

하천 · 호소의 유기물 지표 평가

유순주 · 황종연 · 윤영삼 · 천세익 · 한의정
국립환경연구원 금강수질검사소

Index of Organic Matter in Stream and Lake

Yu, Soon Ju · Hwang, Jong Yeon · Yoon, Young Sam
Cheon, Se Uk · Han, Eui Jung

Kum River Water Quality Research Laboratory
National Institute of Environmental Research

Abstract

This study discussed the appropriateness of organic matter indexes such as biochemical oxygen demand(BOD) and chemical oxygen demand with potassium permanganate(COD_{Mn}) in water quality environmental standard of streams and lakes and the applicability of the items to water quality environmental standard to add or substitute COD with potassium dichromate (COD_{Cr}) and total organic carbon(TOC) being used as index of organic matter.

And indexes of organic matter content and organic carbon concentration were distinguished between dissolved and particulate component in water sample to estimate their effect on pollutants loading in lake and stream.

The ratio of COD_{Cr}/BOD was 5.1 under BOD concentration 3mg/L in river water quality environmental standard Ⅱ, and 2.67 above it. This ratio was diminished to 2.04 when BOD concentraion was more than 8mg/L, in river quality environmental standard Ⅳ. Also the ratio of COD_{Mn}/BOD showed 2.16 under 3mg/L(BOD), and 1.1 above it. This ratio is also diminished to 0.84 over 8mg/L(BOD). Accordingly, we should apply this ratio depending on the concentration level to add and change organic matter index of water quality environmental standard newly. The ratio COD_{Cr}/COD_{Mn} both in lake and stream shows 2.37($r=0.986$, $p<0.001$). But the ratios showed range of 2.34~2.50, which is no much difference of this ratio according to COD_{Mn} concentration.

Keywords : BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC, Organic matter, DOC, POC

I. 서론

우리나라의 환경기준은 유기물 오염지표로서 하천에 대하여 생물화학적 산소요구량(BOD)을, 호소에 대하여 과망간산칼륨에 의한 화학적산소요구량(COD_{Mn})을 각각 적용하고 있다.

그러나 국제적으로 유기물지표는 화학적 산소요구량의 경우 중크롬산칼륨에 의한 화학적산소요구량(COD_{Cr})이며 일본을 제외하고는 대부분 공통적으로 그것을 사용하고 있으나 최근 일본에서도 최근 COD_{Mn}기준 및 시험방법에 대한 많은 논란이 일고 있다. 구미 등에서는 COD_{Cr}이 표준법으로 국제규격(ISO 6060-1986)에 채용되고 있으며 각종 분석법이 기재되어 있는 Standard Method에서도 COD_{Mn}은 기재되어 있지 않으며 실험논문에서 사용되는 경우도 드물어 국가적 수질자료의 비교 검토시 Mn법에 따른 실험결과와의 비교에 많은 어려움이 따를 수 있다.

우리나라에서도 과거 1978년경에 COD시험법을 Cr법으로 변경 사용한 적이 있었으나 그 후 다시 Mn법으로 복귀하여 BOD와 함께 수질환경의 유기물 지표로 사용하고 있다⁶⁾. 다만 1997년에 비로소 수질오염공정시험

방법에 크롬법이 추가 기재되었으나⁹⁾, 환경기준은 여전히 망간법을 적용하고 있는 실정이다.

호소에서 COD_{Mn}을 유기오염지표로 사용할 경우의 단점은 1)하천의 유기오염 지표 기준항목으로 적용되는 BOD와 기준이 다르고, 2)산화율이 낮으며, 또 물질에 따른 산화율이 다르기 때문에 유기물의 총량을 대표하는 지표로 사용하기 곤란하고, 3)회색 정도에 따라 분석결과가 다르며, 4) 산화율이 온도와 분해시간에 영향을 받기 쉬우므로 측정치의 편차가 크다는 문제점이 지적되고 있다⁵⁾. 이와 같이 망간법이 가지고 있는 많은 문제점은 전과 다름없이 해결되지 않은 상태이다.

따라서 망간법의 문제점을 해결하기 위하여 COD_{Mn}의 대체 방법으로 크롬법의 적용을 검토할 단계에 이르렀으며 현재 두 시험방법에 의한 데이터 비교가 많이 이루어지고 있다.

또한 COD_{Mn}의 대체방법중 하나로 유기물 총량을 나타내는 총유기탄소(TOC)를 고려할 수 있다. 자연수계중 유기물을 나타내는 데는 여러 파라메타가 있으나 일반적으로 탄소가 사용된다. 福島⁵⁾는 호소 유기물 지표로 COD_{Mn}과 TOC의 비교에서 명확성, 조작성, 관리용용성 면에서 TOC편이 우수하다고 지적하였다. TOC는 현탁

Table 1. Acronyms of Commonly Used Terms for Organic Matter Contents in Waters¹⁾

Acronyms	Meaning
DOC	Dissolved Organic Carbon
L-DOC	Labile Dissolved Organic Carbon
R-DOC	Refractory Dissolved Organic Carbon
P-DOC	Photosynthetically Dissolved Organic Carbon
E-DOC	Excretion Dissolved Organic Carbon
SOC	Suspended Organic Carbon
POC	Particulate Organic Carbon
FPOC	Fine Particulate Organic Carbon
CPOC	Coarse Particulate Organic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
VOC	Volatile Organic Carbon
DOM	Dissolved Organic Matter
POM	Particulate Organic Matter
TOM	Total Organic Matter
COM	Colloidal Organic Matter
BOD	Biochemical Oxygen Demand
COD	Chemical Oxygen Demand

