<별지 1>

원수 시료 결과 기록부		
배출시설 :	시료채취장소 :	시료 번호 :
채취일자 :		
채취방법 : <input type="checkbox"/> Grab <input type="checkbox"/> Composite		
채취시간		
시작 : 일 시 분		종료 : 일 시 분
시료채취 1일전의 폐수 특성 : <input type="checkbox"/> 정상 <input type="checkbox"/> 비정상(내용 :)		
시료 운반 조건 : <input type="checkbox"/> 냉장 <input type="checkbox"/> 실온		
시료채취량(L) :		시료유효기간 :
현장 측정항목		
온도(°C) :	pH :	시료색깔 : <input type="checkbox"/> 유 <input type="checkbox"/> 무()
용존산소(mg/L) :		유입수량(m ³ /일) :
전기전도도(μS/cm) :		염분(‰) :
독성시험항목		
물벼룩 : 24시간 급성독성	EC ₅₀ :	TU(100/EC ₅₀):
사용한 통계분석법 :		
수질 측정항목		
잔류염소(mg/L) :	암모니아(NH ₃ , mg/L) :	경도(mg/L) :
최종 작성일 :		년 월 일

기업자 성명 : _____ (서명)

<별지 2>

방류수 시료 결과 기록부		
배출시설 :	시료채취장소 :	시료 번호 :
채취일자 :		
채취방법 : <input type="checkbox"/> Grab <input type="checkbox"/> Composite		
채취시간		
시작 : 일 시 분		종료 : 일 시 분
시료채취 1일전의 폐수 특성 : <input type="checkbox"/> 정상 <input type="checkbox"/> 비정상(내용 :)		
시료 운반 조건 : <input type="checkbox"/> 냉장 <input type="checkbox"/> 실온		
시료채취량(L) :		시료유효기간 :
현장 측정항목		
온도(°C) :	pH :	시료색깔 : <input type="checkbox"/> 유 <input type="checkbox"/> 무()
용존산소(mg/L) :		방류수량(m ³ /일) :
전기전도도(μS/cm) :		염분(%) :
독성시험항목		
물벼룩 : 24시간 급성독성	EC ₅₀ :	TU(100/EC ₅₀):
사용한 통계분석법 :		
수질 측정항목		
잔류염소(mg/L) :	암모니아(NH ₃ , mg/L) :	경도(mg/L) :
최종 작성일 :		년 월 일

기입자 성명 : _____

4.1.2. TOC 수질오염공정시험기준 시험법

수질오염공정시험기준

ES 04311.1c

총 유기탄소-고온연소산화법

2015

(Total Organic Carbon-High Temperature Combustion Method)

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물 속에 존재하는 총 유기탄소를 측정하기 위하여 시료 적당량을 산화성 촉매로 충전된 고온의 연소기에 넣은 후에 연소를 통해서 수중의 유기탄소를 이산화탄소 (CO₂)로 산화시켜 정량하는 방법이다. 정량방법은 무기성 탄소를 사전에 제거하여 측정하거나, 무기성 탄소를 측정한 후 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용하며, 정량한계는 0.3 mg/L 이다.

2.0 용어정의

2.1 총 유기탄소 (TOC, total organic carbon)

수중에서 유기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.2 총 탄소 (TC, total carbon)

수중에서 존재하는 유기적 또는 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.3 무기성 탄소 (IC, inorganic carbon)

수중에 탄산염, 중탄산염, 용존 이산화탄소 등 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.4 용존성 유기탄소 (DOC, dissolved organic carbon)

총 유기탄소 중 공극 0.45 μm 의 여과지를 통과하는 유기탄소를 말한다.

2.5 비정화성 유기탄소 (NPOC, nonpurgeable organic carbon)

총 탄소 중 pH 2 이하에서 포기에 의해 정화(purging)되지 않는 탄소를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 총 유기탄소 분석기기

3.1.1 산화부

시료를 산화코발트, 백금, 크롬산바륨과 같은 산화성 촉매로 충전된 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온반응기에서 연소시켜 시료 중의 탄소를 이산화탄소로 전환하여 검출부로 운반한다.

3.1.2 검출부

검출부는 비분산적외선분광분석법 (NDIR, non-dispersive infrared), 전기량적정법 (coulometric titration method) 또는 이와 동등한 검출 방법으로 측정한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산용액

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46), 인산 (phosphoric acid, H₃PO₄, 분자량 : 98.00), 황산 (sulfuric acid, H₂SO₄, 분자량 : 98.08) 중 제조사의 제조방법에 따라 적당량을 취해 정제수에 희석하여 1 L로 한다. 주로 비정화성 유기탄소 측정 시 무기탄소의 제거 또는 측정을 위해 사용한다.

4.2 표준용액

4.2.1 프탈산수소 포타슘 표준원액 (1,000 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22)을 105 °C ~ 120 °C 에서 약 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방치하여 냉각한 다음 2.125 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 표준원액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2.3 무기성 탄소 표준원액 (1,000 mg C/L)

탄산 소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 분자량 : 105.99)과 탄산수소 소듐 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01)을 (285 ± 5) °C에서 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방랭한 이후에 탄산 소듐 4.415 g을 정제수에 녹인 후 탄산수소 소듐 3.500 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 사용 시마다 조제한다.

4.2.4 무기성 탄소 표준용액 (100 mg C/L)

무기성 탄소 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

4.2.5 부유물질 정도관리용 표준원액 (1,000 mg C/L)

셀룰로오스 (cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$)(입자의 크기 20 μm ~ 100 μm) 2.25 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 약 2주간 냉장 보관할 수 있으며, 사용시 충분히 교반하여 사용한다.

4.2.6 부유물질 정도관리용 표준용액 (100 mg C/L)

부유물질 정도관리용 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 비정화성 유기탄소 정량방법

방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

[주 1] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 제거되는지를 확인하여야 한다.

6.1.1.1 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법 검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.1.2 가감 정량방법

방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

[주 2] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 측정되는지를 확인하여야 한다.

6.1.2.1 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법 검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리.측정하며 측정값은 방법검출한계 이하이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 20 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

[주 3] 부유물질을 함유한 시료의 측정 시에는 부유물질에 대한 정확도와 정밀도의 정도관리를 실시해야 한다. 부유물질 정도관리는 부록 10.2와 같이 하며, 분석 중에는 교반 등을 통하여 시료의 균질성을 유지해야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료를 검정곡선 범위 내에 들도록 원 시료를 적절히 희석한 후 분석한다. 부유물질을 함유한 시료의 경우 초음파 장치 등 균질화 장치를 이용하여 시료를 균질화 시킨 후 입경 300 μm 이하로 하여 분석하며, 자동시료주입기를 사용하는 경우 분석하는 동안 부유물질이 측정 중에 침전되지 않도록 연속적으로 교반을 해야 한다.

[주 4] 시료 균질화와 유기탄소 손실의 최소화를 위해 저주파 (20 kHz ~ 40 kHz) 범위의 초음파 장치를 적용한다.

7.2 비정화성 유기탄소 (NPOC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 조절한 후 일정시간 정화 (purging) 하여 무기성 탄소를 제거한 다음 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

[주 5] 총 탄소 중 무기성 탄소 비율이 50 %를 초과하는 시료는 비정화성 유기탄소 정량방법으로 정량한다.

7.3 가감 (TC - IC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 시료의 총 탄소 (TC)를 미리 작성한 검정곡선으로부터 구하고, 시료 일부를 따로 분취한 후 시료에 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 한 후, 정화과정에서 발생한 무기성 탄소를 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 구하고, 이를 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소를 구한다. 경우에 따라서 총 탄소와 무기성 탄소를 동시에 분석할 수 있다.

[주 6] 높은 농도 (수 mg/L 이상)의 휘발성 유기물질 (VOC)이 존재하는 시료는 가감 정량방법으로 정량한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 비정화성 유기탄소 (NPOC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 측정한 후 검정곡선을 작성한다.
 [주 7] 시료의 총 유기탄소 농도가 검정곡선 범위보다 높은 경우 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정 할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

7.4.2 가감 (TC-IC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL, 무기성 탄소 표준용액 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 각각 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 총 탄소와 무기성 탄소를 각각 측정하여 검정곡선을 작성한다.
 [주 8] [주 7]과 같이 시료의 총 탄소가 검정곡선 범위보다 높은 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 비정화성 유기탄소 (NPOC)법으로 정량한 경우

$$\text{총 유기탄소 (TOC)} = \text{비정화성 유기탄소 (NPOC)} \quad (\text{식 1})$$

8.2 가감 (TC-IC)법으로 정량한 경우

$$\text{총 유기탄소 (TOC)} = \text{총 탄소 (TC)} - \text{무기성 탄소 (IC)} \quad (\text{식 2})$$

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5310, "Total Organic Carbon(TOC)", (2005).

9.2 DIN EN 1484(DIN Method), "Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)", (1997).

9.3 US EPA Method 415.3, Revision 1.2, "Determination of Total Organic Carbon and Specific

UV Absorbance at 254nm in Source Water and Drinking Water”, EPA, (2009).

