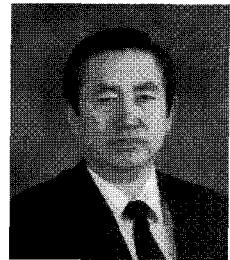


# 수질 오염물질의 신뢰성 있는 측정분석<1>



류재근

국립환경연구원 수질연구부장

## 1. 서론

지구상에 존재하는 물중 순수한 물 그 자체로 존재하는 것은 없다. 물에는 필연적으로 다른 물질이 섞여 있기 마련이고 그러한 물질은 우리에게 유익할 수도 있고, 유해할 수도 있다. 우리가 이용하는 물은 대부분 지표 위를 흐르는 지표〈하천, 호소, (댐)〉수로서 그 물이 어디로 흘러왔는가에 따라서 그 물에 섞인 물질도 다르고 그 순수함도 달라진다. 그러므로 이러한 물의 치료에는 그 오염도에 대한 정확한 진단이 선행되어야 하고 이러한 진단은 사람에 대한 의학적 진단보다 어려운 경우가 많다. 사람의 경우, 의사의 오진으로 건강한 사람이 목숨을 잃기도 하지만, 물에 대한 진단 역시 이와 다를 바가 없다. 물에 유입되는 유해물질은 대부분이 ppb( $10^{-9}$ , parts per billion) 수준이어서 최소 10년 이상의 분석 경험을 가지고 있는 연구원의 감독하에 최신의 정밀 분석기기로 측정하여야 신뢰성 있는 데이터를 얻어 물의 오염상태를 정확히 진단할 수 있다. 세계 보건 기구(WHO)에 의하면 물중에는 약 750종의 물질이 검출되었으며 그 중 150종은 무기물질이고 600종은 유기물질이며 그 양은 ppt( $10^{-12}$ , parts per billion) 단위로 들어 있다고 보고하고 있다. 물에 유입되는 유해물질은 대부분이 ppb(10억분의 1)에서 ppt(1조분의 1) 수준이다.

따라서 수질오염 물질을 분석하려면 최소한 1ppb 수준의 오염도를 측정할 수 있어야 하는데, 1ppb의 분석작업이란 서울에서 뉴욕까지의 거리 10,000km 중에서 1mm를 찾아내어야 하는 정도의 정밀도를 요하는 작업이고, 세계 인구 50억중에서 5명을 찾아내야 하는 매우 힘든 작업이

다. 또한 ppt 오염 수준이란 저수용량이 2억톤인 팔당물에 소주 반 병 정도의 오염물질이 섞여 있는 농도이다.

아무리 최첨단장비라 하더라도 이와 같은 농도의 오염물질분석은 기기의 검출한계(Detection Limit) 수준에 해당하는 양으로서, 이를 검출하는 데에는 한계가 있으며 자연 오차가 생기게 마련이다.

그러나 환경분야의 전문가라고하는 사람들이 이와 같은 농도의 분석 결과를 바라보는 시각도 제각기 다르다. 예를 들어, 수돗물중의 납 농도의 분석치를 어떤 기관에서는 1ppb라 하였고, 또 다른 기관에서는 3ppb라고 하였다면, 대다수의 환경 전문가들은 두 기관의 농도 차가 3배나 된다고 주장한다.

그러나, 이와 같은 차이도 서울에서 뉴욕까지의 거리를 측정한 결과, 단지 2ppb, 즉 2mm 정도의 차이가 난 정도라고 설명하면 이 두 측정치는 대단히 우수한 결과가 되고 만다.

최근들어 많은 환경오염물질들의 분석결과가 최첨단 장비라는 질량분석계(Mass Spectrometer)로 분석되어 발표되고 있다. 필자는 질량분석분야의 전문가는 아니지만 무기분야에 사용되는 ICP/MS나 유기분야에 사용되는 GC/MS도 장비의 성능, 즉 분해능(resolution)과 분석자의 숙련도에 따라 산출되는 결과는 매우 큰 차이를 나타낼 수 있다.