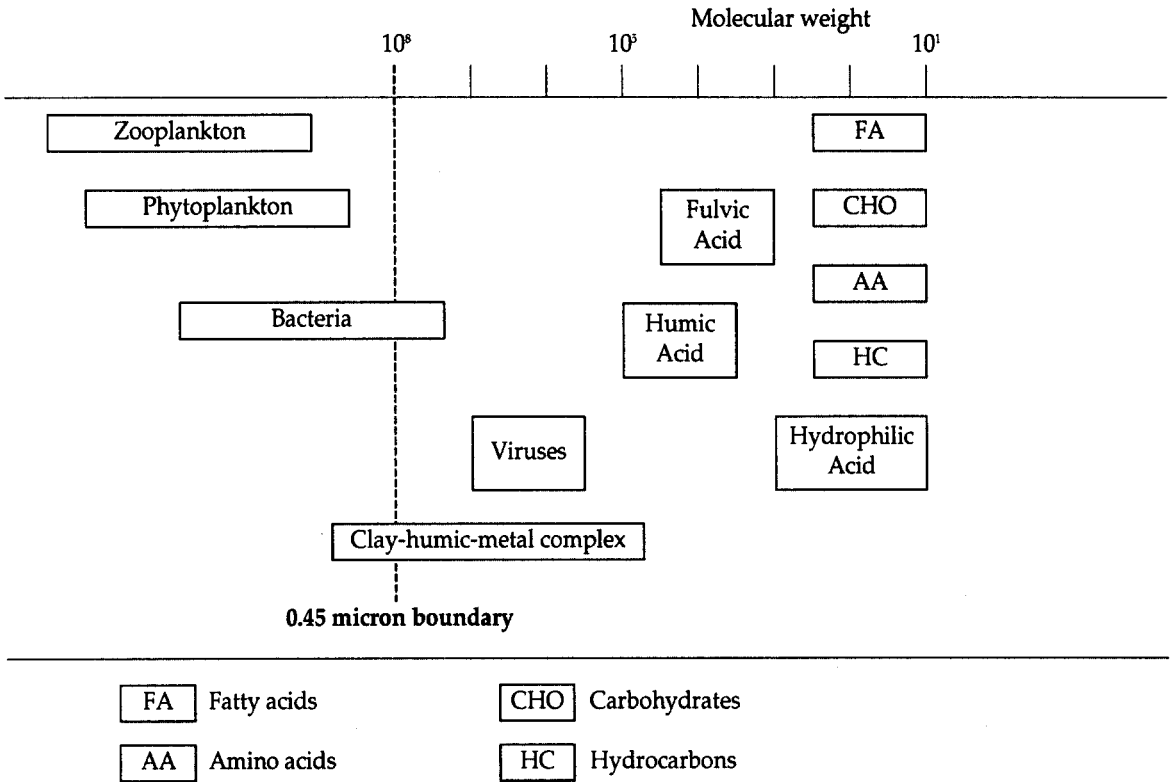


Fig. 1. Continuum of particulate and dissolved organic carbon in natural waters¹⁾

태(POC)와 용존태(DOC)로 구분되는데 여지위에 남는 대형생물태(예 : 식물 및 동물플랑크톤 등)와 비생물태(예:생물잔해물 등)를 현탁태유기물(POM)로, 여지를 통과한 유기물을 용존태유기물로 분류하고 있다. 일반적으로 호소에서 유기물은 10%정도가 현탁태로 그외 대부분은 용존태로 알려져 있으며 용존태유기물은 탄수화물을 주체로 아미노산, 지방산, fulvo산, 휴민산 등의 유기물로 구성되어 있다⁷⁾. 이 외에도 수계 유기물지표로서 다수의 용어가 사용되고 있다(Table 1). 이 중 휘발성유기물(VOC)은 일반 자연수중에 <0.05mg/L정도이고 콜로이드유기물(COM)은 POC의 <10%정도로 비율이 낮은 것으로 보고되고 있다¹⁾.

이상과 같이 수중 유기물 측정은 종래의 화학적산소요구량이나 생물화학적산소요구량과 같은 유기물 정량방법에서 탄소량을 직접 측정 가능한 습식산화법이나 고온(촉매)산화에 의한 건식법 등으로 진보되어 보다 정확한

유기물의 총량을 밝히는 지표로 사용되고 있다.

본 연구에서는 하천 및 호소에서 유기오염 지표로서 환경기준에서 적용하고 있는 BOD, COD_{Mn}의 문제점을 살펴보고 환경기준항목의 상호 변환가능성을 검토하였다. 또한 새로이 대두되고 있는 유기물 지표항목으로 COD_{Cr} 및 TOC와 기존 지표항목간의 상관성을 조사하고 이에 대한 적용 가능성을 검토하였으며, 수중 유기물의 존재형태를 용존태와 현탁태로 구분하여 호소 및 하천의 수질오염도가 유기물 지표에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

시료의 채취시기, 분석항목 및 지점은 Table 2와 같다. 시료는 '97~'98년에 금강수계 하천, 대청호 및 금강하구언 등 10개 지점에서 채취하였으며 표층수를 대상으로 하였다. 총시료수는 각 지점당 17회 채취하여 모두

170개였다. 채취시료는 냉암소에 보관하여 실험실로 운반한 다음 시험하였다.

시료는 미리 105℃에서 2시간 건조하여 무게를 측정 한 GF/C(whatman, pore size 1.2 μ m)로 여과하였으며 여과된 여지는 105℃에서 2시간 건조하고 그 무게를 측정하였다. 여액은 4℃이하에서 보존하였으며, 여과전 시료와 여과후 여액을 대상으로 수질오염공정시험방법에 준하여 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}을 분석하여, 여과전의 농도를 TBOD, TCOD_{Mn}, TCOD_{Cr}로 하여 용존태 BOD, -COD_{Mn}, -COD_{Cr}(이하 DBOD, DCOD_{Mn}, DCOD_{Cr})을

제한 값을 현탁태 BOD, -COD_{Mn}, -COD_{Cr}(이하 PBOD, PCOD_{Mn}, PCOD_{Cr})로 하였다. 그리고 총유기탄소(이하 TOC)측정을 위하여 시료에 2N HCl를 첨가하여 pH를 2로 조정 한 다음 TOC 분석기(Shimadzu 5000)로 분석하였다.

또한 건조후의 여지는 부유물질농도를 측정하고 일부를 원소분석기(Fison EA 1110)를 이용하여 현탁태 유기탄소농도(이하 POC)를 측정하여 TOC에서 제한 값을 DOC농도로 하였다.

Table 2. Sampling Period, Analytical Items and Sites

Sampling period	Analytical item	Site
1997. 3 ~ 1997. 12	BOD, COD _{Mn} , COD _{Cr} , Chl-a	- 5 sites of stream in Kum-river - 3 sites in Daechung reservoir - 2 sites in estuary of Kum-river
1998. 3 ~ 1998. 12	BOD, COD _{Mn} , COD _{Cr} , Chl-a BDOD, DCOD _{Mn} , DCOD _{Cr} , SS, TOC, POC	

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 지점별 수질변화

각 조사지점에서 측정된 수질항목의 농도변화는 Table 3과 같다. 분석항목중 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr},

Chl-a는 '97-'98년에 조사된 결과이며 TOC, SS는 '98년 조사된 결과이다.