9.4 KS I ISO 8245, “수질-용존 유기탄소(DOC) 및 총 유기탄소(TOC) 측정지침”, 기술표준원, (2010).

9.5 KS I 3206, “공업용수의 시험방법”, 기술표준원, (2008).

9.6 KS I 3217, “공장 폐수 시험방법”, 기술표준원, (2008).

10.0 부록

10.1 정도관리 목표

표 1. 정도관리 목표 값

정도관리 항목	정도관리 목표
정량한계	0.3 mg/L
검정곡선	결정계수 (R^2) \geq 0.98 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차 \leq 20 %
정밀도	상대표준편차가 20 % 이내
정확도	80 % ~ 120 %
부유물질시료 정확도	80 mg/L ~ 120 mg/L
부유물질시료 정밀도	상대표준편차가 20 % 이내

10.2 부유물질을 포함하는 시료에 대한 정도관리 실시

이 실험은 부유물질을 함유한 시료에 대한 분석시 침전에 의한 불균질성 및 산화에 의한 회수율을 확인하기 위한 실험이다. 시료는 4.2.6에서 제조한 부유물질 정도관리를 위한 표준용액을 사용하여 측정한다. 자동 주입기가 사용되는 경우 시료는 분석되는 동안 지속적으로 교반되어야 하며, 3번 이상의 측정으로부터 얻은 평균값이 80 mg/L ~ 120 mg/L의 범위에 있어야 하며, 상대표준편차가 20 % 미만이어야 한다. 분석은 내부정도관리 주기에 따라 실시한다.

총 유기탄소-과황산 UV 및 과황산 열 산화법
 (Total Organic Carbon-Persulfate-Ultraviolet or Heated-Persulfate
 Oxidation Method)

2014

1.0 개요

1.1 목적

이 시험기준은 물속에 존재하는 총 유기탄소를 측정하기 위하여 시료에 과황산염을 넣어 자외선이나 가열로 수중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화하여 정량하는 방법이다. 정량방법은 무기성 탄소를 사전에 제거하여 측정하거나, 무기성 탄소를 측정한 후 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

1.2 적용범위

이 시험기준은 지표수, 지하수, 폐수 등에 적용하며, 정량한계는 0.3 mg/L이다.

2.0 용어정의

2.1 총 유기탄소 (TOC, total organic carbon)

수중에서 유기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.2 총 탄소 (TC, total carbon)

수중에서 존재하는 유기적 또는 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.3 무기성 탄소 (IC, inorganic carbon)

수중에 탄산염, 중탄산염, 용존 이산화탄소 등 무기적으로 결합된 탄소의 합을 말한다.

2.4 용존성 유기탄소 (DOC, dissolved organic carbon)

총 유기탄소 중 공극 0.45 μm의 여과지를 통과하는 유기탄소를 말한다.

2.5 비정화성 유기탄소 (NPOC, nonpurgeable organic carbon)

총 탄소 중 pH 2 이하에서 포기에 의해 정화 (purging)되지 않는 탄소를 말한다.

3.0 분석기기 및 기구

3.1 총 유기탄소 분석기기

3.1.1 산화부

시료에 과황산염을 넣은 상태에서 자외선이나 가열로 시료 중의 유기탄소를 이산화탄소로 산화시켜 검출부로 운반한다.

3.1.2 검출부

검출부는 비분산적외선분광분석법 (NDIR, non-dispersive infrared), 전기량적정법 (coulometric titration method) 및 전도도법 (conductometry) 또는 이와 동등한 검출 방법으로 측정한다.

4.0 시약 및 표준용액

4.1 시약

4.1.1 산용액

염산 (hydrochloric acid, HCl, 분자량 : 36.46), 인산 (phosphoric acid, H₃PO₄, 분자량 : 98.00), 황산 (sulfuric acid, H₂SO₄, 분자량 : 98.08) 중 제조사의 제조방법에 따라 적당량을 취해 정제수에 희석하여 1 L로 한다. 주로 비정화성 유기탄소 측정 시 무기탄소의 제거 또는 측정을 위해 사용한다.

4.1.2 과황산염용액

과황산 포타슘 (potassium persulfate, K₂S₂O₈, 분자량 : 270.32) 또는 과황산 소듐 (sodium persulfate, Na₂S₂O₈, 분자량 : 238.11) 용액을 측정 장비의 제조방법에 따라 제조한다.

4.2 표준용액

4.2.1 프탈산수소 포타슘 표준원액 (1,000 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 (potassium hydrogen phthalate, $C_8H_5O_4K$, 분자량 : 204.22)을 105 °C ~ 120 °C에서 약 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방치하여 냉각한 다음 2.125 g을 정제수에 녹여 1 L로 한다.

4.2.2 프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L)

프탈산수소 포타슘 표준원액 10 mL를 정확히 취하여 정제수를 넣어 100 mL로 한다.

4.2.3 무기성 탄소 표준원액 (1,000 mg C/L)

탄산 소듐 (sodium carbonate, Na_2CO_3 , 분자량 : 105.99)과 탄산수소 소듐 (sodium bicarbonate, $NaHCO_3$, 분자량 : 84.01)을 (285 ± 5) °C에서 1시간 건조한 후 데시케이터에서 방냉한 이후에 탄산 소듐 4.415 g을 정제수에 녹인 후 탄산수소 소듐 3.500 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 사용 시마다 조제한다.

4.2.4 무기성 탄소 표준용액 (100 mg C/L)

무기성 탄소 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

4.2.5 부유물질 정도관리용 표준원액 (1,000 mg C/L)

셀룰로오스 (cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$)(입자의 크기 20 μm ~ 100 μm) 2.25 g을 정제수에 녹여 정확히 1 L로 한다. 약 2주간 냉장 보관할 수 있으며, 사용시 충분히 교반하여 사용한다.

4.2.6 부유물질 정도관리용 표준용액 (100 mg C/L)

부유물질 정도관리용 표준원액 10 mL를 정확히 취하고, 정제수를 넣어 100 mL로 한다. 사용 시 조제한다.

5.0 시료채취 및 관리

ES 04130.1c 시료의 채취 및 보존 방법에 따른다.

6.0 정도보증/정도관리 (QA/QC)

6.1 방법검출한계 및 정량한계

6.1.1 비정화성 유기탄소 정량방법

6.1.1.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

[주 1] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석시 무기성 탄소가 잘 제거되는지를 확인하여야 한다.

6.1.1.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.1.2 가감 정량방법

6.1.2.1 방법검출한계 및 정량한계는 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 측정한다. 정제수에 정량한계 부근의 농도를 첨가한 시료 7개를 준비하여 각 시료를 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 표준편차를 구한다.

[주 2] 방법검출한계 및 정량한계의 측정시료에 무기성 탄소 표준용액 일정량을 첨가하여 분석 시 무기성 탄소가 잘 측정되는지를 확인하여야 한다.

6.1.2.2 표준편차에 3.14를 곱한 값을 방법검출한계로, 10을 곱한 값을 정량한계로 나타낸다. 측정한 방법검출한계는 표 1에서 제시한 정량한계 이하이어야 한다.

6.2 방법바탕시료의 측정

ES 04001b 정도보증/정도관리에 따라 시료군마다 1개의 방법바탕시료를 측정한다. 방법바탕시료는 정제수를 사용하여 7.0 분석절차와 동일하게 전처리.측정하며 측정값은 방법검출한계 이하 이어야 한다.

6.3 검정곡선의 작성 및 검증

6.3.1 검정곡선의 작성 및 검증은 정량범위 내의 3개 이상 농도에 대해 검정곡선을 작성하고, 얻어진 검정곡선의 결정계수 (R^2)가 0.98 이상 또는 감응계수 (RF)의 상대표준편차가 20 % 이내이어야 하며 결정계수나 상대표준편차가 허용범위를 벗어나면 재 작성하도록 한다.

6.3.2 검정곡선의 감응계수를 검증하기 위하여 각 시료군마다 1회의 검정곡선 검증을 실시하는 것이 바람직하다. 검증은 검정곡선의 중간 농도값을 갖는 표준용액의 농도를 측정한다. 측정된 농도값과 표준용액의 농도값 간의 차이가 25 % 이내에서 일치하여야 한다. 만약 이 범위를 넘는 경우, 검정곡선을 재 작성한다.

6.4 정확도 및 정밀도

6.4.1 정확도 및 정밀도의 측정은 ES 04001b 정도보증/정도관리에 따른다. 정제수에 정량한계의 1배 ~ 10배가 되도록 동일하게 표준물질을 첨가한 시료를 4개 이상 준비하여, 7.0 분석절차와 동일하게 측정하여 평균값과 표준편차를 구한다.

6.4.2 정확도는 첨가한 표준물질의 농도에 대한 측정 평균값의 상대백분율로서 나타내며 그 값이 80 % ~ 120 % 이내이어야 한다.

6.4.3 정밀도는 측정값의 % 상대표준편차 (RSD)로 계산하며 측정값이 20 % 이내이어야 한다.

