

고농도 질소함유 폐수의 총질소 분석법 비교·평가

최성득¹ · 장윤석^{★2}

¹토론토대학교 물리·환경과학과,

^{★2}포항공과대학교 환경공학부

(2007. 1. 22. 접수; 2007. 2. 11. 승인)

Comparison and evaluation of methods for the measurement of total nitrogen in wastewater

Sung-Deuk Choi¹ and Yoon-Seok Chang^{★2}

¹Department of Physical and Environmental Sciences, University of Toronto at Scarborough, Toronto, ON, Canada, M1C 1A4

²School of Environmental Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH), Pohang, 790-784, Korea

(Received January 22, 2007; Accepted February 11, 2007)

요약 : 본 연구에서는 분석방법에 따른 고농도 질소함유 폐수의 총질소 측정결과를 비교평가하였다. 수질오염공정시험방법에 제시된 자외선 흡광광도법과 환원증류 킬달법을 주 시험법으로 하였으며, 추가적으로 TKN(total Kjeldahl nitrogen)법과 이온 크로마토그래피법(Ion chromatography)을 사용하였다. 자외선 흡광광도법은 실험방법이 비교적 간단하지만 고농도 폐수시료의 희석과 표준용액 제조에 있어서 큰 오차를 유발하였다. 환원증류 킬달법은 시료의 희석이 필요하지 않으며 가장 높은 측정값을 보였지만, 데발다 합금 및 NaOH 첨가량에 의해 최대 50 mg/L의 오차가 발생하였다. 동일한 시료를 반복하여 실험한 결과, 환원증류 킬달법(568.6±38.7 mg/L) > 자외선 흡광광도법(527.3±9.6 mg/L) > TKN법(494.7±21.4 mg/L) > 이온 크로마토그래피법(417.9±7.3 mg/L)의 순으로 측정되었다. 그러므로 기타 분석법에 의한 과소평가 가능성을 고려하면, 환원증류 킬달법을 사용하는 것이 고농도 총질소 분석 측면에서 바람직한 것이다. 그러나 각 분석법과 시료의 특성에 따라서 실험 단계별로 최적분석조건을 확인하고, 더 나아가 표준작업지침서(Standard Operation Procedure: SOP)를 작성하여 분석 신뢰도를 향상시킬 필요가 있다.

Abstract : The measurement methods for total nitrogen in wastewater containing a high concentration of nitrogen were evaluated. (1) The UV spectrophotometry, (2) reduction-distillation Kjeldahl, (3) total Kjeldahl nitrogen, and (4) ion chromatography methods were applied. The experimental procedure of the UV spectrophotometric method was simple, but it produced large errors deriving from the dilution of samples and calibration standards. While, the reduction-distillation Kjeldahl method didn't need dilution, but the amount of Devarda's alloy and NaOH lead to large errors up to 50 mg/L. The levels of total nitrogen measured by each method were as follows: reduction-distillation Kjeldahl (568.6±38.7 mg/L) > UV spectrophotometry (527.3±9.6 mg/L) > total

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)54-279-2281 Fax : +82-(0)54-279-8299

E-mail: yschang@postech.ac.kr

Kjeldahl nitrogen method (494.7 ± 21.4 mg/L) > ion chromatography method (417.9 ± 7.3 mg/L). Therefore, the reduction-distillation Kjeldahl method is preferred for wastewater with the high concentration of nitrogen. Optimal conditions for each experimental procedure, however, are needed to be confirmed, and the Standard Operation Procedure (SOP) for total nitrogen is required for reliable measurements.

Key words : total nitrogen, UV spectrophotometric method, reduction-distillation Kjeldahl method, wastewater