호소 및 하천수질기준으로 판단할 때 조사된 지점의 수질등급은 금강하구언을 제외하고 COD기준으로 Ⅱ, Ⅲ 급수 수준으로 나타났으며, 하천수는 BOD기준으로 할 때 Ⅱ 급수에서 V 급의 농도분포를 보이고 있다.

Table 3. Water Quality in Surveyed Sites(mg/L except for Chl-a)

Site	Item	BOD	COD _{Mn}	COD _{Cr}	TOC	Chl-a(mg/m ³)	SS
Lake	L-T1	0.8~3.7	2.2~5.2	4.49~13.17	1.48~3.84	2.5~21.8	1.52~6.12
	L-T2	0.6~33	2.51~5.4	5.0~10.44	1.81~3.1	2.4~14.3	0.56~9.70
	L-T3	0.7~4.1	1.87~5.8	4.0~16.47	1.88~3.56	1.8~22.2	2.60~4.31
	L-K1	1.7~6.5	3.96~10.3	4.0~25.60	2.11~5.24	8.7~75.7	7.0~64.0
	L-K2	2.1~5.3	4.78~10.9	9.0~28.8	1.93~4.77	10.6~61.8	11.6~45.33
Stream	S-O	0.5~2.1	1.2~4.0	2.9~16.0	1.20~2.60	1.9~17.1	0.70~3.50
	S-G	1.6~7.2	3.4~12.0	7.0~25.2	2.17~4.00	3.6~118.8	3.80~22.6
	S-M1	2.5~13.2	4.2~16.0	9.1~28.3	3.11~8.56	2.2~38.8	7.78~23.8
	S-M2	3.7~18.3	6.01~10.9	12.0~28.3	2.41~4.46	2.4~30.0	3.40~31.54
	S-K	2.9~10.2	5.38~9.2	12.87~22.5	3.12~5.17	1.6~19.4	4.9~12.8

2. 호소와 하천에서 각 항목간의 상관성 비교

호소 및 하천의 수질환경기준에서 유기물 지표로 적용하는 항목은 각각 COD_{Mn}, BOD이며, 호소에 하천과 동일하게 BOD를 적용하지 않는 이유는 시료중 분해성 유기물이 적고 난분해성 유기물 및 조류의 영향때문인 것으로 사료된다. BOD는 20℃ 암소에서 5일간 배양하였을 때의 산소소모량으로 유기물량을 판단하는 간접지표로서 난분해성 유기물이나 조류가 존재할 경우 이화작용으로 인한 실제 미생물에 의한 산소소모량을 판단할 수 없기 때문에 COD_{Mn}을 사용하고 있다. 반면에 하천의 수질환경기준은 하천의 유기물 분해가 주로 미생물에 의한 작용으로 이루어지기 때문에 생물학적인 유기물 지표로서

BOD를 사용하고 있다. 이 같이 수질환경기준에서 호소와 하천을 다른 항목으로 적용하고 있기 때문에 수체의 수질등급을 파악할 수는 있지만 상호 유기물의 총량 또는 특성 비교에 어려움이 따른다.

따라서 이를 해결하기 위하여 호소 및 하천에 적용하고 있는 기준항목을 동일하게 적용할 수 있는지에 대한 의견을 제기하고자 한다.

비록 이 방법에는 많은 문제점이 있지만 그간 많은 자료가 축적되어 있어 이들에 관한 통계적 검증을 거친다면 상관성이 있는 결과가 나오리라 생각된다. 본 연구에서는 호소 및 하천에서 유기물 지표인 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC, Chl-a와 SS의 상관성을 조사한 결과 Table 4와 같았다.

Table 4. Coefficient of Relationship between Organic indexes in Lake and Stream

		BOD	COD _{Mn}	COD _{Cr}	TOC	SS	Chl-a	Lakes
	Stream	BOD		0.71	0.70	0.43	0.43	
	COD _{Mn}	0.64		0.89	0.48	0.75	0.71	
	COD _{Cr}	0.63	0.94		0.41	0.62	0.71	
	TOC	0.73	0.80	0.73		0.08	0.62	
	SS	0.25	0.50	0.43	0.07		0.46	
	Chl-a	0.07	0.30	0.23	-0.13	0.30		

호소와 하천에서 각 항목간에 유의한 차가 있는지 확인하였으나 그 차는 없었다(p<0.001). Table 4와 같이 호소에서 BOD와 COD_{Mn}, COD_{Cr}의 상관계수는 각각 0.71,

0.70으로 하천의 0.64, 0.63에 비하여 높았다(Fig. 2). COD_{Mn}과 BOD의 비는 1.09로 나타났으며 현재 하천과 호소에 적용하고 있는 기준이 등급에 따라 수치가 같으

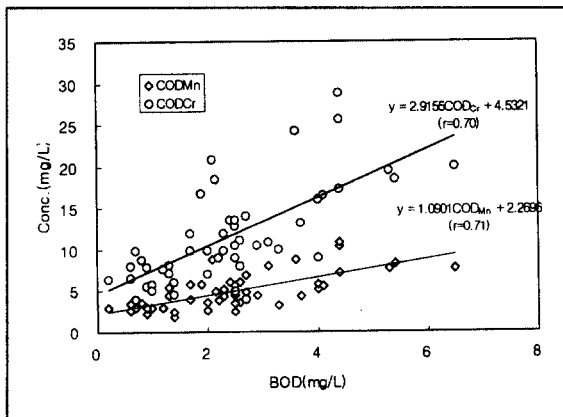


Fig. 2. Relationship between COD_{Mn}, COD_{Cr} and BOD in lakes.

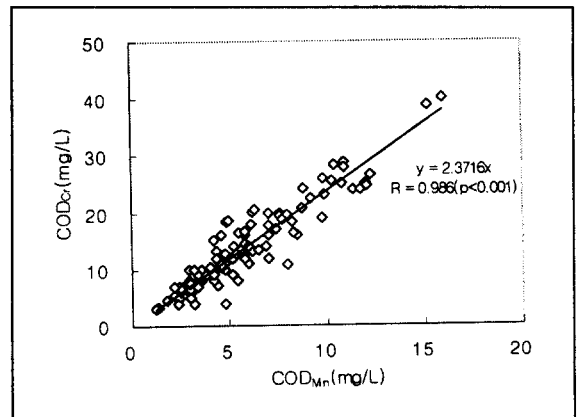


Fig. 3. Relationship between COD_{Mn} and COD_{Cr} in lakes and stream.

로 수체내 유기물 수준이 유사한 것으로 간주할 수 있다. 또한 COD_{Cr}과 BOD의 비는 2.92로 나타났다.