6.5 내부정도관리 주기 및 목표

6.5.1 방법검출한계, 정량한계, 정밀도 및 정확도는 연 1회 이상 산정하는 것을 원칙으로 하며, 분석자의 교체, 분석 장비의 수리 및 이동 등의 주요 변동사항이 생길 경우에는 다시 실시한다. 단, 장비의 청소 및 측정 장비의 감도가 의심될 때에는 언제든지 측정하여 확인하여야 한다.

6.5.2 검정곡선 검증 및 방법바탕시료의 분석은 각 시료군마다 실시하며, 고농도의 시료 다음에는 방법바탕시료를 측정하여 오염여부를 점검한다.

6.5.3 각 정도관리 항목에 대한 정도관리 목표 값은 표 1과 같다.

[주 3] 부유물질을 함유한 시료의 측정 시에는 부유물질에 대한 정확도와 정밀도의 정도관리를 실시해야 한다. 부유물질 정도관리는 부록 10.2와 같이 하며, 분석 중에는 교반 등을 통하여 시료의 균질성을 유지해야 한다.

7.0 분석절차

7.1 시료를 검정곡선 범위 내에 들도록 원 시료를 적절히 희석한 후 분석한다. 부유물질을 함유한 시료의 경우 초음파 장치 등 균질화 장치를 이용하여 시료를 균질화 시킨 후 입경 100 μm 이하로 하여 분석하며, 자동시료주입기를 사용하는 경우 분석하는 동안 부유물질이 측정 중에 침전되지 않도록 연속적으로 교반을 해야 한다.

7.2 비정화성 유기탄소 (NPOC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 조절한 후 일정시간 정화 (purging)하여 무기성 탄소를 제거한 다음 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 총 유기탄소의 양을 구한다.

[주 4] 총 탄소 중 무기성 탄소 비율이 50 %를 초과하는 시료는 비정화성 유기탄소 정량방법으로 정량한다.

7.3 가감(TC - IC) 정량방법

시료 일부를 분취한 후 시료의 총 탄소 (TC)를 미리 작성한 검정곡선으로부터 구하고, 시료 일부를 따로 분취한 후 시료에 산 (acid)용액을 적당량 주입하여 pH 2 이하로 한 후, 정화과정에서 발생한 무기성 탄소를 미리 작성한 검정곡선을 이용하여 구하고, 이를 총 탄소에서 감하여 총 유기탄소를 구한다. 경우에 따라서 총 탄소와 무기성 탄소를 동시에 분석할 수 있다.

[주 5] 높은 농도 (수 mg/L 이상)의 휘발성 유기물질 (VOC)이 존재하는 시료는 가감정량방법으로 정량한다.

7.4 검정곡선의 작성

7.4.1 비정화성 유기탄소 (NPOC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 측정 후 검정곡선을 작성한다.

[주 6] 시료의 총 유기탄소 농도가 검정곡선 범위보다 높은 경우 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정 할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

7.4.2 가감 (TC-IC) 검정곡선

프탈산수소 포타슘 표준용액 (100 mg C/L) 0 mL ~ 20 mL, 무기성 탄소 표준용액 0 mL ~ 20 mL를 단계적으로 각각 취하여 100 mL 부피플라스크에 각각 넣고 정제수를 넣어 표선까지 채운다. 총 유기탄소 분석기기로 총 탄소와 무기성 탄소를 각각 측정하여 검정곡선을 작성한다.

[주 7] [주 6]과 같이 시료의 총탄소가 검정곡선 범위보다 높은 경우 프탈산수소 포타슘 표준용액과 무기성 탄소 표준용액을 150 mg/L까지 검정곡선을 확대 작성 후 측정할 수 있으며, 그 이상의 시료는 150 mg/L 이하로 희석하여 측정한다.

8.0 결과보고

8.1 비정화성 유기탄소 (NPOC)법으로 정량한 경우

$$\text{총 유기탄소 (TOC)} = \text{비정화성 유기탄소 (NPOC)} \quad (\text{식 1})$$

8.2 가감(TC-IC)법으로 정량한 경우

$$\text{총 유기탄소 (TOC)} = \text{총 탄소 (TC)} - \text{무기성 탄소 (IC)} \quad (\text{식 2})$$

9.0 참고자료

9.1 APHA, AWWA, WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th ed, Part 5310, "Total Organic Carbon(TOC)", (2005).

9.2 DIN EN 1484(DIN Method), "Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon(TOC) and dissolved organic carbon(DOC)", (1997).

9.3 US EPA Method 415.3, Revision 1.2, "Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254nm in Source Water and Drinking Water", EPA, (2009).

9.4 KS I ISO 8245, "수질-용존 유기탄소(DOC) 및 총 유기탄소(TOC) 측정지침", 기술표준원, (2010).

9.5 KS I 3206, "공업용수의 시험방법", 기술표준원, (2008).

9.6 KS I 3217, "공장 폐수 시험방법", 기술표준원, (2008).

4.2. 생태독성 원인물질 및 저감방안

4.2.1. 생태독성 원인물질

- 수생생물에 대한 오염물질의 생태독성은 수온, pH, DO, 전기전도도 뿐만 아니라 유기화합물, 중금속, 염분, 경도 등 다양한 물질에 의해 생태독성이 발현될 수 있다. 생태독성 발현 원인으로는 단일물질이 생태독성 발현에 큰 기여를 할 수도 있지만 대부분의 경우 다양한 물질이 존재함으로써 생겨나는 복합적인 원인으로 인한 생태독성이다.
- “금속가공제품제조시설”은 공통으로 발생하는 오염물질로 중금속을 주요 원인으로 추정할 수 있으나 생산공정에서 사용하는 부수적인 원료 또는 첨가제로 인해 유기화합물, 잔류염소, 높은 알칼리도, 낮거나 높은 pH 등이 복합적으로 작용하여 생태독성을 유발하고 있다.

- (유기물질)

- 유기물질은 현재 방류수 수질기준 및 배출허용기준에서 COD, BOD, TOC(2022년부터), SS를 지표로 법적 기준을 설정하여 관리하고 있다. 법적 수질기준을 준수한다 할지라도 미지의 유기화합물로 인한 생태독성에 영향을 최소화하기 위하여 다수의 사업장에서 생물학적 공정 또는 흡착 및 여과 공정을 이용하여 잔류 유기화합물을 관리하고 있다.

- (금속물질)³⁾

- 금속물질은 물에 용해될 경우 pH나 공존하는 이온에 따라 수중에서의 형태가 다르고, 이에 따라 작용 양식이나 독성의 강도도 다르며 혼합된 금속의 종류나 비율에 영향을 받는다.

3) <일부 내용 발췌> 화학물질과 생태독성, 若林 明子, 2007

- 금속물질별 EC₅₀값은 배경 시료에 따라 무수히 많은 값이 존재하며, 개별 금속에 대한 최소 농도가 지켜진다 하더라도 다른 금속이 동시에 존재하는 경우에는 복합독성을 나타내기도 한다.
- 혼합한 금속수가 많아질수록 복합독성은 커지기도 하며 카드뮴, 수은, 아연 이온 등 단독 물질로는 거의 영향을 나타내지 않는 농도이나 2개의 성분을 혼합한 용액에서는 급성독성뿐만 아니라 만성독성에서 상가작용을 나타낼 수 있다.
- 뿐만 아니라 금속물질은 다른 유기화합물과 함께 또 다른 기작의 독성을 나타내기도 하므로 발생한 금속물질의 적절한 처리가 생태독성 관리에서 가장 중요한 관리 인자 중 하나이다.

- (염소 소독제)

<소독력의 차이>



- 일반적으로 오존이 가장 강력한 소독제로 알려져 있으나 설치 및 운영 비용이 고가여서 사용이 편리하고 저렴한 염소 소독제를 사용하는 사업장이 많다.
- 그러나 염소 소독제는 투여량에 따라 생태독성이 크게 발현하기 때문에 반드시 잔류염소의 농도가 방류수에서 일반적으로 0.05mg/L를 넘지 않아야 생태독성에 영향을 최소화할 수 있다.
- 잔류염소 농도 제어가 어려울 경우 염소소독 이외의 소독 시설(자외선, 오존 등)을 설치하여 운영하도록 한다.

- (암모니아)

- 수중에 존재하는 무기질소는 자유암모니아(NH_3)와 암모늄이온($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 등이며 자유 암모니아가 수중 유기체에 상대적으로 더 독성이 크다. 자유 암모니아는 기체 상태 화합물로 존재하며 암모늄이온은 수중에 이온으로 용해된 형태로 존재한다.

자유암모니아(NH_3) 농도가 수중에 높게 존재하게 되면 생물 체내에 암모니아를 축적하여 독성을 나타내게 된다.

<수중의 pH 증가에 따른 자유암모니아>

- $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$
- 유리형 NH_3 가 0.2mg/L 이상이 될 경우 생물에 치명적
- 암모니아 독성은 보통 pH 8 이하와 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 농도가 1mg/L 이하인 경우에는 문제되지 않음

- (염)

- 염의 EC_{50} 값은 약 6.67‰로 이상 유입되어 처리되지 못하고 방류될 시에 생태독성에 큰 영향을 끼치므로 반드시 발생폐수에서의 염 농도 제어가 필수적이다.