이는 같은 자동차라고 할지라도 자동차의 배기량에 따라 주행 가능한 최대 속도에 차이가 나는 것과 같으며, 또한 운전 경험이 1년인 사람과 운전경험이 10년인 사람이 운전하는 차의 승차감이 다른 것과 같은 이치이다.

미국의 화학물질목록(Chemical Abstract)에는 '96년 현재 약 1,200만 가지의 화학물이 등록되어 있다고 한다.

앞서도 언급한 바와 같이 물중에는 매우 많은 종류의 유기 물질과 무기물질이 존재한다.

수질시료중 어떤 물질을 분석하고자 할 때 아무리 우수한 최첨단장비라 할지라도 분석 대상물질이외의 나머지 물질은 전부 불순물로 제거되어야 분석대상물질이 불순물에 의한 방해를 받지 않고 정밀하게 분석가능한데, 이 때 요구되는 것이 바로 교과서에서는 설명되어 있지 않은 경험인 것이다. 물론 이론도 매우 중요하다. 그러나 1,200만 가지나 되는 이 많은 화합물이 빚어내는 조화를 어떻게 교과서적인 이론만 가지고 설명할 수가 있을까?

즉, 지구상에 존재하는 각종 형태의 물을 분석할 때, 내가 분석하고자 하는 물질 이외에 다른 어떤 물질들이 존재하고, 그것들이 과연 분석치에 어떤 영향을 미치는지 자신 있게 이야기할 수 있는 사람은 없다. 다만, 첨단장비라는 도구(tool)를 가지고 자기가 알고 있는 지식의 한도에서 유추해 낼 뿐이다. 더욱이, 이 첨단장비도 사용하는 사람에 따라 그 분석 결과는 많은 차이를 나타내며, 사용하고 있는 장비에 대한 철저한 이론적 이해와 수년간의 경험을 가진 사람들조차도 ppb 수준의 분석에는 상당한 차이를 나타내고 있는 실정이다.

같은 양의 수은이나 비소를 분석하는데도 음용수중의 수은과 비소를 분석하는 것과, 폐수중의 수은과 비소를 분석하는 것은 다르다. 왜냐하면 시료의 기질(substrate)이 제각기 다르기 때문에 이들을 분석할 때 나타나는 다른 물질에 의한 방해 효과도 제각기 다르기 때문이다.

오늘날 발표되고 있는 수 많은 종류의 수질분석 결과들은, 과연 얼마만큼 많이 동일시료에 대해 측정이 반복되어 어느정도 신뢰도를 가지고 발표되고 있으며, 또한 발표에 앞서 그 분석 결과를 얼마나 깊이 있게 고찰했는지 우리 모두는 연구자적 양심에 따라 다시한번 반추해 볼 일이다. 그러나 일부 연구소에서는 전문가의 감독도 없이 분석 경험이 적은 연구원에 의해 측정된 결과를 검증도 없이 발표하여 분석결과에 대한 신뢰성이 낮아지고, 국민들에게 과도한 불안감을 주는 사례가 종종 나타나고 있다. 그러나 물에 유해물질이 들어 있음에도 불구하고 수질 연구자가

정확한 확진을 하지 못하면 오염된 물이 그대로 시민들 입에 들어가게 될 것이다. 우리나라의 하천 및 호수의 강수량에 따라 더러워진 흙탕물이 얼마만에 깨끗한 맑은 물이 되는가? 우리나라의 하천과 호수의 특성을 제대로 평가하려고 한다면 우리의 하천을 외국과 비교하는 것도 좋겠지만 그보다는 우선 하천의 하상계수 및 수질분석에 대한 신뢰도를 구축해야 한다고 본다. '89년 중금속 파동, '90년 THM사고, '91년도에 Phenol 낙동강 사고와 '92년도에는 한강의 물고기 폐사 그리고 '94년 영산강 폐죽음과 '96년 임진강 물고기 폐죽음, 낙동강 하류 용어가 왜 죽었는가에 대한 평가를 하는데는 우선적으로 측정의 신뢰도가 구축되어야 한다. 사람의 질병을 잘못 진단하면 암환자로도 만들 수 있고, 폐질환자로도 만들 수 있다. '93년 세균 파동 및 Pb 오염들에 대해 측정신뢰도를 구축하려면, 3차례의 분석 결과를 평가한 후에 국민들 앞에 발표하는 것이 기본이라고 생각된다.