그러나 공³⁾은 호소의 연평균 COD농도는 BOD농도와 큰 상관성이 있으나 COD 농도가 높을수록 BOD농도와 의 차가 커진다고 하였으며, 이는 조류의 증식과 관련이 있다고 하였다.

호소와 하천 모두 COD_{Mn}와 COD_{Cr}의 상관계수는 각각 0.89, 0.94로 높게 나타나고 있다. 이것은 4대 수계의 주요 호수 및 하천수를 대상으로한 박 등⁶⁾의 조사와 비교 할 때 각각 0.66, 0.86값에 비해 다소 높게 나타나고 있다. Fig. 3과 같이 전체 상관계수가 0.986(p<0.001)으로 매우 높게 나타나고 있으며 그 비는 2.37였으며 호소와 하천에서 각각 동일한 비율을 보이고 있다.

공⁴⁾은 Lake-type reservoirs에서 Chl-a와 수질항목과의 관계식에서 $\ln(\text{COD}_{Mn}) = 0.297 + 0.374 \ln(\text{Chl-a})$, $\ln(\text{SS}) = 0.183 + 0.595 \ln(\text{Chl-a})$ 로 보고하고 있으며 여기서 조사한 관계식도 COD_{Mn}의 경우 $\ln(\text{COD}) = 0.597 + 0.368 \ln(\text{Chl-a})$, SS는 \ln

(SS) = 0.246 + 0.618 ln(Chl-a)로 나타나고 있어 유사한 경향을 보이고 있다. 그리고 Chl-a는 호소에서 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC와의 관계에서 각각 0.72, 0.71, 0.71, 0.62로 일정한 상관성을 갖고 있음을 알 수 있었으나(Fig. 4), 박 등⁶⁾이 호소에서 Chl-a와 각 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}의 상관계수가 0.63, 0.28, 0.14로 나온 결과와는 대조적이다. 호소에서 유기물 지표물 Chl-a로 보는 경우가 많은데 본 조사에서도 Chl-a와 다른 유기물 지표와의 상관성이 비교적 높게 나타나고 있다. 호소 환경기준은 COD_{Mn}을 규정하고 있으나 내부생산을 하는 1차생산자는 Chl-a나 탄소량의 생물량으로 표현하는 경우가 대부분이다. 조류의 현존량이 높은 하절기에는 COD 값이 높았고 동절기에 낮았다. 이러한 계절적 변동은 Chl-a에서도 관찰할 수 있었다. 그러나 하천에서는 이같은 상관성이 거의 없는 것으로 나타났다. 하천의 경우 강우시 또는 유량증가시에 유역에서 유입되는 현탁물의 영향으로 SS농도가 증가할 경우 유기물 지표간의 상관성이 떨어지는 것으로 나타났다.

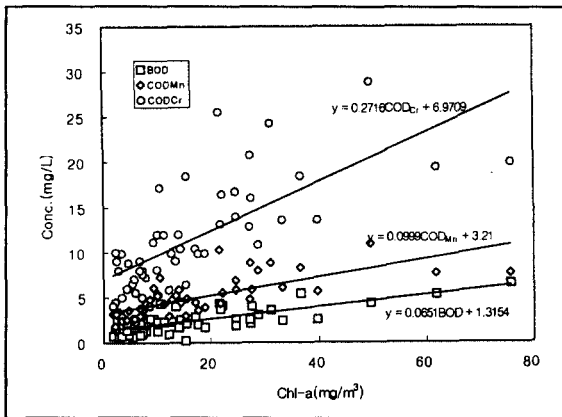


Fig.4. Relationship between chl-a and indexes of organic matter contents in lakes.

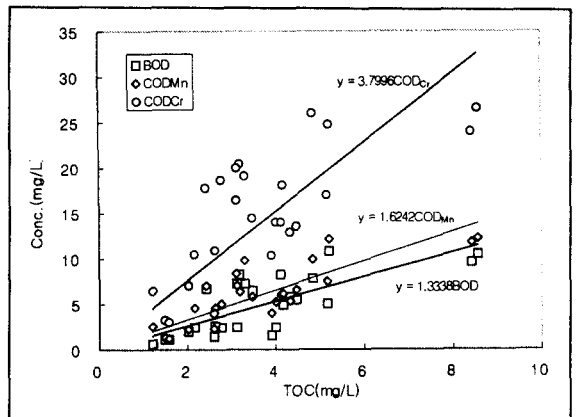


Fig.5. Relationship between TOC and indexes of organic matter contents in stream.

Table 4와 같이 TOC는 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}과의 상관성이 호소보다 하천에서 높게 나타났다.

Fig. 5는 하천에서 TOC와 각 항목간의 상관성을 나타낸 것이다. 그 값은 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}에서 각각 0.73, 0.78, 0.73으로 TOC의 적용가능성 여부도 앞서

설명한 여러 잇점을 토대로 반영될 수 있으리라 생각된다. 木幡²⁾은 하절기 해수에서 TOC와 COD_{Mn}에서 정 상관을 얻었으나 용존산소가 적은(3mg/L이하) 저층에서는 큰 차이가 있다고 보고하였다.

3. 외국의 수질기준과의 비교

COD_{Cr}을 적용하고 있는 외국의 수질기준을 Table 5와 같다. 크롬법을 적용하는 국가중 미국의 경우 수질 기준설정이나 수질오염규제가 주정부에 따라 다르므로 여기에서는 비교대상에 포함시키지 않았다. 프랑스의 하천

에서 COD_{Cr}/BOD의 비가 3~7배 정도로 나타나고 있어 본 조사에서의 COD_{Cr}/BOD비 2.9정도에 비하여 매우 높은 값이다. 그리고 이 같이 높은 비율은 BOD기준이 높을수록 즉 고농도로 갈수록 그 비율이 7배에서 3배로 낮아지고 있다.