1. 서 론

질소는 담수의 녹조현상과 해수의 적조현상을 유발하는 부영양화 물질로서 중요한 수질관리 대상이다. 특히, 가정하수와 공장폐수에 의한 인위적인 부영양화로 인하여 호소의 수질관리 필요성이 제기되어 왔다.¹ 따라서 대부분의 폐수처리시설에서는 질소화합물을 보다 환경친화적으로(예: 질소기체) 처리하는데 중점을 두고 있다.² 총질소(total nitrogen)는 무기질소와 유기질소의 합을 의미하며, 무기질소는 암모니아성 질소(NH_4^+), 아질산성 질소(NO_2^-), 질산성 질소(NO_3^-)를 포함한다. 현재, 우리나라 수질환경기준(호소수질환경기준)에는 총질소 항목이 명시되어 있으며, 청정구역은 30 mg/L 이하, 그 외의 기타지역은 60 mg/L로 규제하고 있다. 또한 지난 2000년 수질환경보전법 개정으로 인해, 총질소 배출허용기준 적용대상이 전 사업장으로 확대되어 2003년부터 시행되고 있다. 일반적인 수질시료에서 검출되는 질소의 농도는 수십 mg/L 이하이며, 수질환경기준에 의하면 지하수나 하천수에서는 검출되지 않아야 한다. 그러나 일부 산업폐수는 수백 mg/L 이상의 고농도 질소를 함유하고 있으므로, 질소제거 공정을 필요로 하며 하수종말처리장을 거쳐 60 mg/L 이하의 농도를 유지하여야 한다. 이와 같은 폐수처리 공정에서 질소 제거효율을 정확히 파악하기 위해서는, 시료 특성에 맞는 분석법 정립이 필요하다.

수질오염공정시험방법에 제시된 총질소 분석방법으로는 제 1법으로 자외선 흡광광도법, 2법으로 카드뮴 환원법, 3법으로 환원증류 킬달법(합산법)이 있다.³ 제 1법인 자외선 흡광광도법은 실험 시간이 비교적 짧고 실험절차가 간단하므로 널리 사용되어 왔으며,⁴ 이 방법을 응용한 자동분석기들이 개발되어 왔다.⁵ 제 2법은 미량의 질산성 질소를 측정할 수 있으나, 실험절차가 복잡하고 실험 정확도가 떨어지기 때문에 대부분의 분석기관에서 사용하지 않고 있으며, 제 3법인 환원증류 킬달법⁶은 수질 시료의 성상이 다양할 경우에도 재현성 있는 결과를 보이므로 널리 사용되고 있

다. 하지만 실험 시간이 비교적 길며, 유리 기구를 많이 사용하고, 고온에서 분해를 하기 때문에 다소 위험한 단점이 있다. 반면에 해외에서는 주 시험법으로 TKN(total Kjeldahl nitrogen)법을 사용한다. 이 방법은 시료 중의 자유 암모니아와 유기성 질소를 측정하는 방법으로서 질산성 질소와 아질산성 질소는 제외된다. 즉, 엄밀한 의미에서의 총질소 개념은 아니지만 많이 사용되는 방법이다. US EPA(Environmental Protection Agency)에서는 총질소 분석방법으로 TKN법을 사용하며(Method 351.1 351.2 351.3 351.4), APHA, AWWA, WEF(American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation)에서 발간하는 수질분석 매뉴얼인 Standard Methods에서도 TKN법을 사용한다.⁷ 측정방법은 크게 매크로 킬달법(macro-Kjeldahl method)과 세미 킬달법(semi-Kjeldahl method)으로 나뉘며, 추가적으로 block digestion and flow injection analysis 방법을 제안하고 있다.

총질소는 다양한 환경시료, 농수산물, 식품 등의 기본 분석항목으로서 신뢰성 있는 분석결과가 필수적이다. 그러나 시료의 특성과 총질소 분석법에 따라 분석 결과에 많은 차이가 있는 것이 사실이다. 실제로 본 연구팀에서 철강공정 폐수의 총질소 분석을 4개 기관에 의뢰하여 동시 분석한 결과, 동일 시료에 대하여 각 기관과 분석방법에 따라 상당히 다른 결과를 얻었다(data not shown). 그러나 지금까지 국내에서는 신뢰성 있는 총질소 분석법 정립을 위한 일부 연구만이 수행되었다.^{1,8,9} 따라서 본 연구에서는 자외선 흡광광도법과 환원증류 킬달법으로 고농도 질소함유 폐수를 분석할 때 생길 수 있는 오차의 원인을 파악하고, 보다 정확한 분석을 위해 고려할 사항들에 대해 논의하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용한 폐수시료는 제철소 고로에서 열

원과 환원제로 사용되는 코크스의 제조과정에서 발생하는 Coke Oven Gas(COG) 정제공장에서 채취하였다.¹⁰ COG에는 다량의 암모니아가 함유되어 있으므로, 배출수 중의 질소저감 확인을 위한 총질소 분석이 중요하다. 2회에 걸쳐 전체 10 L의 충분한 시료를 채취하여 냉장 보관하였다. 1차 채취 시료는 흡광광도법 실험에 사용되었으며, 2차 시료는 주로 환원증류 킬달법에 사용되었다.