물고기가 죽었을 때 왜 죽었는가를 파악하는 것이 중요하다. 물고기가 죽은 요인은 수명을 다하고 죽는 자연사, 질병에 의한 어병사, 용존산소나 탁도의 원인에 의한 호흡장애사, 독성물질에 의한 어독사로 구분되는데 그 원인별로 보면 다음과 같다.

어병사의 경우는 병원성 바이러스, 병원성 세균이나 곰팡이, 기생충에 의한 것으로, 죽는 과정을 보면 시간적으로 급속하지 않으며 그 증후로 어체 표면이나 내부에 가시적인 부스럼 증상이 나타난다. 급성독성에 의한 어독사의 경우는 어류군집 하천에 살고 있는 물고기 전체가 모두 폐사되며 역시 그 증후는 어체의 기형이나 신체기관의 혼란, 어체 표면의 반점 등이 가시적으로 나타난다. 이에 반해 용존산소 결핍이나 탁도 증가에 의한 용존산소량의 감소에 의한 질식사의 경우는 신진대사 활성도가 떨어진 생활사망기의 어류 등에 선택적으로 나타나는 반면, 어체에 가시적인 증후는 나타나지 않는 것이 일반적이다.

1996년 낙동강 하류에 어류(옹어)가 죽은 경우는 주로 성어로서 어체 표면에 어병이나 어독에 의한 가시적 증상이 나타나지 않았을 뿐만 아니라, 수질조사 결과에서도 어

체에 독성을 주는 독성물질이 검출되지 않았음을 볼 때, 홍수기에 쓰레기, 비점오염원에서 발생되는 오염물질, 축산 및 유기성오염물질이 떠내려와 침적된 만입부에 용존산소가 1ppm 이하로 결핍된 상태로 호흡장애로 인한 질식사로 볼 수 있다.

어류의 성장에 적합한 용존산소의 농도는 어종에 따라 다르나 대략 5ppm 이상이며, 용존산소가 2ppm 이하에서는 어류성장에 현저한 제한이 일어난다. 소하천 물고기 폐사의 경우 용존산소가 거의 고갈되는 혐기성 조건(용존산소기준) 0.1ppm으로 특히 용존 산소의 농도가 더욱 떨어지는 야간에 어류의 치사가 일어났다고 판단된다.

물 속에 유기물이 많아지면 유기물을 이용하여 살아가는 호기성 및 혐기성 박테리아가 번식하는데 이때 물 속의 용존산소가 소비된다. 물 속의 용존산소는 공기중의 산소가 녹아들어가거나 물 속 식물의 광합성에 의한 것인데 물 속에 산소가 많거나 온도가 높을 때는 공기중으로 쉽게 날아가 버리지만 부족할 때는 빨리 공급되지 않는다. 이런 이유로 물 속에 유기물이 많으면 물고기가 죽는 현상이 일어난다. 특히 비가 내리고 4~5일이 지난후 햇빛 및 온도가 상승했을 때, 생활하수, 축산폐수 등이 유입된 하천에서는 혐기성 박테리아의 왕성한 활동으로 산소가 고갈되어 물고기가 죽게 된다. 이러한 경우는 '92년 한강 물고기(살치, 누치) 폐사사건, 영산강 물고기(누치, 잉어 등) 및 '96년 낙동강 하류 응어 떼죽음 사건 등을 들 수 있다.