4.2.2. 생태독성 원인별 저감방안 도출

- 생태독성 발현 시 원인물질을 추정하고 추정물질의 제거를 목표로 처리 시설 운영가이드를 마련하기 위한 실험을 수행하고 결과를 토대로 처리 시설에 적용하여 개선 과정을 거치면서 최적의 운영관리방안을 마련할 수 있다.
- **(응집제의 종류)⁴⁾** 일반적으로 응집제는 황산알루미늄, 황산제1철, 황산제2철, 염화제2철, 염화알루미늄, 알루미늄산나트륨 등 다양하게 존재한다. 가장 널리 사용되고 있는 응집제로는 알루미늄염이나 철염이며, 폐수의 특성을 고려하여 응집보조제를 함께 사용하면 응집효과가 증대된다. 이 응집제는 각각의 응집제별 특성에 따라 최적의 pH 범위와 알칼리도 등의 조건이 상이하야 현장 투입 전에 응집제별 주입량 산정과 최적의 응집 조건 설정을 위해 자-테스트⁵⁾를 수행한다.

<표 4-1> 폐수처리에 사용되는 주요 응집제

응집제	화학식	분자량(g)	밀도(kg/m ³)	
			건조상	액상
황산알루미늄	Al ₂ (SO ₄)·18H ₂ O	666.7	961~1201	1121~1281(49%)
	Al ₂ (SO ₄)·14H ₂ O	594.3	961~1201	1281~1362(49%)
염화제2철	FeCl ₃	162.1	-	1346~1490
황산제2철	Fe ₂ (SO ₄) ₃	400	-	-
	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·3H ₂ O	454	-	1121~1153
황산제1철	FeSO ₄ ·7H ₂ O	278	993~1057	-
소석회	Ca(OH) ₂	CaO로 56	561~801	-
폴리염화알루미늄	Al ₂ (OH) ₃ Cl ₃	238.4	-	1190 이상

※ (출처) 공공폐수처리시설 설계지침, “응집제의 종류” (환경부, 2017. 5. 17.) 등

4) <내용 발췌> 공공폐수처리시설설계지침(환경부, 2017. 5. 17.)

5) 원수의 수질 및 수온에 최적인 응집제, 응집보조제의 종류와 첨가량 및 pH 값 등을 정할 때 수행하는 응집 시험으로 몇 개의 비커(Jar)에 일정량의 시험수를 넣고 교반, 정지 분리 등을 실행하여 침강 상태를 관찰하는 시험(환경공학용어사전, 성안당, 1996.4.)

<표 4-2> 응집에 영향을 미치는 인자

인자	내 용
수온	·수온이 높으면 반응속도 증가 및 물의 점도저하로 응집제의 화학 반응이 촉진되고, 낮으면 플록형성에 소요되는 시간이 길어질 뿐만 아니라 응집제의 사용량도 많아진다.
pH	·응집제의 종류에 따라 최적의 pH 조건을 맞추어 주어야 한다.
알칼리도	·폐수 중의 알칼리도가 많으면 응집제를 완전히 가수분해시키고, 플록을 형성하는데 효과적이며, pH 변화와 관련한다.
용존물질의 성분	·수중에 응집반응을 방해하는 용존물질이 다량 존재하는지의 여부를 검토하여야 한다.
교반조건	·응집제 및 응집보조제의 적절한 반응을 위하여 교반조건을 조절하여야 한다.

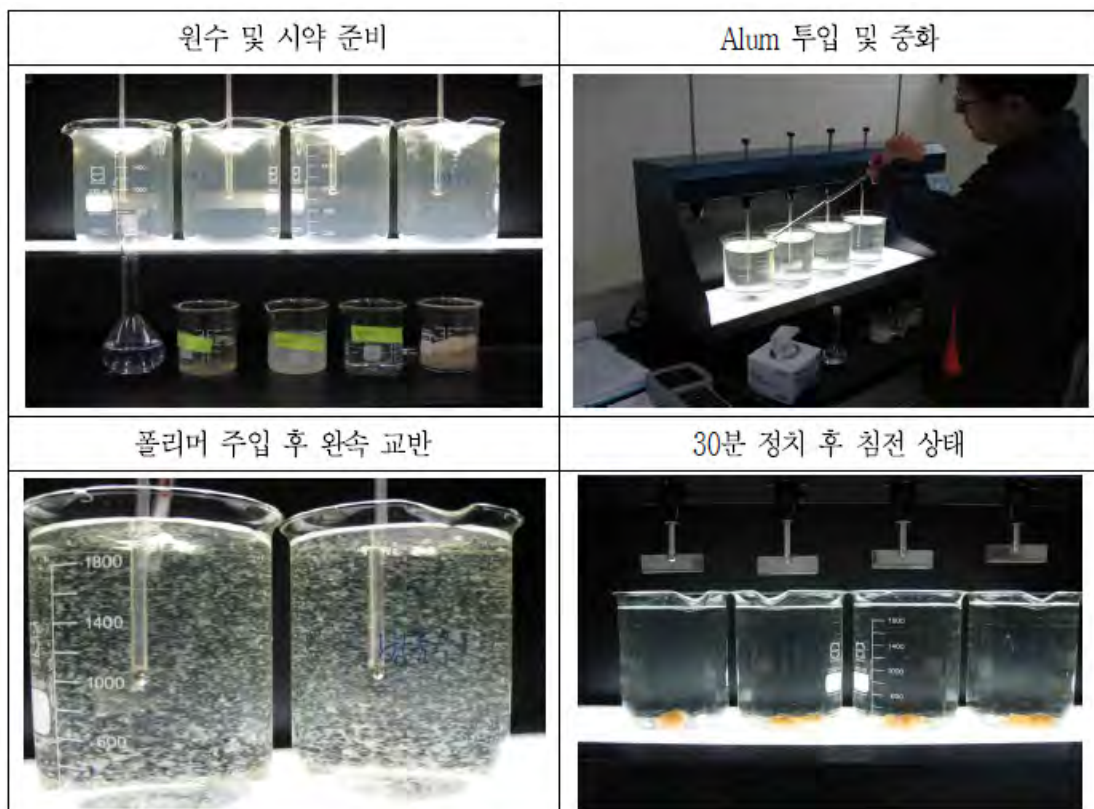
※ (출처) 공공폐수처리시설 설계지침, “응집시설” (환경부, 2017. 5. 17.)

- (응집침전실험)⁶⁾ 자-테스트를 통해 처리시설의 응집제 적정 투입량을 조사하여 배출허용기준의 만족 여부를 파악하고, 현장의 최적 응집제 투입률을 확인할 수 있다. 응집제 투입률은 자-테스트를 통하여 결정할 수 있지만 원수 수질 변화에 대한 대응성이 낮으므로 Zeta 전위계, SCD(Streaming Current Detector, 흐름 전위 측정) 등을 이용하여 최적의 응집제 투입량을 결정할 수 있다.

6) <내용 발췌> 폐수배출시설용 생태독성저감 가이드북, 환경부, 한국환경공단, 2011.12.

<표 4-3> Jar Test 절차7)

절 차	내 용
① 대상시료	· 대상 시료를 2L Jar에 표선에 맞추어 분취 · 원수의 수온, 탁도, 알칼리도, pH 등을 측정하고 사용할 응집제 준비
② 급속교반	· 예상되는 적정 응집제 소요량이 중간지점에 위치하도록 응집제량을 단계적으로 증가시켜 주입 후 150 ~ 180RPM으로 급속교반 실시
③ 완속교반	· pH 조정제(가성소다, 황산 등)를 주입하여 중성(약 pH 7)에 맞춤 · 고분자응집제를 적정량 주입 · 응집플록의 상태를 확인 후 교반 중지
④침 전	· 약 30분 이상 침전 · 플록의 침전상태를 관찰하고 상등수를 경사법으로 채수
⑤ 시험분석	· 상등수는 생태독성 및 이화학 항목의 분석 의뢰
⑥ 결과도출	· 측정분석 값을 토대로 최적의 응집제 주입량 산정