2.2. 분석방법

총질소 분석 방법으로는 기본적으로 흡광광도법과 환원증류 킬달법(합산법)을 사용하였다. 실험결과와 통계처리를 위하여 실험 조건별로 최소 3회 이상, 최대 18회, 총 158회 동일 시료에 대한 실험을 수행하였다. 또한 분석방법에 따른 측정결과를 비교·평가하기 위하여 TKN법과 이온 크로마토그래피법(ion chromatography)에 의한 시료분석을 추가하였다.

2.2.1. 흡광광도법

본 연구에 사용한 폐수는 총질소 농도가 수백 mg/L 이상으로 알려진 고농도 폐수이다. 따라서 이 시료를 UV/VIS spectrophotometer(Cary 3, Varian)로 분석하기 위해서는 충분히 희석할 필요가 있었다. 우선 질산성 질소 표준용액을 사용하여 회수율을 계산한 후, 폐수의 희석비율을 변화시키며 분석값 차이를 살펴보았다. 희석방법은 단일희석법(피펫 등을 이용하여 한 번에 원하는 농도로 희석)과 연속희석법(고농도에서 저농도 단계별로 희석) 모두를 사용하여 두 방법에 따른 분석결과를 비교하였다. 또한 알칼리성과황산칼륨의 첨가량을 변화시키면서 산화력에 따른 분석값 차이를 비교하였다. 이외의 흡광광도법 실험조건에 따른 오차 등은 이미 상세히 보고되었으므로 본 연구에서는 생략하였다.^{2,4} 본 연구에 사용된 폐수의 브롬이온 농도와 최종 분석시료의 pH를 고려할 때, 기존 연구에서 중요하게 언급된 이 두 가지 항목에 대해서도 평가하지 않았다.⁸

2.2.2. 환원증류 킬달법

수질오염공정시험방법의 실험조건을 준수하여 무기 및 유기질소 농도를 측정하였다. 이후, 분석결과에 가장 중요한 영향을 미치는 단계를 알아보기 위하여 실험 단계별로 시약 첨가량 등을 변화시켰다. 즉, 표준 분석조건을 그대로 따르되 개별 항목에 대한 조건만을 변화시켰다(테발다 합금, 30% NaOH, 분해 촉진제, 황

산, 과산화수소, 분해 시간, 50% NaOH). 각 항목별 시료개수는 12, 12, 9, 9, 6, 12, 14개로서 각 조건별로 최소 3회 이상 반복 실험하였다.

2.2.3. 총킬달질소법(TKN) 및 이온 크로마토그래피법(ion chromatography)

TKN(유기질소 + 암모니아성 질소) 분석을 위하여 매크로 킬달 반자동 분석기기(Rapidstill II, Labconco)를 사용하였으며, 무기질소 성분인 NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- 는 이온 크로마토그래프(DX-120, Dionex)를 이용하여 분석하였다. 기기분석 조건 및 절차는 각 기기별 사용 설명서를 따랐다. 이러한 두 가지 분석결과는 엄밀한 의미에서의 총질소 분석은 아니므로 각각 3회 측정하여 농도수준을 비교하는데 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡광광도법 실험결과

본 연구에서 사용한 폐수시료는 일반적인 수질시료와는 달리, 고농도 질소를 함유하고 있기 때문에 흡광광도법으로 분석하기 위해서는 반드시 희석할 필요가 있다. Table 1은 희석배율 및 희석방법에 따른 총질소 분석결과이다. 단일희석법을 사용한 경우에는 분석값들이 많은 차이가 났지만, 연속희석법을 사용한 경우에는 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 같은 시료를 5회 이상 반복 측정하여 표준편차를 상당히 줄일 수 있었다.