물 속에 산소가 부족하게 되면 물고기가 죽는 일 외에도 여러 가지 오염문제가 생긴다. 산소가 부족하여 물고기가 죽을 정도가 되면 하천이나 호수의 바닥은 까맣게 되고 공기방울이 떠오르고 scum(스컴)이 발생하며 가스가 나오면서 나쁜 냄새가 나기 시작한다. 또한 하천 및 호수에 녹조현상이 발생되어 그 scum이 떠올라와 수질이 저하되는 현상이 발생되는 경우 물고기가 폐사하는 원인이 되고 있다. 수질 오염물질의 정확한 진단을 위해서는 분석 전문가의 분석철학을 바탕으로 용기 시약, 기계 작동 등의 파악으로 분석을 시작하기 전부터 끝날때까지 전 과정을 점검하면서 분석결과를 도출하고 그 Data의 신뢰도를 구축하기 위하

여 평가 분석하는 자가 되어야하고 분석시 의문이 나면 수시로 분석 책임자에게 평가 받는 자세가 필요하다고 본다.

## 2. 수질 오염물질에 대한 정확한 측정분석 시행되어야

환경오염물질에 대한 측정분석이 과거에서부터 지금까지 수년간 이루어져 왔으나 측정분석결과에 대해 정부, 학계, 연구기관, 민간단체 등 각 기관별에 따라 그 결과의 정확도와 신뢰도의 정당성을 주장하는 등의 논쟁으로부터 측정결과에 대한 불신감이 증가되고 있으며 한 예로서 1996년 어느 공단 주변 하천에서 수은 검출 여부를 놓고 그 측정방법이 널리 이용되어 믿을 만한 공식적인 방법이냐 아니냐의 논쟁에만 매달리다 보니 정작 국민들에게 측정결과의 신뢰도와 정확도를 알게 해주는 중요한 점들을 간과해 버리고 말았다.

이러한 수은 검출여부 논쟁의 전개과정을 보면서 이와 같은 논쟁이 우리나라의 수자원 보존과 국민에게 안전한 식수를 공급하고 국민의 건강향상을 추구하는데 문제점을 던져주어 수질관리를 위한 측정분석방법이 얼마나 중요한 가를 일깨워 준 사건이라고 사료된다.

이러한 수은 검출여부 논쟁의 전개과정을 보면서 이와 같은 논쟁이 우리나라의 수자원 보존과 국민에게 안전한 식수를 공급하고 국민의 건강향상을 추구하는데 문제점을 던져주어 수질관리를 위한 측정분석방법이 얼마나 중요한 가를 일깨워 준 사건이라고 사료된다.

수은 검출여부 등 환경오염물질 측정결과에 대한 논쟁은 국민보건이나 환경보전을 위한 발표자의 높은 열정도 좋지만 수질 오염도의 지표 항목을 정확히 측정하기 위한 몇 가지 주요한 점을 인식케 하여야 한다.

첫째는 수질 오염도의 지표 항목을 정확히 측정하기 위해서 수질의 대표성을 가질 수 있는 지점인가, 어떻게 채취하였는가, 어떤 용기를 사용하였는가, 운반과정은 어떻게 하였는가의 중요성을 인식케하여 수은이 검출되었다는

점을 강조하기보다는 수은 시료채취 방법 및 보존에 대한 지식이 충분하지 않은 국민들에게 불안감을 조성하게 해서는 안될 것으로 사료된다.

둘째는 채취된 시료에 대한 화학적 조성을 파악하여 전처리는 어떤 방식으로 하여야 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 있는가 등의 시료전처리 방법을 심도있게 명시해야 할 것으로 사료되며 수질오염공정 시험방법상의 중금속에 대한 각 항목별 전처리는 일본 및 국제표준규격 (ISO)과 비슷하며 다음의 <표 1>과 같이 구분하여 시험할 것을 고시화하고 있다.

셋째는 어떤 방법을 이용하여 측정분석하였으며 사용된 분석장비는 무엇이며 그 분석장비가 검출할 수 있는 데이터의 한계는 무엇이며 그 데이터 처리는 어떤 방식으로 이루어졌는가 데이터의 검증은 정확하게 수행되었는가 등의 종합적인 분석방법이 심도있게 검토된 후에 그 데이터를 언론 등에 발표하는 것이 우리나라의 측정분석방법이 세계화 및 국제적 수준임을 국민들에게 인식케하는 것이며 국민들에게 공급되는 식수가 안전하여 안락한 생활을 할 수 있으리라 사료된다.