<그림 4-1> 응집침전실험(Jar-Test) 사진

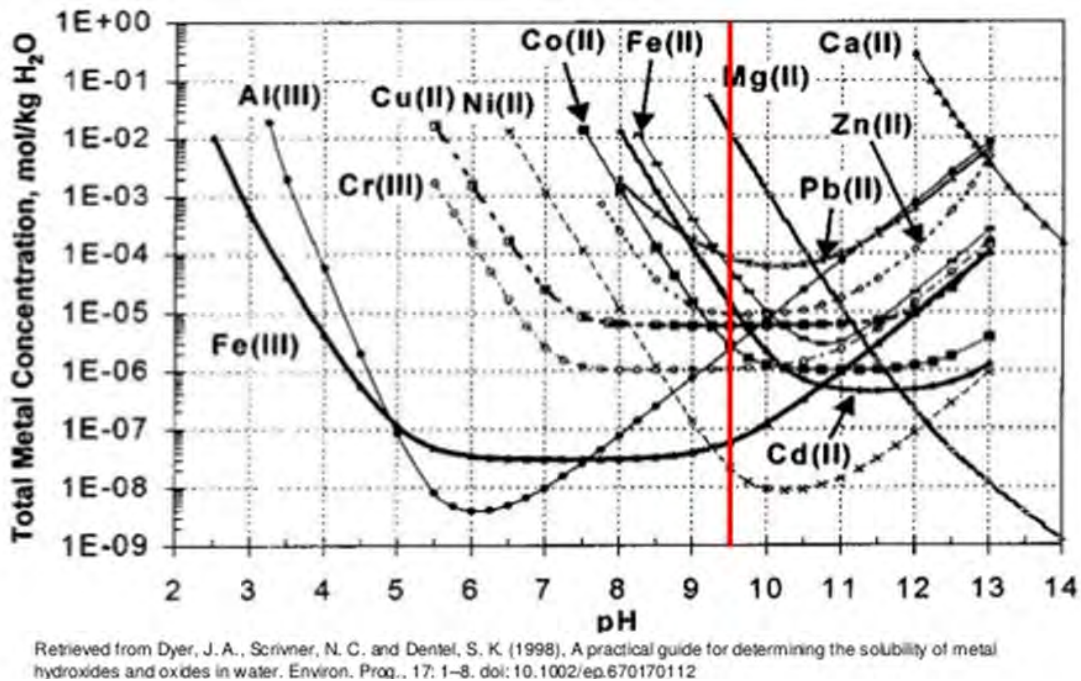
7) 상수도 유지관리매뉴얼(한국상하수도협회, 2007) 절차 준용

- (금속물질의 응집침전)⁸⁾

금속물질이 함유된 폐수로부터 금속물질의 독성을 제거할 수 있는 방법은 화학적 침전, 탄소흡착, 이온교환과 역삼투를 통하여 금속물질을 제거하는 것이다. 이들 기술 중에서 화학적 침전은 대부분 금속에 적용되어 제거되는 대표적인 폐수처리공법 중 하나이다.

각각의 중금속은 <그림 4-2>, <그림 4-3>과 같이 pH에 따라 용해도가 변화하고 용해도가 최저가 되는 pH에 따라 처리하고자 하는 금속물질을 수산화침전 또는 황화물침전 등으로 제거할 수 있다.

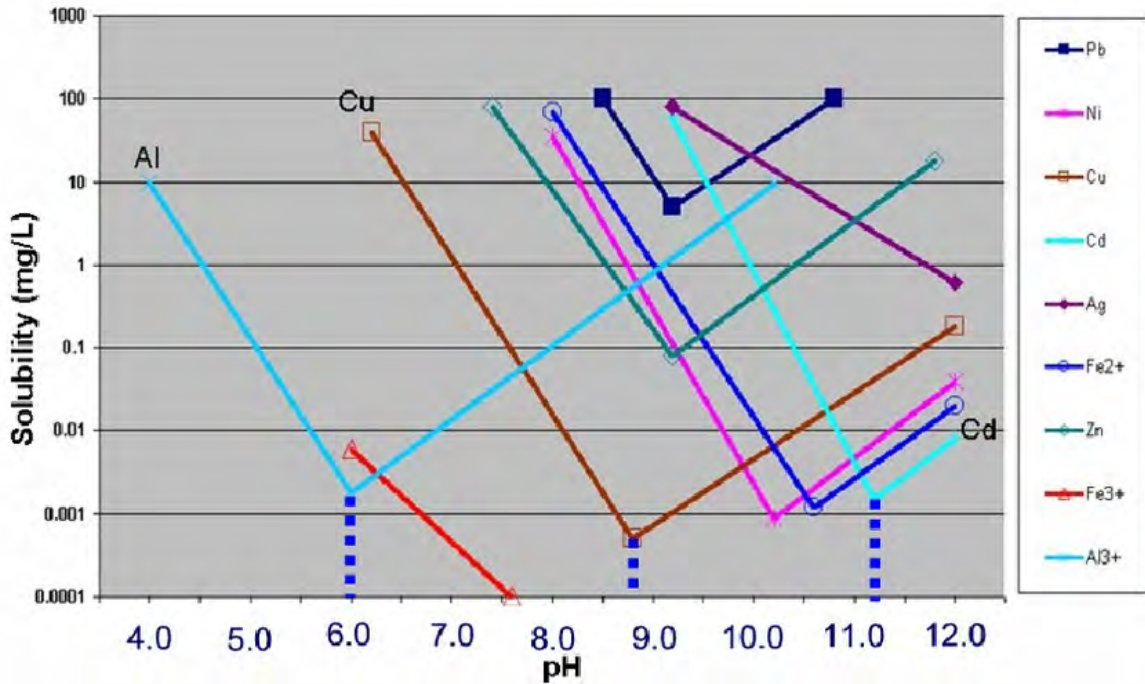
대부분 금속은 수산화물이나 황화물로 침전되며 최소 용해도 pH로 조정하기 위하여 석회 또는 가성소다를 투입함으로써 금속수산화물로 대부분 침전된다.



<그림 4-2> 중금속별 용해도 그래프-1

(출처) Retrieved from Dyer, J.A., Scrivner, N. C. and Dentel, S. K., 1998.

8) <내용 발췌> Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4/e By Metcalf & Eddy, 2004.

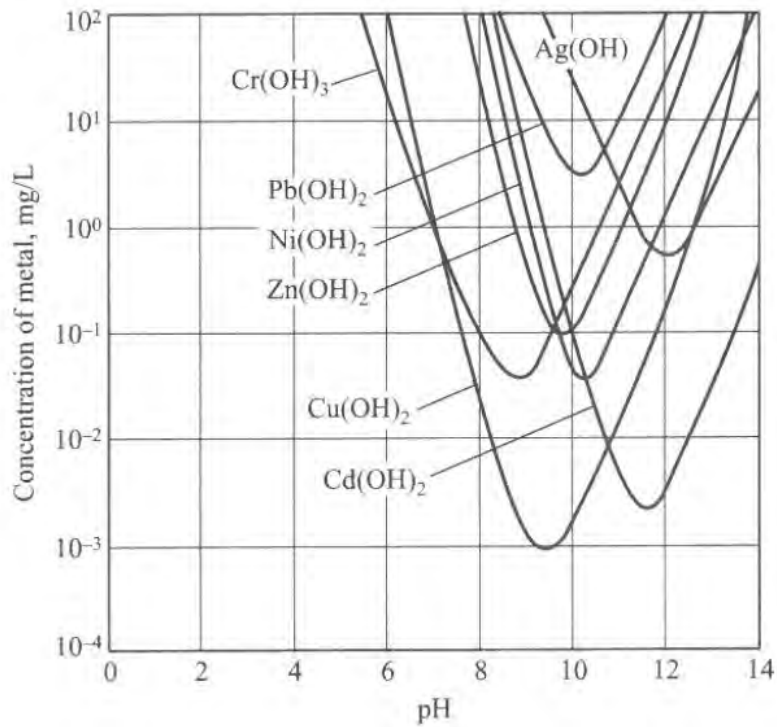


<그림 4-3> 중금속별 용해도 그래프-2

(출처) USGS(U.S Geological Survery) Database

최소 용해도 pH 값은 수산화 침전물로서 <그림 4-4>와 같이 금속에 따라 달라진다. 그러나 최소 용해도의 위치는 폐수에 존재하는 혼합 오염물질에 따라 달라지며 폐수처리 후 실질적으로 잔류하는 금속물질의 최종 농도는 온도뿐만 아니라 하수에 있는 유기물질에 따라 달라질 수 있다.

- (최적의 응집제 주입량 산정 실험 - Jar Test) 폐수 내에 존재하는 금속물질 외의 다양한 오염물질에 의한 변수를 고려하기 위하여 실제 사업장에서는 자-테스트를 통하여 응집제 주입량과 운영방법(pH 범위, 교반속도, 침전시간 등)을 파악하여 현장에 적용해야 한다.



<그림 4-4> 금속수산화물로 침전시키기 위한 pH 함수로서 잔류 용해성 금속 농도⁹⁾
 (출처) Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4/e By Metcalf & Eddy, 2004.

- (금속물질 처리를 위한 자-테스트) 폐수의 성상이 고농도의 중금속을 함유한 산성 폐수라면 처리하고자 하는 금속물질의 최저 pH 용해도를 기준으로 pH를 단계적으로 조절하여 플록의 크기, 상등수의 상태, 침전성, 잔류 금속물질 및 생태독성 분석으로 최적의 pH 범위를 정한다.

※ (예시) 고농도의 구리 함유 산성 폐수(pH 4 이하)의 수산화 침전 제거

- 1) 2L의 Jar 6개에 원 폐수(pH 4 이하, 구리 함유)를 분취하여 교반
- 2) Cu(OH)_2 의 용해도가 최저가 되는 이론적 pH 범위인 pH 8~10 구간을 나누어 교반 중인 Jar에 가성소다(NaOH) 또는 석회를 투입하여 pH를 단계적으로 조정(pH 8, 8.5, 9, 9.5, 10, 10.5)
- 3) 형성된 플록을 30분 이상 침전시킨 뒤 상등수를 채수하여 생태독성 및 이화학분석을 의뢰

9) 다양한 금속 수산화물의 용해도 및 평형상수의 넓은 변화로 인하여 이 그림은 단지 참고용으로만 사용이 가능함 (Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4/e By Metcalf & Eddy, 2004.)