한편, 1 mg/L NO_3^- 표준용액을 분석한 결과 97%의 회수율을 보였으나, 600 mg/L NO_2^- 표준용액을 400 배 단일희석하여 분석한 경우에는 78%의 회수율을 얻었다. 이 결과는 희석에 따른 오차의 가능성 및 NO_2^- 가 충분히 산화되지 않았을 가능성을 보여주었다. 따라서 전처리 시, 시료에 첨가하는 알칼리성 과황산칼륨의 양을 0, 5, 10, 15, 20 mL로 변화시킨 후, 각각의 총질소 농도를 측정하였다. 그 결과, UV 흡광도가

Table 1. Concentrations of total nitrogen with dilution ratios and methods measured by the UV spectrophotometer

Dilution ratio	Non-continuous dilution (mg/L)	Continuous dilution (mg/L)
1000	1093	467±8
800	-	473±19
400	580±14	454±10
100	480	469±2

알칼리성 과황산칼륨의 양에 정비례하여 증가하는 것을 확인하였으며, 공시료(증류수)에서도 같은 비율로 흡광도가 증가하였다. 이 결과는 알칼리성 과황산칼륨의 투입량을 증가시켜도 총질소 농도가 증가하지는 않았다는 것을 의미한다. 따라서 알칼리성 과황산칼륨은 충분한 산화력을 가지고 있으며, 낮은 회수율 문제는 연속회석법으로 해결할 수 있을 것으로 보인다.

본 실험에서는 폐수시료를 수백 배(보통 400배) 이상 희석했기 때문에, 같은 시료라도 작은 흡광도 변화를 농도로 환산하면 큰 차이가 발생했다. 검량선 기울기와 Y절편의 작은 차이로 인해 총질소 환산값이 100 mg/L까지 차이가 나는 것을 확인하였다. 또한, 표준용액의 제조일과 냉장보관 유무에 따라서 흡광도가 소수 둘째 자리에서 차이가 나는데, 이로 인해 총질소 환산값에 많은 차이가 났다. 따라서 표준용액은 검량선 작성 전에 미리 실온에 두어, 시료와 표준용액의 온도 차이에 따른 오차를 최소화하였고, 새로운 실험을 할 때마다 고농도 표준용액으로부터 저농도 표준용액을 새롭게 만들어 사용하였다. 결국, 고농도 시료를 자외선 흡광광도법으로 분석하기 위해서는 세심한 주의가 요구되며, 반복실험과 통계처리를 통해 분석값의 신뢰도를 확보하는 것이 필수임을 확인하였다. 이를 통해 본 연구에서의 흡광광도법 상대표준편차는 2% 내외로서, 공정시험방법에 제시된 3~10%보다 작은 결과를 얻었다.

3.2. 환원증류 킬달법 실험결과

킬달법에 의한 총질소 분석의 장점은 폐수를 희석할 필요가 없으므로 희석에 따른 오차가 생기지 않는다는 것이다. 또한 표준용액 농도에 따른 검량선을 작성하여 총질소를 정량하는 것이 아니라 적정에 의해 정량하는 것이기 때문에, 흡광광도법에서 언급되었던 표준용액 및 검량선에 의한 오차를 고려할 필요가 없다. 그러나 실험시간이 비교적 오래 걸리고, 유리 기구의 파손 및 화상의 위험이 있으며, 증류과정에서 유리 기구 연결부위의 가스누출로 인한 실험오차 가능성이 있는 등, 전반적으로 실험 절차가 까다로운 단점이 있다.

전체 18개의 동일 시료에 대한 환원증류 킬달법 실험결과, 총질소 농도는 568.6 mg/L이며 유기질소의 농도는 23.5 mg/L로서 총질소의 4%를 차지하여 무기질소가 대부분임을 확인하였다(Fig. 1). 유기질소와 무기질소의 표준편차는 각각 16.1 mg/L와 32.1 mg/L이며, 상대표준편차는 각각 68%와 6%이다. 총질소 농

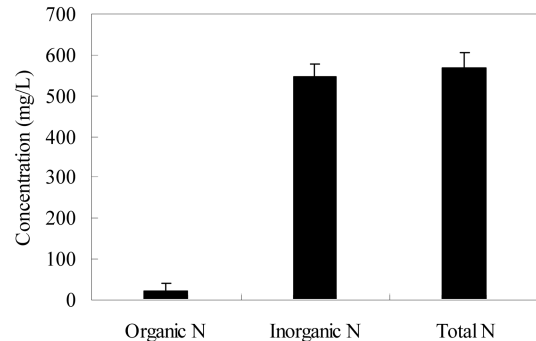


Fig. 1. Concentrations of organic, inorganic, and total nitrogen measured by the Kjeldahl method.