Table 5. COD Water Quality Standard of Each Country

Country	Korea		France		Sweden	Malaysia	China	
Item	Rivers(BOD) (mg/l)	Lakes(COD _{Mn}) (mg/l)	Rviers(COD _{Cr}) (mg/l)	Rviers(BOD) (mg/l)	Rviers(COD _{Cr}) (mg/l)	COD _{Cr} (mg/l)	surface water (COD _{Cr}) (mg/l)	Surface water (BOD) (mg/l)
Class	I <1 II <3 III <6 IV <8 V <10	I <1 II <3 III <6 IV <8 V <10	A 1A <20 1B <20~25 2 <25~40 3 <40~80 4 >80	A 1A <3 1B <3~5 2 <5~10 3 <10~15 4 >25	- 1 <5 2 10 3 15 4 20 5 >20	A I <10 II A 25 II B 25 III 50 V 100 VI >100	I <15 II <15 III 15 IV 20 V 25	I <3 II 3 III 4 IV 6 V 10

중국의 경우는 강, 하천, 호수, 수고(댐, 저수지) 등의 이용기능이 갖추어진 수역에 대하여 地面水(Surface water)의 환경기준이 설정되어 있다. 1988년에 국가기준이 등급별로 세분화되면서 기준항목이 강화되었다. 그리고 COD를 망간법에서 크롬법으로 전환하면서 이에 따라 BOD의 기준 농도를 조정하였다. 조정이전의 수질 기준 1급, 2급, 3급은 COD_{Mn}의 경우 2, 4, 6mg/L이었으며, BOD는 2, 4, 6mg/L이었고 방법 및기준의 전환후 등급은 5등급으로 세분화하여 BOD기준의 경우 I, II, III, IV, V이 각각 3이하, 3, 4, 6, 10mg/L로 설정되어 우리나라와 비교할 때 I, II, III등급에서는 우리기준보다 높은 농도를 적용하고 있다. 그러나 BOD와 COD_{Cr}을 동시에 적용하는 중국기준을 우리나라의 BOD기준과 비교하여 볼 때 I 등급에서는 우리보다 높은 기준으로 COD_{Cr}/BOD의 비가 약 5정도이며, 하위 등급으로 갈수록 비가 작아지고 있다. 이것은 프랑스가 약 7에서 3배 정도로 감소하듯이 기준농도별 적용비가 달라지는 것을 알 수 있다.

유기물지표 항목으로 COD_{Cr}만을 적용하는 스웨덴과 말레이시아의 경우는 수질기준치에 약간의 차이는 있으

나 여기서 산정된 COD_{Mn}의 2.3배를 적용하여 COD_{Cr}으로 환산된 기준과 비교한다면 2.4이하, 7.1이하, 14.2이하, 19.0이하, 23.7이하로 I 등급을 제외하고는 COD_{Cr}으로 환산된 기준과 대략 비슷하게 구분된다. 전반적으로 우리나라와 동일하게 기준을 정하고 있는 일본을 제외하고는 등급이 낮은 부분에서 우리나라가 수질기준이 매우 엄격한 실정이다.

이와 같이 국가의 수질기준을 비교하여 보면 BOD와 COD_{Cr}을 동시에 적용하고 있는 중국, 프랑스의 경우 저농도(3mg/L)기준일 때 COD_{Cr}/BOD의 비가 5이상으로 나타나고 있어 본 연구에서도 BOD 기준농도별 항목간의 비율이 앞서 설명한 2.9정도와 다르게 나타나는지를 조사하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. 환경기준 II급수의 경우 BOD 농도 3mg/L이하에서 COD_{Cr}/BOD가 5.1이고, 3~8mg/L 사이에서 2.67이며, 8mg/L이상일 때 2.04로 감소되었다. 또한 COD_{Mn}/BOD비 역시 BOD농도 3mg/L미만일 때 2.16, 3~8mg/L에서 1.1의 값을 나타내며, 8mg/L 이상에서는 0.84로 낮게 나타났다(Fig. 7). 따라서 BOD 농도를 기준으로 유기물 지표항목을 추가 또는 전환할 때는 이를 충분히 검토하

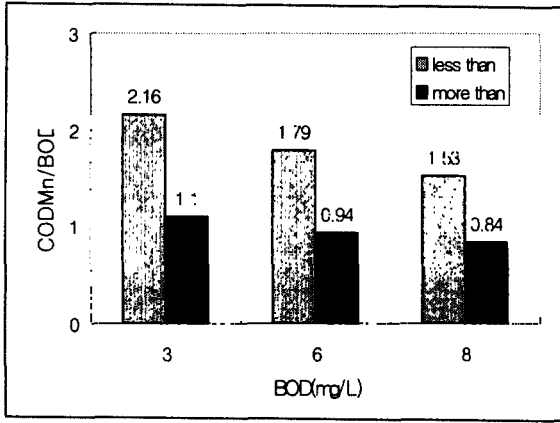


Fig. 6. COD_{Mn}/BOD ratio variation by BOD standards.

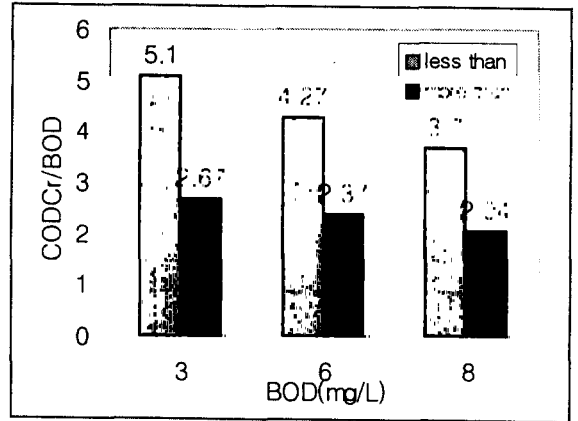


Fig. 7. COD_{Cr}/BOD ratio variation by BOD standards.

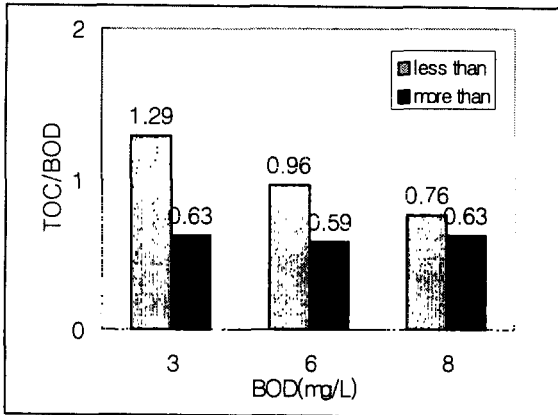


Fig. 8. TOC/BOD ratio variation by BOD standards.