※ 분석 결과 금속물질 및 수질오염항목의 법적기준을 준수할 경우 pH를 중성으로 조정하여 마무리할 수 있음

※ 그러나 몇몇의 폐수처리시설에서는 금속물질 뿐만 아니라 용존성 및 부유성 고형물질 입자의 제거와 총인 처리를 위하여 pH 조정, 응집제 투입, 응집보조제 투입 등의 순서로 운영함

4) 상등수의 Cu 농도가 최저가 되는 실험군의 pH를 설정한 뒤 상등수를 분취하여 위와 같은 방법으로 약품(황산알루미늄, 철염, PAC, 폴리머 등)의 주입량 산정 실험을 실시한다.

- (활성탄 흡착)¹⁰⁾ 일반적으로 활성탄 흡착은 난분해성 유기물질뿐만 아니라 질소, 아황산염(Sulfide), 그리고 중금속과 같은 잔류 무기화합물의 제거에 사용된다. 활성탄 흡착에 제거될 수 있는 전형적인 화합물들은 아래 표와 같다.

<표 4-4> 흡착 처리공정에서 쉽게 흡착되는 유기물질과 잘 흡착되지 않는 유기물질*

쉽게 흡착되는 유기물	방향족 용매	벤젠, 톨루엔, 니트로벤젠
	염소화 방향족화합물	PCBs, 클로로페놀
	다핵성의 방향족화합물	Acenaphthene, 벤조피렌
	살충제 및 제초제	DDT, 알드린, 클로르덴, 아트라진
	염소화 비방향족 화합물	Carbon tetrachloride, 클로로 알킬 에테르, 트리클로로에텐, 브로모포름
	높은 분자량의 탄화수소류	염료, 휘발유, 아민, 휴믹
잘 흡착되지 않는 유기물	낮은 분자량의 케톤, 산, 알데히드, 당과 전분, 아주 높은 분자량 또는 콜로이드성 유기물, 낮은 분자량의 지방성 화합물	

* From Froelich (1978)

활성탄은 중금속 이온, 잔류염소, 난분해성 유기물질 등을 제거하여 폐수처리시설 내에서 주로 최종 방류조 전단에 설치하여 미처리된 오염물질을 최종 처리하기 위한 여재로 활용되고 있다.

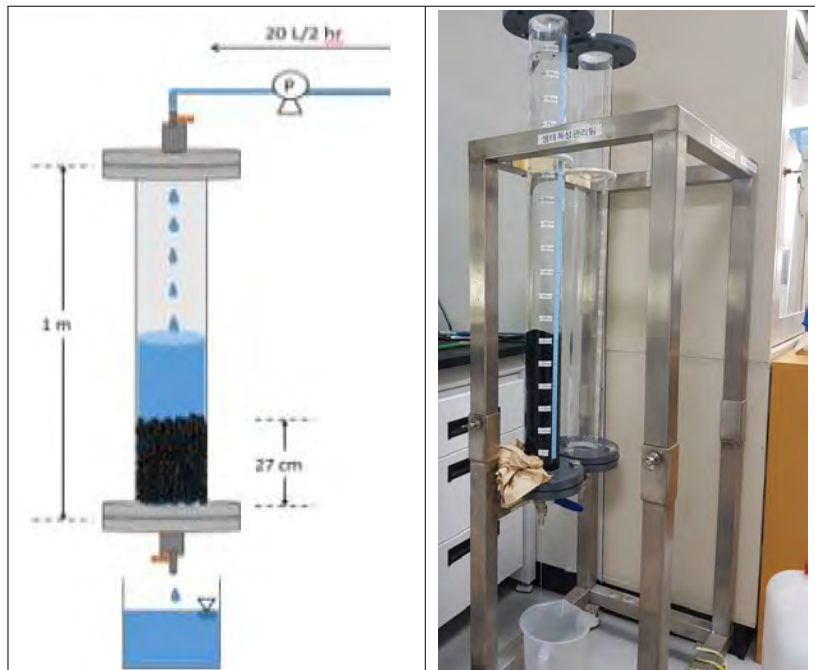
10) <내용 발췌> Wastewater Engineering Treatment and Reuse, 4/e By Metcalf & Eddy, 2004.

- (소규모 칼럼 실험) 입상 활성탄의 처리효율을 확인하기 위하여 소규모의 투명 칼럼에 활성탄을 충전하고 펌프 가압식 또는 자연 유하 방식으로 처리대상 시료를 여과하여 생태독성 제거효율을 확인할 수 있다.

- (활성탄 칼럼 실험 예시)

※ (예시) 활성탄(입상 활성탄 0.1mm 이상, 8×30 mesh), 칼럼(총길이 1.2m, 내부직경 Ø65mm의 칼럼을 사용

- 1) 활성탄 여재를 칼럼에 27cm 채우고 실험 원수를 <표 4-4>의 조건으로 통과시킨 후 여과된 시료를 무균 채수병에 채수
- 2) 채수된 시료를 생태독성 및 이화학 분석 의뢰

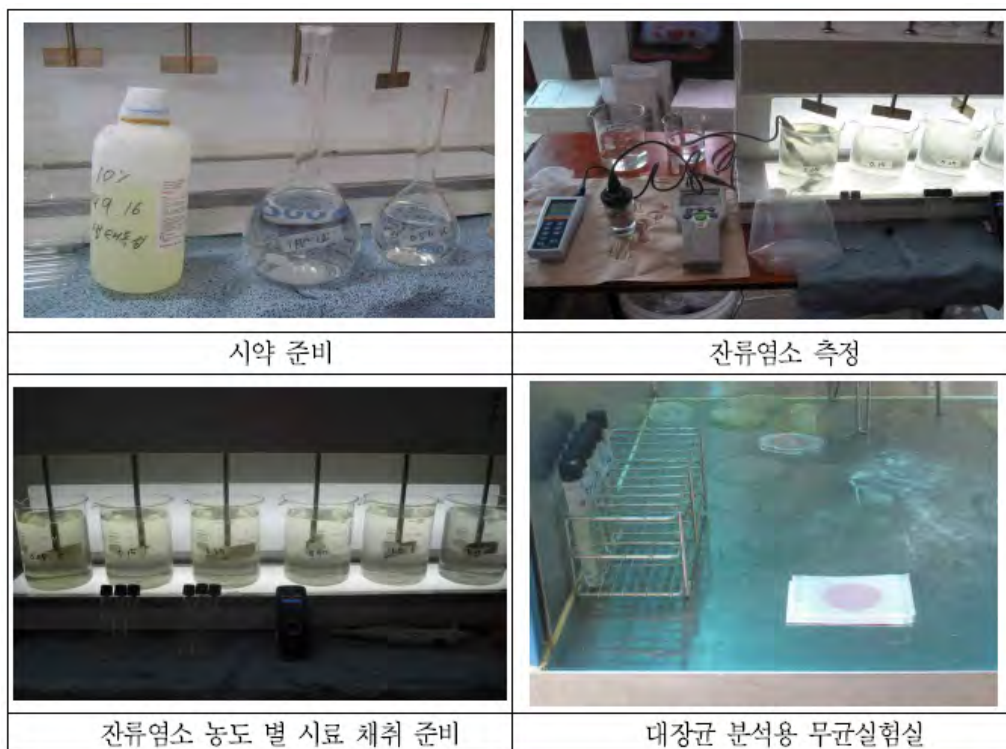


<그림 4-5> 활성탄실험 모식도 및 실제 칼럼 사진

<표4-5> 활성탄 칼럼 통과실험 설계조건

변 수	조 건
처리용량(Q)	3 L
운전시간	20 min
EBCT(공상탑 접촉시간)	6 min
활성탄 높이(H)	0.27 m
선속도 (여과속도, LV)	3m/hr (5cm/min)