도의 상대표준편차는 7%로서 현재 공정시험방법에 제시된 3~10%를 만족하는 수준이었다. 회수율을 측정하기 위하여 100 mg/L NH_4^+ 용액 50 mL을 2회 분석한 결과, 105%와 98%의 매우 양호한 회수율을 얻었다. 위의 결과를 고려할 때, 유기질소 분석오차는 크지만, 무기질소보다 상당히 낮은 농도로 인해 총질소 농도의 오차에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이 결과는 유기질소의 농도가 작은 폐수 성상에서 기인한 것으로 추정되며, 추후에 유기질소의 농도가 높은 폐수를 이용하여 확인할 필요가 있다.

3.3. 환원증류 킬달법 단계별 조건변화

실험 단계별 조건변화에 따른 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 무기질소와는 달리, 유기질소는 농도가 낮기 때문에 상대적인 실험오차가 컸으며, 실험조건에 따라 측정값이 크게 변하지 않았다. 각 항목별 분석결과와 해석은 다음과 같다.

3.3.1. 데발다 합금 첨가량 변화

데발다 합금을 첨가하지 않아도 500 mg/L 이상의 무기질소를 측정할 수 있었으며, 첨가량을 증가시킬수록 무기질소의 농도가 증가하는 경향을 볼 수 있다(Fig. 2a). 공정시험방법에는 데발다 합금 첨가량을 3 g이라고 규정하고 있다. 그러나 본 실험결과에는 고농도 폐수의 총질소 분석을 위해서는 데발다 합금의 첨가량을 증가시켜야 함을 의미한다.

3.3.2. 30% NaOH 첨가량 변화

데발다 합금과 마찬가지로 30% NaOH가 첨가되지 않아도 무기질소는 측정되었다(Fig. 2b). NaOH를 첨가했을 때, 무기질소의 측정값은 8% 증가하였고, 첨