끝으로 본 연구기관에서 측정분석한 결과가 옳다고 여기는 것처럼 다른 기관에서 실험한 결과도 정확하다는 것을 생각하지 않으면 안된다고 사료되며 모든 실험자가 최선을 다하여 측정분석하는 것은 당연한 것이며 아울러 상대의 측정결과치가 본인의 결과치와 다를 때에는 관련 전문가들과 과학적인 증거를 가지고 충분한 토의를 거쳐 그 이론을 검증하여야 한다.

위에서 서술한 내용처럼 어떤 문제의 상황이 발생되었을 때 그 문제 해결을 위해 합리적이고 적합성이 있도록

문제의 이론을 전개하였을 때 국민들에게 공급되는 식수의 불신감을 해소할 뿐만 아니라 안전하다는 사회적 분위기를 조성할 수 있으리라 사료된다.

생화학적 산소요구량(BOD)은 수중의 유기물 농도를 측정하는 일반적인 방법으로서 시료의 미생물 배양조건 (20°C의 어두운 곳에서 5일간)에 따라서 용존산소 소모량이 다르며 특히 시료 성상에 따른 회색배율을 얼마나 정확히 했느냐, 고농도의 폐수인 협기성시료의 경우 미생물이 자랄 수 있도록 어떻게 식종했느냐에 따라 정확하고 신뢰성 있는 측정 데이터를 얻는데 매우 중요하게 좌우된다. 또 다른 측정방법으로 화학적 산소요구량(COD)이 있는데 사용되는 시약은 어떤 저울 및 메스실린더를 사용하여 정확히 측정하였는가, 가열시간(30분)과 온도(60-80°C)는 어느 정도 하였는가, 특히 적정에 소모되는 과망간산 칼륨량의 눈금을 얼마나 정확히 측정하였는가에 따라 수질 오염도를 정확히 평가할 수 있어 효율적인 수질관리가 이루어 질 수 있다고 사료된다.

수질의 오염도를 평가하는 부유질의 측정결과는 여과기를 사용하여 여과전후 얼마나 정확히 그 무게를 측정하느냐에 따라 그 값이 다르다. 그리고 중금속을 측정하는 방법으로는 원자흡광광도법(AA), 흡광광도법, 유도결합플라스마 발광광도법(ICP)등이 있는데 측정하고자하는 금속의 종류에 따라 검출한계가 다르나 일반적으로는 납 등을 제외한 대부분의 금속은 AA가 ICP보다 검출한계가 더 우수하고, 분석장비에 대해 얼마나 최적의 조건을 마련하느냐에 따라 정확하고 신뢰도있는 데이터를 얻을 수 있어 국민들에게 측정데이터의 불신감을 해소시킬수 있을 것으로 사료된다.

(표 1. 중금속 전처리 및 측정분석방법)

시료성상	형태	분해용기 및 방법	측정방법
유기물함량이 적은 깨끗한 하천수, 호수수	크롬, 6가 크롬, 아연, 구리, 카드뮴, 납, 망간, 비소, 니켈, 질산	비이커, 질산에 의한 증발농축	원자흡광광도법, 흡광광도법, 유도결합플라스마 발광광도법
유기물함량이 비교적 높지 않고, 금속의 수산화물, 산화물, 인산염 및 황화물을 함유하고 있는 시료		비이커, 질산 — 염산에 의한 증발농축	
유기물을 함유한 대부분의 시료		킬달플라스코, 질산 — 황산에 의한 증발농축	
유기물을 다량함유하면서 산화분해가 어려운 시료		킬달플라스코, 질산-과염소산에 의한 증발농축	
점토질 또는 규산암을 함유한 시료		비이커, 질산-과염소산 — 불화수소산에 의한 증발농축	

\*수은의 전처리 및 분석 방법은 위와 약간 상이함.