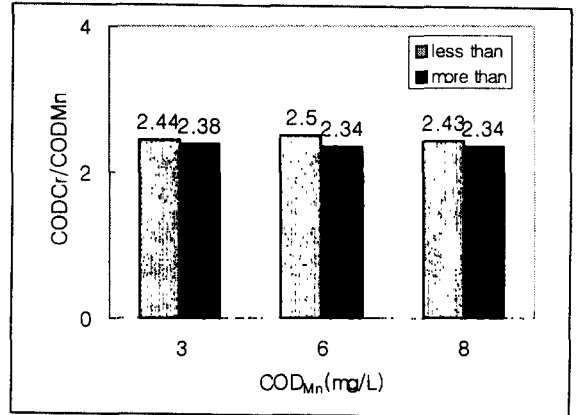


Fig. 9. COD_{Cr}/COD_{Mn} ratio variation by BOD standards.

여 BOD농도에 따라 적용비율을 결정하여야 할 것으로 생각된다.

호소와 하천에서 모두 COD_{Mn}와 COD_{Cr}의 비는 2.37로 나타났는데 동일한 환경기준 등급별 농도에 따라 이 비가 동일하게 적용될 수 있는지를 조사하였다. Fig. 9에서와 같이 COD_{Cr}/COD_{Mn}비가 기준농도에 따라 2.34~2.50로 큰 차이를 보이지 않으므로 COD_{Mn}를 COD_{Cr}으로 전환할 때 이 비를 적용하는 데 별다른 문제가 없을 것으로 생각된다.

또한 Fig. 8은 BOD 환경기준 등급별 농도의 TOC/BOD비의 변화를 나타낸 것이다. TOC/BOD는 3mg/L미만일 때 1.29이고, 3~8mg/L사이에서 0.63정도이며 8mg/L이상에서도 0.63의 값을 나타냈다.

이와 같이 우리나라가 호소와 하천에 대한 BOD, COD 기준을 변경 또는 추가할 경우에 고려하여야 할 사항을 세가지로 정리할 수 있다. 첫째는 호소와 하천의 수질기준중 유기물 지표항목을 동일하게 BOD 혹은 COD로 설정하는 것, 두 번째는 설정된 수질기준이 현실적으로 수환경에서 실행가능성이 있는지를 고려하여 저농도의 등급을 갖는 상수원수의 기준을 완화할 수 있는지에 대한 검토, 세 번째 COD_{Mn}를 COD_{Cr}으로 전환하는데 있어 BOD의 적용에 따라 앞서 나온 비율을 적용할 수 있는지에 대한 검토이다.

이외에 조사된 호소 및 하천의 시료농도가 유기물 농도로 고농도이기 보다는 저농도에 가까운 범위가 대부분이었기 때문에 농도구분에 의한 상관성을 뚜렷이 나타내

는 데는 충분치 못하며 이들 농도구분에 대한 상관성을 더 자세히 파악하기 위해서는 보다 다양한 시료성상을 갖고 농도범위가 넓은 환경시료를 대상으로 범위를 세분화하여 조사를 할 필요가 있다. BOD를 제외한 다른 항목의 경우 농도가 높아짐에 따라 타 항목과 상관성이 높아지는 것으로 나타나고 있어 오염심화하천이나 공장폐수 배출원이 있는 수체의 고농도의 시료를 조사하면 농도별 항목간의 비율이 변화할 가능성이 있을 것으로 생각된다. TOC의 경우 저농도에서는 약간의 문제점이 있으며 고농도에서는 BOD, COD에 비하여 정확하다는 보고도 있으나 최근에는 고효율 촉매를 장착한 측정기의 보급으로 이를 해결할 수 있다고 생각한다.

4. 유기물 지표의 용존태 및 현탁태의 분포

수중 유기물 농도를 나타내는 데는 여러 가지 방법이 있으나 앞서 설명한 바와 같이 수환경의 오염원이 외부유래인지 내부유래를 밝히는데 현탁태와 용존태로 나누어 설명할 수 있다. 본 실험에서는 GF/C로 여과하여 용존태와 현탁태를 구분하였으며 현탁태를 별도로 측정하는 것이 아니라 총농도에서 용존태 유기물 농도를 제한 값을 현탁태로 하였으므로 사용한 여지공경에 따라 이들 비율이 다르게 나타날 수 있다.

호소에서 용존태유기물과 현탁태유기물의 분자량에 의한 분류를 Fig. 1에서 보여주고 있다. 수중의 유기물은 여지공경에 따라 현탁태와 용존태로 분류되고, 또 용존태 유기물은 미생물이 작용하는 방법에 따라 크게 2가지로 분류되며(난분해성과 이분해성유기물), 이외에도 한외여과막을 이용한 분자량에 의한 분류도 있다⁷⁾. 본 연구에서는 1.2 μ m 공경의 여지를 사용하였기 때문에 Fig. 1의 구분과는 다소 상이하여 이에 대한 자세한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서의 각 항목별 용존태 및 현탁태의 비는 다른 연구결과와 다소 다르게 나타나고 있다.

용존태에서 하천과 호소 모두 DCOD_{Cr}, DCOD_{Mn}의 상관계수가 0.91, 0.93으로 그 비가 2.3로 나타나고 있다. 그러나 현탁태에서는 상관계수가 0.809, 0.492로 떨어지며 전체 상관계수도 0.58로 낮아지나

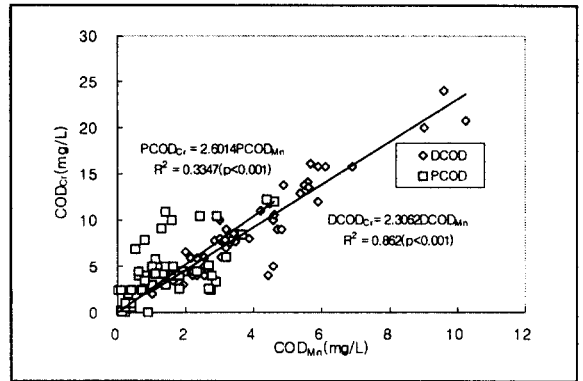


Fig. 10. Relationship between DCOD_{Cr} and DCOD_{Mn}, PCOD_{Cr} and PCOD_{Mn}.