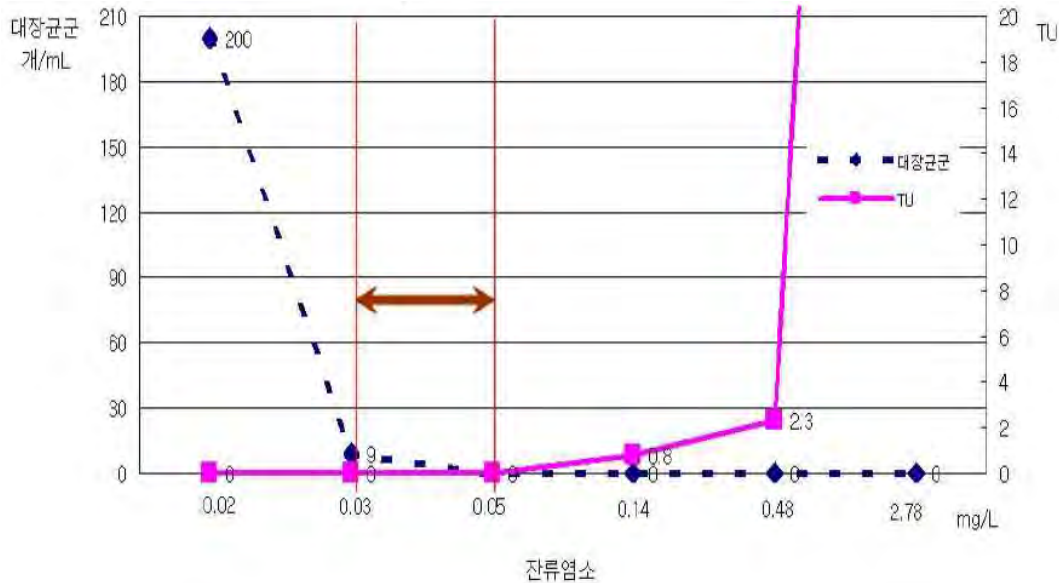
- (염소소독제의 주입량 결정) 산화제를 이용한 방류수의 소독은 총대장균 군수의 배출허용기준 준수를 위하여 고체 염소 등과 같은 산화제를 방류조에 투입하여 관리하기도 한다. 고체 염소 또는 액체 염소를 사용할 경우에 반드시 생태독성에 독성을 일으키지 않으면서 총대장균군의 배출허용기준을 준수할 수 있는 개선방안을 마련하여 적용하도록 한다.



<그림 4-6> 염소소독제 최적주입량 산정 실험 사진

(출처) 폐수배출시설용 생태독성저감 가이드북, 환경부, 한국환경공단, 2011.12.

- (생태독성 발현 잔류염소 농도 범위)¹¹⁾ 염소 주입농도를 0.05, 0.15, 0.25, 0.50, 1.0, 3.0mg/L로 하여 접촉시간을 5분으로 한 뒤 생태독성이 발현되는 범위를 측정한 결과, 염소 주입농도는 0.35~0.5mg/L, 잔류염소 농도는 0.05~0.1mg/L 이하 범위에서 대장균군이 전부 사멸되고 생태독성이 발현되지 않은 것으로 조사되었다.



<그림 4-7> 잔류염소 및 대장균과 TU 상관관계

(출처) 폐수배출시설용 생태독성저감 가이드북, 환경부, 한국환경공단, 2011.12.

- (잔류염소의 제거) pH 증가, 포기, 산화제 투입
 - 잔류염소는 pH가 산성일수록 농도가 증가하고 pH가 알칼리성일 경우 잔류염소의 농도가 급격하게 낮아진다.
 - 포기시간에 따라 잔류염소 농도가 낮아지기도 하며 배출수에 염소농도 1.0mg/L를 주입하여 포기시간 변화에 따른 잔류염소 농도를 측정한 결과, 주입 직후 0.48mg/L에서 포기 30분 후에는 0.09mg/L로, 포기 60분 후에는 0.03mg/L로 측정되었고 밀봉한 뒤 24시간 후에 측정한 잔류염소 농도는 0.02mg/L로 거의 소멸되었다.

11) <내용 발췌> 폐수배출시설 용 생태독성저감 가이드북(환경부, 한국환경공단, 2011.12.)

- 소독부산물 외에 배출공정에서 사용하는 약품으로 인해 발생하는 고농도의 잔류염소를 환원제(티오황산나트륨)를 투입하여 저감하는 방법도 있으나 티오황산나트륨 자체의 생태독성 및 부산물로 인한 생태독성을 고려하여 적절한 투입량을 산정하여 적용하도록 한다.

- (염의 제어) 유입폐수의 염 농도 제어

- 폐수배출공정상 발생하는 고농도의 염은 특수한 염 제거 시설(ex. 이온교환수지)이 설치되지 않은 경우 응집침전공법이나 활성탄 여과 공정으로는 처리하기 어려우므로 유입수의 염 농도를 모니터링하고 고농도의 염 폐수를 소량씩 폐수처리시설로 이송하는 등의 염 농도 제어를 통한 생태독성 관리가 필요하다.

4.3. 난분해성 물질의 저감방안¹²⁾

- 일반적 수처리는 물리적 처리(스크리닝, 침사, 응결, 침강분리, 부상분리, 흡착 등), 화학적 처리(중화, 폭기, 산화, 환원, 이온교환 등), 생물학적 처리(살수여상법, 활성슬러지법, 혐기성 소화법, 호기성 소화법 등)로 구분할 수 있는데, 이 시설만으로 난분해성 유기물처리가 어려우므로 가능한 대안은 물리화학적인 처리방법으로 활성탄 흡착, 펜톤산화법(H₂O₂), 오존처리(O₃), 광촉매 및 UV radiation 등이 있고 생물학적 처리 방법으로는 미생물 균주를 이용한 생물학적 처리, 2단 포기 방식, 회분식 활성오니법, 혐기성 여상 등이 있다.

<표 4-6> 처리된 하·폐수 유출수 내 입자 및 용존 잔류성분 제거를 위한 단위공정 적용

잔류물질	단위공정											
	심층여과	표면여과	정밀및미소한외여과	여삼투	전기투석	흡착	탈기	이온교환	증류	화학침전	화산산화	고도산화
유기 부유 및 콜로이드 입자 물질												
부유물질	●	●	●	●		●		●	●	●		
콜로이드 물질	●	●	●	●		●		●	●	●		
용존유기물												
총 유기탄소(TOC)				●	●	●		●	●	●	●	●
난분해성 유기물				●	●	●		●		●	●	
휘발성 유기화합물				●	●	●	●	●		●	●	●
용존무기물												
암모니아				●	●			●	●			
질산이온				●	●			●	●			
인				●*	●	●		●	●	●		
총 용존고형물				●	●			●	●			
생물학적 물질												
세균			●	●	●			●				
원생동물		cyst와	●	●	●	●		●	●	●		
oocyst				●	●	●	●	●	●			
바이러스					●	●		●		●	●	

* 인은 2단 여과 공정으로 제거

12) 난분해성 폐수처리 시스템(DICER, 2004) 재구성

<표 4-7> 다양한 고도산화공정의 장·단점

고도산화공정	장점	단점
H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> - H₂O₂는 안정적이므로 사용 전 일시적으로 현장 보관 가능 	<ul style="list-style-type: none"> - 과산화수소는 UV흡광이 매우 낮음. 그래서 물 자체가 빛을 잘 흡광하면 조사된 UV는 주로 물에 의해 낭비될 수 있음. - 조사선 조사를 위한 반응기 필요 - 잔류 H₂O₂ 제거 필요 - 램프 부착성 오염 가능성 있음
H ₂ O ₂ /O ₃	<ul style="list-style-type: none"> - 자외선 투과도가 낮은 물 처리 가능 - 자외선 조사를 위해 반응기 불필요 	<ul style="list-style-type: none"> - 오존 생성은 고가, 비효율적인 공정일 수 있음 - 외기로 배출되기 전 오존처리 필요 - 적정 O₃/H₂O₂ 주입 비율이 필요 - 낮은 pH는 처리 시 공정에 치명적임 - 휘발성 유기물이 오존 접촉조로부터 탈기될 수 있어 VOCs 처리가 요구됨
O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> - O₃/H₂O₂의 정밀한 주입 불필요 - 잔류산화제 신속히 분해, 오존 반감기 7분 - 오존은 과산화수소보다 자외선 빛을 잘 흡수(파장 254nm에서 200배 이상임) 	<ul style="list-style-type: none"> - O₃와 UV는 H₂O₂를 생성 후 UV 조사로 HO를 형성, 이 공정은 H₂O₂ 생성이 비효율적 - 자외선 조사를 위해 반응기 필요 - 배출되는 오존처리 필요 - 램프 보호관의 오염 가능성 있음 - 휘발성 유기물은 공정에서 탈기되어 VOCs 처리 요구됨
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> - 산업폐수 처리에 적용 - 과산화수소는 오존 물질 이동을 향상 	<ul style="list-style-type: none"> - 자외선 조사를 위한 반응기 필요 - 외부로 배출되는 오존 기체의 제거 필요 - 자외선램프 보호관의 표면 오염 발생 - 휘발성 화합물이 공정에서 탈기되어 VOCs 처리 필요
펜톤반응 (Fe/H ₂ O ₂ , photo-Fenton or Fe/O ₃)	<ul style="list-style-type: none"> - 산업폐수 처리에 적용 - 산화력이 높음 	<ul style="list-style-type: none"> - 낮은 pH 필요 - 처리 후 유출수가 펜톤반응을 유도할 수 있는 과량의 철성분을 포함 - 철염 투입으로 인한 슬러지 발생량 증가
TiO ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> - O₃, H₂O₂ 등의 주입 불필요 - TiO₂ 코팅 반응체를 이용할 경우 운영관리 용이함 	<ul style="list-style-type: none"> - 촉매 열화 발생 - 슬러리 상태로 사용 시 TiO₂ 회수 필요 - 자외선램프 보호관의 표면 오염 발생 - 자외선에 의해 활성화되어 빛 투과가 잘 되어야 함
O ₃ (pH 8~10)	<ul style="list-style-type: none"> - 자외선이나 과산화수소가 불필요 	<ul style="list-style-type: none"> - 외부로 배출되는 오존 기체의 제거 필요 - pH 조정이 쉽지 않아 실용적이지 않음 - 상업적 적용 사례 없음 - 오염물의 분해가 효과적이지 못함

주) Crittenden et al. Water Treatment : principles and Design, 3rd ed., John Wiley & Sons Inc.,(2012)

4.4. 용어 정의

1. 유영저해(immobilization)

- 시험용기를 조용히 움직여 준 후, 약 15초 후에 관찰하여 물벼룩의 일부 기관(촉각, 후복부 등)은 움직이나 유영하지 않는 것을 말한다.