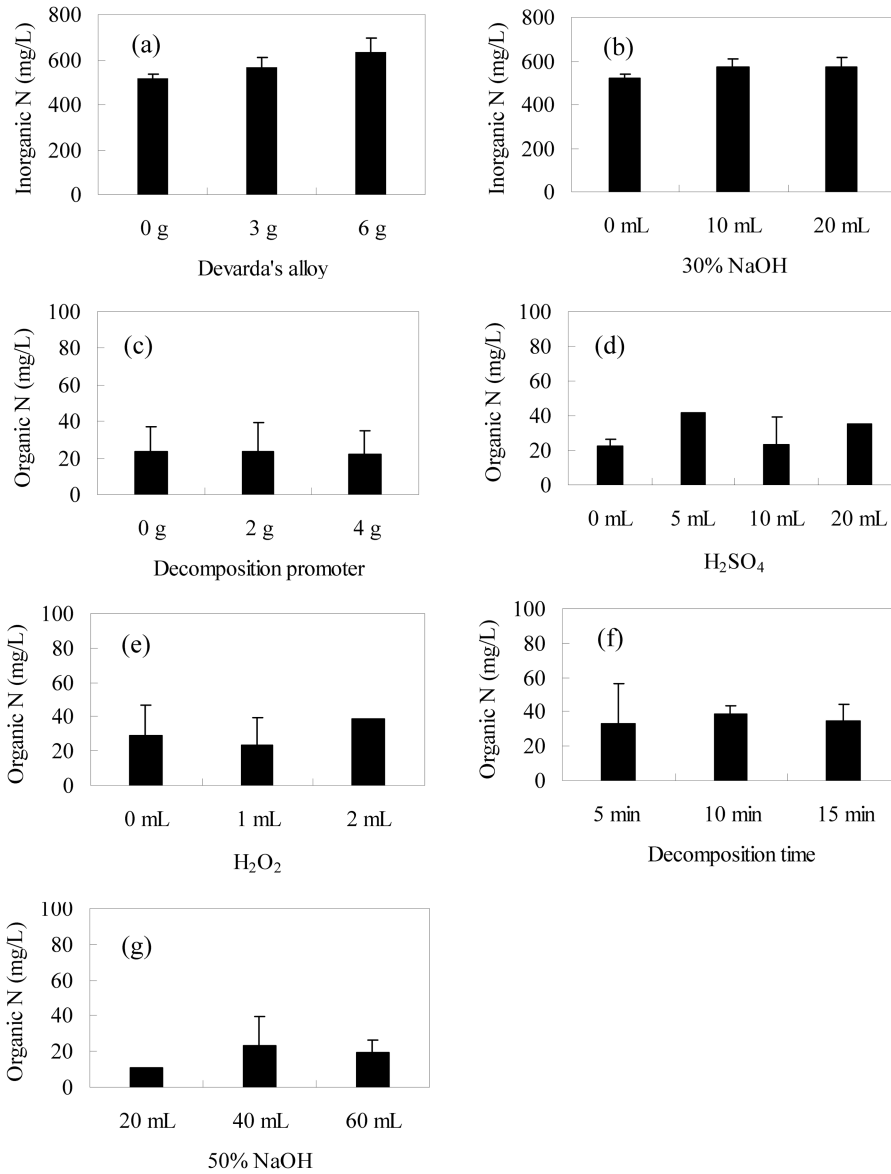


Fig. 2. Concentrations of inorganic and organic nitrogen with different experimental conditions of the Kjeldahl method.

가량(10, 20 mL)에 따른 무기질소의 농도 차이는 없었다. 따라서 30% NaOH 첨가량은 공정시험방법에 제시된 10 mL이 적당한 것으로 판단된다.

3.3.3. 분해촉진제 첨가량 변화

분해촉진제를 첨가하지 않아도 20 mg/L의 유기질소가 측정되는 등, 분해촉진제 첨가량에 따라서 유기질소 농도는 명확한 변화를 보이지 않았다(Fig. 2c). 이 결과는 기본적으로 화성폐수의 유기질소 함량이

적기 때문인 것으로 판단된다.

3.3.4. 황산 첨가량 변화

황산 첨가량이 0, 10 mL일 때는 유기질소 농도가 20 mg/L로서 비슷한 값을 나타냈으나, 첨가량 5, 20 mL의 경우에는 유기질소 농도가 각각 42, 35 mg/L로서 다소 높은 값을 보였다(Fig. 2d). 즉, 황산 첨가량 증가에 따라서 유기질소 농도가 증가하는 경향을 찾을 수 없었다. 하지만 이 결과는 황산 첨가량이 유기질소 농도에

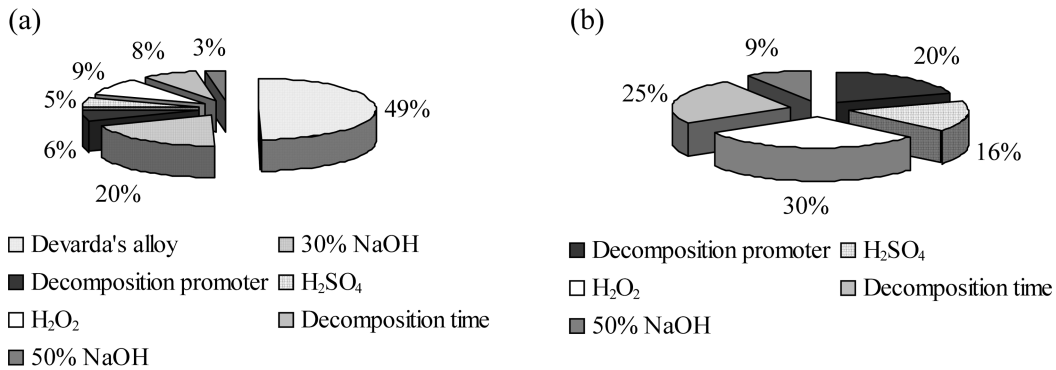


Fig. 3. Contributions of each experimental step to the standard deviations of total nitrogen (a) and organic nitrogen (b) in the Kjeldahl method.

영향을 미칠 수 있다는 가능성을 제시한다.

3.3.5. 과산화수소 첨가량

과산화수소 첨가량이 2 mL일 때 유기질소 농도가 가장 높게 측정되었으나, 전반적으로 비슷한 수준을 보였다(Fig. 2e). 따라서 과산화수소는 공정시험방법에 제시된 대로 1 mL을 첨가하는 것이 적당할 것으로 보인다.