PCOD_{Cr}/PCOD_{Mn}비는 2.6으로 용존태와 유사한 값을 나타냈다. 용존되어 있는 수중 유기물의 대표적인 인자로 유기탄소, DOC와 유기물 지표간의 상관성을 비교한 결과, DBOD는 호소, 하천에서 상관성이 낮았으며, DCOD_{Mn}, DCOD_{Cr}은 모두 TOC와 같이 호소보다 하천에서 다소 높았다. 그러나 현탁태에서는 반대로 하천보다 호소에서 상관성이 높게 나타나, 호소내에서 현탁성 성분은 내부생산 유래의 것들이 대부분이기 때문에 PCOD와 POC간에 상관계수가 다소 높게 얻어진 것으로 생각된다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 호수에서 COD_{Mn}, COD_{Cr}와 Chl-a와의 상관성이 높게 나타난 것으로 보아 주로 현탁태는 조류에 의한 영향이라고 볼 수 있다. 실제 田井 등¹⁰⁾은 조류를 배양해서 COD_{Mn}와 POC를 측정하고 그 비가 *Chlorella* sp. 0.66, *Stigeoclonium capricornutum* 0.80, *Stigeoclonium tenue* 0.89, *Chlamydomonas* sp. 0.75, *Microcystis* sp. 0.96이라고 보고하고 있어 그 비나 회귀식의 기울기의 차는 우점조류종의 차에 의한 것으로 추측된다. 본 연구에서도 Chl-a와 PCOD_{Mn}, PBOD는 각각 0.83, 0.75로 비교적 높은 상관성을 보이고 있어 특히 하절기 조류발생기에 현탁태 유기물농도와 관련이 깊은 것으로 나타났다.

福島 등⁵⁾의 호소내 용존유기물의 기원을 자외부 흡광도와 용존성 유기물 농도의 비로 추정한 결과에 따르면 유허거리에 따라 내부생산비율이 증가하는 경향을 나타내고, 호심에서는 외래성과 내생성이 길항하고 있다고 하

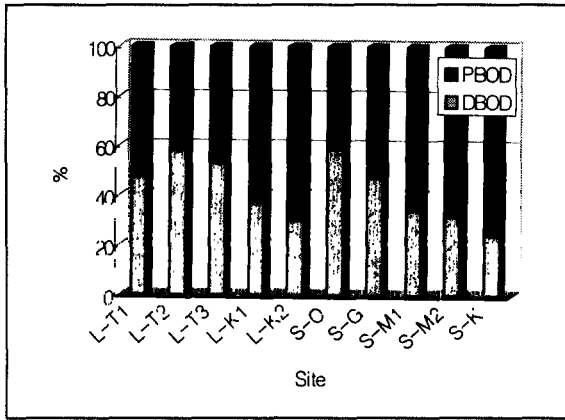


Fig. 11. Proportion rates of PBOD and DBOD in lakes and stream.

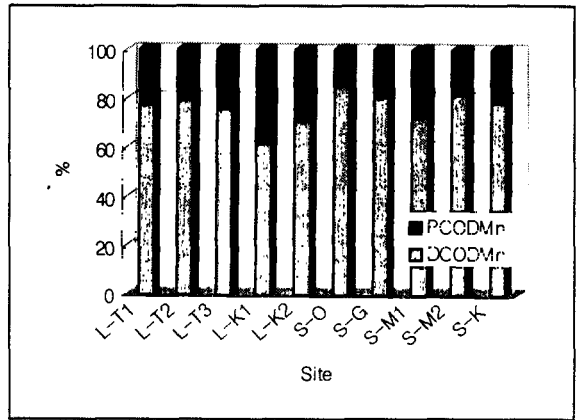


Fig. 12. Proportion rates of PCOD_{Mn} and DCOD_{Mn} in lakes and stream.

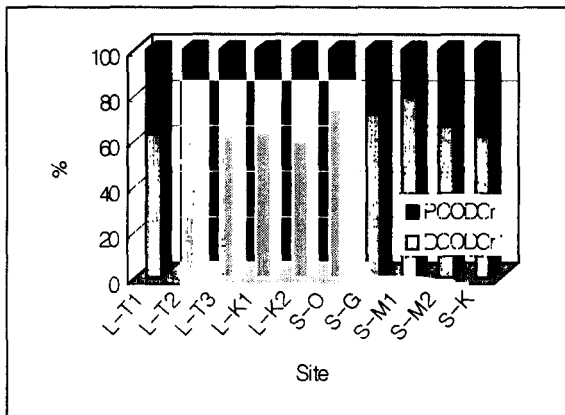


Fig. 13. Proportion rates of PCOD_{Cr} and DCOD_{Cr} in lakes and stream.

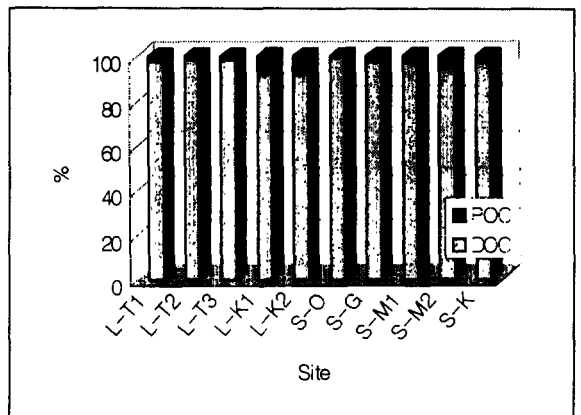


Fig. 14. Proportion rates of POC and DOC in lakes and stream.

였으며 동시에 외래성 용존유기물인 하천수 용존유기물에서는 내생성의 유기물에 비해 DCOD_{Mn}/DOC비가 낮다고 하였다. 이 때문에 호내 특히 외래성과 내부생산유래의 용존유기물량이 거의 같은 정도인 호심에서는 시기에 따라 그 비율이 변하고, DCOD_{Mn}와 DOC와의 상관계수가 낮게 된다고 하였다. 그러나 본 조사에서는 이 비가 호소 및 하천에서 각각 1.17, 1.32로 하천이 다소 높게 나타났다. 또한 COD_{Mn}/유기탄소농도의 비는 회귀식에서 기울기로 1.62이며 COD_{Cr}/유기탄소농도의 비가 3.8로 나타났는데 만약 COD_{Mn}/유기탄소농도의 비로 볼 때 이론적으로 탄소, 산소, 수소만으로 구성된 유기물(CH₂O)은 2.67, 식물플랑크톤의 평균구성의 유기물

(C₁₀₆H₂₆₃O₁₁₀N₁₆P)은 3.47로 나타나 실험치와 비교할 경우 적게 나오고 있다. 이것은 전에 지적한 바와 같이 Mn의 산화율이 50%이하이고 COD_{Mn}의 분석에서는 실제 유기물량이 과소평가될 수 있음을 지적하고 있으며, COD_{Cr}의 경우는 어느 정도 실험치가 이론치에 근접하고 있는 것으로 나타났다.