2. 반수영향농도(EC₅₀, effect Concentraion of 50%)

- 일정 시험기간 동안 시험생물의 50%가 유영저해를 일으키는 시료 농도 (시험수 중 시료의 함유율 %)이다.

3. 생태독성값(TU, toxic unit)

- 단위시험 기간 시험생물의 50%가 유영저해를 일으키는 농도(시험수 중 시료 함유율(%))인 EC₅₀을 100/EC₅₀으로 환산한 값을 말한다.

4. 경도(Hardness)

- 물속에 용해되어 있는 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , 등 2가 양이온 금속 등을 이에 대응하는 $CaCO_3$ 로 환산표시한 값으로 물의 세기를 말한다.

5. 알칼리도(Alkalinity)

- 물속에 용해되어있는 중탄산염[HCO_3^-], 탄산염[CO_3^-], 수산화물[OH^-]의 형태로 함유되어 있는 알카리분(Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+)을 이에 대응하는 $CaCO_3$ 으로 환산표시(mg/L as $CaCO_3$)한 값으로 “산을 중화시키는 능력의 척도” 를 말한다.

$$\text{※ Alkalinity} = [CO_3^-] + [HCO_3^-] + [OH^-]$$

6. 총용존고형물(Total Dissolved Solid, TDS)

- 용존고형물은 순수한 물 이외 물속에 포함되어 있는 용해성 물질로 미네랄, 염분, 금속, 양이온, 음이온을 말하며 일반적으로 TDS 농도는 물속의 양이온과 음이온의 총합계를 말한다.

7. 산화환원전위(Oxidation-Reduction Potential, ORP)

- 어떤 물질이 전자를 잃고 산화되거나 또는 전자를 받고 환원되려는 경향의 강도를 나타낸 것을 말한다.

8. 염(Salinity)

- 염류는 해수에 녹아있는 여러 가지 성분(여러가지 무기물들)으로 염분의 단위는 천분율인 %로 바닷물 1,000g에 들어있는 염류의 양을 g수로 나타낸 것이다.

9. 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)

- 물속 유기오염물질이 가진 탄소의 총량으로 수질오염 정도를 나타내는 주요 지표다. COD(화학적 산소요구량)나 BOD(생화학적 산소요구량) 값과 상관관계가 있어 처리장의 효율적 계측 운영이 가능하다. BOD나 COD 보다 빠르고 확실한 유기물 측정 방법으로, 입자성 유기탄소, 용존 유기탄소, 휘발성 유기탄소를 모두 포함한다.

10. 용존성 유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)

- 물속에 용해되어 있는 유기성탄소로 DOC로 표시한다. 물속에 함유되어 있는 유기물질의 농도로서 물속에 포함된 전체 탄소량을 의미하는 총유기탄소 중 공극 0.45 μm 의 막여과지를 통과하는 유기탄소를 말한다.

11. 생화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand, BOD)

- 수질오염 정도를 나타내는 주요 지표로서, 측정원리는 호기성 미생물이 물속의 유기물을 분해할 때 소요되는 용존산소량(DO)의 양을 통해 물의 오염도를 간접적으로 파악하는 것이다. BOD가 높을수록 물의 오염도가 높다. 1L의 물속에 1mg(1,000분의 1g)의 산소가 필요할 때를 1ppm이라고 한다.

12. 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)

- 하천 오염상태를 나타내는 지표로 생화학적 산소요구량(BOD)과 함께 가장 많이 쓰인다. 유기물이나 아질산염, 황화물 등의 물질은 산화제를 넣어 주면 산화반응이 일어나면서 분해되는데, 이때 사용된 산화제의 양에 따른 산소량을 표시한다. 오염된 물일수록 유기물이 많기 때문에 산화에 필요한 산화제의 양이 늘어나고, 따라서 COD값도 커지게 된다. 산화제로는 과망간산칼리나 중크롬산칼리가 사용된다. 단시간에 검사가 가능하므로 오염의 개략치를 추정하는 데 주로 쓰인다.

13. 총질소(Total Nitrogen, T-N)

- 물속에 포함된 질소화합물(유기성 질소, 암모니아성 질소, 아질산성 및 질산성 질소 등)의 총량을 말한다. 총질소(T-N)는 자연계의 질소순환과정에서 자연수에 포함되어 있으나, 생활하수, 공장폐수, 축산폐수 등과 같은 인위적인 유입에 따라 증가한다. 총인(T-P)과 함께 호수나 연안의 부영양화를 나타내는 지표로도 사용된다.

14. 아질산염질소(Nitrite Nitrogen, NO₂-N)

- 주로 대·소변, 하수 등의 혼입에 의한 암모니아성 질소의 산화 과정에 생성되는 무기성 질소로, 수질 오탁을 표시하는 지표의 하나로 이용된다. 아질산염, 아질산이온(NO₂⁻) 등으로 표시하는데 그 양은 질소량으로 표시되므로 아질산성 질소로 나타낸다.

15. 암모니아성 질소(Aammonium Nitrogen, $\text{NH}_3\text{-N}$)

- 질소의 각종 화합물 중 암모니아 또는 암모늄염으로 존재하는 질소를 말한다. 생체나 분뇨의 구성요소인 유기성질소가 분해되어 산화될 때 초기에 나타난다. 따라서 암모니아성 질소를 함유했다면 그 물은 비교적 오래되지 않았다는 뜻이 된다. 이런 특성을 이용해 분뇨나 하수, 공장폐수 오염을 측정하는 지표로 쓰인다. 일반적으로 $\text{NH}_3\text{-N}$ 으로 표기한다.

16. 총인(Total Phosphorus, T-P)

- 물속에 포함된 인화합물(입자성 인, 유기성 인, 폴리인산염, 인산염이온 등)의 총 농도로 호소, 하천 등의 부영양화를 나타내는 지표 중 하나이다. 인은 합성세제, 축산폐수, 농업폐수를 통해 주로 흘러들어온다.

17. 음이온 계면활성제(Anionic Benzene Surfactant, ABS)

- 물에 녹으면 계면 활동 부분이 음이온으로 되는 합성세제의 성분이다. 비누나 세제 등 초기 합성세제의 주류를 차지하였다. 분해성이 낮고, 물에서 거품을 생성하여 햇빛과 공기가 물에 침투하는 것을 막아 물 오염을 일으킨다.

18. 오존(Ozone, O_3)

- 산소원자 3개로 구성된 무색 무미의 자극성 있는 기체다. 질소산화물, 탄화수소류 등이 자외선과 광화학 반응을 일으켜 생성된다. 강력한 산화력이 있기 때문에 살균, 탈취 등에 활용되지만 농도가 높아지면 인체뿐 아니라 농작물에 피해를 준다.

19. 응집제(Cohesive Agents)

- 액체 속에 현탁되어 있는 고체입자를 뭉치게 하기 위해 첨가하는 약품이다. 응집 시 액체 속의 입자는 일반적으로 침강속도가 빨라지므로, 이 현상은 침강을 촉진시키는 데 이용된다. 침강촉진제 또는 침강제라고도 한다.

20. 고분자응집제(Polymer Coagulant)

- 수중에 현탁되어 있는 미세입자를 흡착, 가교화하여 응집, 침전시키는 고기능성 수용성 고분자(Polymer)로 폐수처리 및 다양한 산업분야에서의 농축, 여과, 탈수 등과 같은 고액분리공정에 사용된다. 물속의 콜로이드 입자와 고분자물질의 분자 간 힘에 의한 가교작용으로 응집효과를 나타낸다. 이것은 고분자물질을 매개로 입자가 달라붙는 것이다.

<생태독성·TOC 관리 기술지원 사례집>

1. 본 생태독성·TOC 관리 기술지원 사례집은 한국환경공단의 「폐수배출시설 기술지원」의 일환으로 수행하여 작성되었습니다.
2. 본 사례집 내용의 복제 및 배포 또는 외부 발표 등에 활용할 경우에는 한국환경공단(생태독성관리부)과 협의 후 사용하시기 바랍니다.
3. 본 사례집의 내용에 관한 문의사항은 아래 문의처로 연락주시기 바랍니다.

문의처

- 한국환경공단(물환경관리처 생태독성관리부, Tel: 032-590-3981~4)
- 이메일 : wetteam@keco.or.kr



기술지원 소개 영상
바로가기



생태독성 기술지원 신청
바로가기



TOC 기술지원 신청
바로가기