3.3.6. 분해시간 변화

분해시간에 따른 유기질소의 농도변화는 다소 차이는 있었지만(Fig. 2f), 5분 전후로 대부분 백연이 발생하고 투명해졌다. 따라서 10분 이상 충분히 분해하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

3.3.7. 50% NaOH 첨가량

NaOH 첨가량을 20 mL에서 40 mL로 증가시켰을 때, 유기질소 농도가 2배 이상 증가하였다(Fig. 2g). 60 mL을 첨가한 경우에는 오히려 약간 감소하였다. 따라서 NaOH는 공정시험방법에서 제시하고 있는 40 mL을 첨가하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

실험 단계 중에서 총질소 농도에 가장 많은 오차를 유발할 가능성이 있는 단계를 파악하기 위해, 각 단계 별로 실험조건을 변화시켜 그에 따른 총질소 농도의 표준편차 기여도를 산정하였다(Fig. 3). 총질소 오차에는 무기질소 분석과 관련된 데발다 합금과 30% NaOH가 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타났다. 이는 무기질소 자체의 농도가 크기 때문에 무기질소 분석과 관련된 오차가 총질소 분석값에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다. 유기질소 관련 항목만을 고려했을 때는 과산화수소, 분해시간, 분해촉진제 등의 순으로 오차 기여도가 큰 것으로 나왔다.

위의 결과들은 공정시험방법을 그대로 따르는 경우에는 해당되지 않는다. 대부분의 시약 첨가량이 고정되어 있으므로, 실제 분석에서는 실험조건이 변화가 고려대상이 될 수 없기 때문이다. 그러나 이 결과들은 신뢰성 있는 총질소 분석을 위해서 시료 특성에 맞게 분석단계별 최적 조건을 확인할 필요성을 제시한다. 특히, 황산첨가량과 분해시간은 공정시험방법에 명확하게 제시되어 있지 않는데, 이들에 의한 유기질소의 표준편차가 각각 9.7mg/L와 15.2 mg/L로서 유기질소 농도에 상당한 영향을 미쳤다.

Table 2. Concentrations of nitrogen measured by various analytical methods

	UV (n=6)	Kjeldahl (n=18)	TKN (n=3)	Ion chromatography (n=3)		
Concentration (mg/L)	527.3 ± 9.6	Inorganic N	545.0 ± 32.1	NH ₄ ⁺	414.8 ± 6.9	
		Organic N	23.5 ± 16.1	494.7 ± 21.4	NO ₂ ⁻	1.9 ± 1.3
					NO ₃ ⁻	1.2 ± 0.6
		Total	568.6 ± 38.7	Total	417.9 ± 7.3	

3.4. 종합 분석결과

동일한 시료(2차 채취 시료)를 대상으로 네 가지 측정 방법으로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 환원증류 킬달법에 의해 총질소 농도가 가장 높게 측정되었으며(568.6 ± 38.7 mg/L), 흡광광도법은 환원증류 킬달법보다 41 mg/L 낮은 값(527.3 ± 9.6 mg/L)을 보였다. TKN법은 흡광광도법과 환원증류 킬달법에 비해 낮은 분석값을 보였다(494.7 ± 21.4 mg/L). 이는 TKN 농도에는 질산성 및 아질산성 질소가 포함되지 않았을 뿐만 아니라, 분해한 후 방냉 시킬 때 암모니아 가스 손실 등의 영향인 것으로 판단된다. 이온 크로마토그래피법으로 측정하여 합산한 무기질소 농도 역시, 이온성 질소만을 측정하기 때문에 총질소 농도보다 상대적으로 낮았다(417.9 ± 7.3 mg/L).

한편, 흡광광도법과 환원증류 킬달법은 총질소(유기 + 무기)를 대상으로 하기 때문에 이상적으로는 분석결과가 일치해야 한다. 이미 다양한 총질소 농도 범위(10–700 mg/L)의 수질시료(호소수, 폐수)와 표준용액에 대한 흡광광도법과 킬달법 결과가 동일하다는 것이 보고되었다.^{2,11,12} 그러나 부유물질과 총질소의 농도가 증가함에 따라 흡광광도법이 킬달법보다 낮은 농도를 산출한다는 보고가 있으며,¹³ 암모니아 등을 충분히 산화시킬 수 있는 용존산소 양이 부족할 경우에는 흡광광도법에 의한 분석결과가 과소평가되는 것이 보고되었다.¹⁴ 한편, 흡광광도법을 사용할 때는 분해 전에 시료를 회석하고 분해시간을 기존의 30분에서 1시간으로 증가시킬 때 높은 회수율을 얻을 수 있었다.² 본 연구에서도 분해 전에 시료를 회석하였고, 고압증기멸균기(autoclave)로 30분 가열 후 냉각될 때까지 기다렸으므로 실제 분해시간은 1시간 이상으로 유지하였다. 따라서 본 연구에서는 실험조건보다 폐수 자체의 특성(부유물질, 용존산소 등)이나 알려지지 않은 철강공정 특유의 방해물질로 인해 흡광광도법이 환원증류 킬달법보다 낮은 분석결과를 산출한 것으로 판단된다.