호소와 하천시료의 BOD, COD_{Mn}와 COD_{Cr}간의 용존태 및 현탁태의 비율을 조사하였다(Fig. 11~14). Fig. 11은 BOD에서 각 조성비를 나타낸 것으로 오염도가 높은 금강하구언 두 개 지점(L-K1, K2) 및 도심 및 공단을 지나는 하천(S-M1, M2, K)에서는 용존태가 차지하는 비율이 전체 20~40%의 범위이며 시료에 따라 그 조

성비의 변동폭이 크게 나타났다. BOD는 수중 유기물의 생분해성을 측정하는 경우가 많기는 하나 유기물이나 호소중 조류유래 유기물에서는 초기의 분해가 매우 늦으므로 실제 5일간의 배양결과로서는 농도의 과소평가 혹은 시료의 유기물 특성에 따라 상당히 다르게 나올 가능성이 있다.

Fig. 12에서와 같이 COD_{Mn} 는 이와 유사한 경향은 있지만 용존태가 차지하는 비율이 60~80%였으며 COD_{Cr} 은 70~80%의 범위였으나 전체 시료에서 고르게 나타나고 있다. 이는 COD_{Mn} 의 경우 시료에 따라 산화율에 의한 영향이 다르게 나타나며 COD_{Cr} 은 비교적 이 같은 경향이 작기때문으로 생각된다. 이것은 福島 등⁵⁾이 밝힌 COD_{Mn} 이 화학분해성과 생분해성이 반비례의 관계를 갖는다는 점과 현탁태 유기물이 과망간산칼륨에 의한 산화력으로 충분히 분해될 수 없다는 점을 시사한다고 생각된다. 또한 용존태라 하여도 화학물질이 다량 함유된 시료의 경우 COD_{Mn} 은 유기물의 총량, 이분해성 유기물질을 나타내는 경우 과소평가될 우려가 있다.

IV. 결론

하천 및 호소에서의 유기오염 지표로서 환경기준에서 적용하고 있는 BOD, COD_{Mn} 의 문제점을 살펴보고 환경기준항목의 상호 변환가능성을 알아보기 위하여 새로이 대두되고 있는 유기물 지표 항목으로 COD_{Cr} , TOC와 기존 지표항목간의 상관성 및 적용가능성에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 호소에서 BOD와 COD_{Mn} , COD_{Cr} 의 상관계수는 각각 0.71, 0.70으로 하천의 0.64, 0.63에 비하여 높았다. BOD와 Chl-a의 상관계수는 0.72로 나타났다.
2. 호소와 하천에서 모두 COD_{Mn} 와 COD_{Cr} 의 상관관계수는 각각 0.89, 0.94로 높게 나타나고 있으며, 전체 수역에서 상관계수는 0.986(p(0.001))으로 매우 높게 나타나고 있으며 그 비는 2.37로 나타났다. 호소의 수질기준 COD_{Mn} 을 이 비율로 적용할 때 1 등급을 제외하고 스웨덴 COD_{Cr} 기준과 유사한 경향을 보인다.

3. Chl-a는 COD_{Mn} , COD_{Cr} , TOC와의 관계에서 호소에서 일정한 상관성을 갖고 있음을 알 수 있었으며 이는 호소에서 유기물 지표를 Chl-a로 보는 것과 일치하였다.
4. TOC와 각 항목간의 상관성은 호소보다는 오히려 하천에서 높게 나타났다.
5. COD_{Cr}/BOD 는 BOD 농도 3mg/L를 기준하여 그 미만일 때 5.1이고 그 이상일 때 2.67이며, 8mg/L 이상일 때 2.04로 감소하는 것으로 나타나고 있다. 또한 COD_{Mn}/BOD 비도 BOD농도 3mg/L미만일 때 2.16이고 그 이상일 때 1.1로 나타나며, 8mg/L 이상에서는 0.84로 낮아지고 있어 새로이 환경기준을 추가 또는 전환할 경우에 기준농도별 비율이 다르게 적용되어야 함을 알 수 있었다.
6. 호소와 하천에서 모두 COD_{Mn} 와 COD_{Cr} 의 비는 2.37로 호소와 하천에서도 동일한 비율을 보이나 기준 농도별로 이 비가 동일하게 적용될 수 있는지를 조사한 결과 COD_{Cr}/COD_{Mn} 비가 기준 농도에 따라 2.34~2.50로 큰 차이를 보이지 않았다.
7. COD_{Mn} /유기탄소농도의 비는 1.62이었으며 COD_{Cr} /유기탄소농도의 비는 3.8로 이론적으로 간단한 유기물(CH_2O)이 2.67, 식물플랑크톤의 유기물($C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$)이 3.47인데 비교하면 COD_{Cr} 이 이론치와 비슷하게 나타났다.
8. 수중 BOD농도에서 용존태가 차지하는 비율이 전체 20~40%의 범위이며 시료에 따라 그 조성비의 변동폭이 크게 나타나고 있다. COD_{Mn} 는 BOD와 유사한 경향은 갖지만 용존태가 차지하는 비율이 60~80%였으며 COD_{Cr} 은 70~80%의 범위를 지나 전체 시료에서 고르게 나타나고 있어 BOD, COD_{Mn} 은 유기물의 특성, 산화제의 영향으로 시료중 유기물 총량을 나타내는 데 과소평가될 우려가 있다.

참고 문헌

1. Thurman E. M., 1985, Organic geochemistry of natural waters, Kluwer Academic Publishers,

- Dordrecht, The Netherlands.
2. 木幡邦男, 1993, 水域での内部生産物質の定量法, 第1回 地域 ワクショップ-水系の有機物-, 日本國立環境研究所.
 3. 국립환경연구원, 1996, 환경자료집.
 4. 공동수, 1997, 국내호소의 영양상태 판정기준에 관한 제고, 하천·호소의 수질보전과 유역관리에 관한 한·일 공동세미나, 국립환경연구원.
 5. 福島武彦 等, 1997, 湖沼の有機物指標, 日本水環境學會誌, 20(4) : 238-245.
 6. 박선구, 1998, 각종 수질시료의 COD 비교·평가에 관한 연구, 한국수질보전학회, 14(2) : 197-208.
 7. 박제철, 1996, 霞ヶ浦における溶存態有機物の舉動と生成機構に関する研究, 학위논문.
 8. 최의소, 1996, 수질정책 선진화를 위한 제언, 한국수질보전학회, 12(4) : 325-331.
 9. 환경부, 1997, 수질오염공정시험방법.
 10. 田井慎吾, 針生晋, 岡田光正, 須藤隆一, 1978, 富營養化の評価ならびに制御指標の検討, 水處理技術, 19:429-443.