이러한 결과들을 종합할 때, 환원증류 킬달법을 사용하는 것이 고농도 질소를 함유한 철강폐수를 분석하는데 있어서 가장 바람직하며, 무기질소와 유기질소를 각각 분석할 수 있는 장점이 있다. 그러나 실험시간이 길고 실험방법이 흡광광도법에 비해 까다로운 단점이 있으므로, 시료의 개수와 분석 목적 등을 고려하여 분석법을 선택하는 것이 바람직할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 수질오염공정시험방법에 제시된 자외선 흡광광도법과 환원증류 킬달법으로 고농도 질소 함유 폐수를 분석할 때 생길 수 있는 오차의 원인과 불확도를 파악하고, 보다 정확한 분석을 위해 고려해야 할 사항들에 대해 논의하였다.

자외선 흡광광도법으로 고농도 폐수를 분석할 때는 (1) 연속회석법을 사용하여 단일회석으로 인한 오차를 줄일 수 있었다. (2) 표준용액은 분석할 때마다 새롭게 만들어 검량선을 작성하는 것이 바람직하며, (3) 동일한 시료라도 5회 이상 분석하면 표준편차를 크게 줄일 수 있었다.

환원증류 킬달법에 의한 총질소 분석실험을 통해서 는 다음 결론을 얻었다. (1) 무기질소는 데발다 합금 및 NaOH의 첨가량에 따라 분석값이 최대 50 mg/L 이상 차이가 났다. 따라서 폐수 특성에 맞는 총질소 분석조건의 정립이 필요하다. (2) 유기질소의 경우에는 공정시험방법에 제시된 조건 그대로 실험을 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

동일한 시료를 여러 분석법으로 측정한 결과, 환원증류 킬달법 > 자외선 흡광광도법 > TKN법 > 이온 크로마토그래피법의 순으로 질소농도가 높게 검출되었다. 따라서 기타 분석법에 의한 과소평가 가능성을 고려하면, 환원증류 킬달법을 사용하는 것이 정확한 농도 측면에서 바람직하다. 본 연구는 단일 시료를 대상으로 했기 때문에 다양한 시료에 대한 일반화된 결론을 내리기에는 무리가 있다. 그러나 본 연구의 주요결과들은 대부분의 고농도 폐수 시료에도 적용될 수 있을 것으로 보인다. 특히, 특수한 공정에서 배출되는 폐수에 대해 공정시험방법에 제시된 분석조건을 일률적으로 적용하는 것은 부적절한 것으로 판단된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는, 다양한 시료특성을 반영하여 분석법 종류와 분석단계별 조건을 명시한 표준작업지침서(Standard Operation Procedure: SOP)를 작성할 필요가 있다.

감사의 글

이 연구는 (주) 포스코와 교육인적자원부의 두뇌한국21(BK21) 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 이종화, 박종안, 장봉기, 민준호, 순천향자연과학연구 논문집, **5**, 181-189(1999).
2. M. A. Ferree and R. D. Shannon, *Water Res.*, **35**, 327-332(2001).
3. 환경부, '수질오염공정시험방법', 2001.
4. J. Simal, M. A. Lage and I. Iglesias, *J. Assoc. Anal. Chem.*, **68**, 962-964(1985).
5. J. H. Lowry and K. H. Mancy, *Water Res.*, **12**, 471-475(1978).
6. J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem.*, **22**, 366-382(1883).
7. APHA, AWWA, WEF, 'Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater', 2001.
8. 조성렬, 김충래, 박순달, 김학성, 한국수질보전학회지, **13**(1), 43-49(1997).
9. 정진아, 박청길, 김동명, 한국물환경학회지, **19**(3), 287-292(2003).
10. 한국철강신문, '기초철강지식', 1996.
11. R. W. Bachmann and D. E. Canfield Jr, *Hydrobiologia*, **323**, 1-8(1996).
12. B. Roig, C. Gonzalez and O. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **389**, 267-274(1999).
13. W. Maher, F. Krikowa, D. Wruck, H. Louie, T. Nguyen and W. Y. Huang, *Anal. Chim. Acta*, **463**, 283-293(2002).
14. M. L. Cabera and M. H. Beare, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **57**, 1007-1012(1993).