

## 수질환경기준의 유기물질 측정방법 개선방안

최지용 · 한대호

한국환경정책평가연구원

### Improvement of Measuring Organic Matters in Water Quality Standards

Ji-Yong Choi · Dae-Ho Han

Korea Environment Institute

#### 1. 서론

현재 수중에 존재하는 유기물질의 농도를 분석하는 방법으로는 생화학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand; BOD), 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand; COD<sub>Cr</sub>, COD<sub>Mn</sub>) 및 총유기탄소(Total Organic Carbon; TOC) 측정법 등을 들 수 있다. 이들 분석방법 중 화학적 산소요구량을 측정하기 위해서 우리나라에서는 산화제로 과망간칼륨(KMnO<sub>4</sub>)을 사용하는 COD<sub>Mn</sub>법을 기준시험법으로 사용하고 있으나 COD<sub>Mn</sub>법에 의한 유기물질 분석방법은 중크롬산칼륨(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) COD<sub>Cr</sub>법에 비하여 산화력이 낮기 때문에 수중에 존재하는 난분해성 유기물을 포함한 총 유기물질의 농도를 정확하게 측정하기가 불가능하다고 지적되고 있다.

이러한 단점을 인지하고 있음에도 불구하고 국내에서 유기물질의 분석방법인 COD<sub>Mn</sub>법을 COD<sub>Cr</sub>법으로 전환하지 못하는 이유는 이제까지 축적된 자료가 COD<sub>Mn</sub>으로 분석되었다는 점과 분석방법의 전환으로 인하여 산업계에 미치는 경제적 및 기술적인 영향을 줄 수 있다는 문제점을 내포하고 있기 때문이며 유기물 농도가 낮은 하천과 호소의 경우에는 COD<sub>Cr</sub>법에 비해 COD<sub>Mn</sub>법이 더 재현성이 큰 것으로 보고되고 있다. COD측정법에 대한 정책의 일환으로 우리나라는 1997년부터 침출수에 한하여 방류수 규제를 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법을 병행하여 적용하다 2001년 6월 이후부터는 COD<sub>Cr</sub>법으로 전환하여 시행하고 있다. 또한 최근에 세계적으로 BOD, COD의 대안방법으로 총유기탄소(TOC)법이 크게 대두되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 우리나라 수질기준의 유기물 측정방법으로 규정되어있는 COD<sub>Mn</sub>법을 COD<sub>Cr</sub>법, TOC방법과 다각도로 비교·분석하여 COD기준의 변경 가능성 검토와 현행 측정 자료를 비교 검토하여 향후 우리나라에서의 유기물 농도의 기준 제정을 위한 측정방법 선정에 필요한 대안을 제시하는데 그 목적이 있다.

#### 2. 유기물 측정방법의 검토 및 문제점

##### 2.1. 유기물 측정방법의 검토

COD 측정방법의 변천과정을 살펴보면 미국의 Standard Methods에서는 1946년부터 COD<sub>Mn</sub>법을 채택했다가 1965년부터 고농도 하수의 COD측정에 적합한 COD<sub>Cr</sub>법으로 개정하여 현재까지 사용하고 있다. 우리나라의 현행 유기물 측정값은 하천의 경우에는 BOD로 호소의 경우는 COD<sub>Mn</sub>값을 공식적인 기준으로 유지하고 있다. 이중 COD법은 '70년대말 일시적으로 크롬법을 사용하기도 하였으나 일본의 수질환경기준을 참고하여 '80년 초에 망간법으로 도입하여 지금까지 유지가 되고 있다.

이런 망간법 COD 기준은 '97년 환경단체, 국회 등에서 환경기준의 선진화를 위해서 COD 크롬법으로 전환해야한다는 요청에 따라 '97년 국립환경과학원에서 COD 전환에 대한 기본 연구를 수행하였다. 또한 매립시설 침출수에 대해서는 침출수중 난분해성 유기물질이 다량이고 이를 처리하기 위해 펜톤 처리하는 과정에서 촉매제로 사용하는 철에 망간이 불순물로 함유되기 때문에 결과적으로 COD 측정치를 높이는 사유가 된다는 것이 발견되면서 이에 대한 대책으로 '97년 8월부터 '01년 6월까지 두 방법 중 선택 적용 하였으며 '01년 이후 크롬법으로 전환하여 현재 시행중에 있다. 또한 최근에 미량유기물에 대한 관리와 측정의 필요성이 제기됨에 따라 미량유기물질 분석이 가능한 TOC를 유기물질 측정방법으로 전환하자는 의견이 대두되기 시작하였으며 '05년 국립환경과학원에서 총유기탄소에 대한 공정시험법을 개발함으로써 TOC의 적용을 가능하게 하였다.

##### 2.2. 유기물 측정방법의 문제점

지난 10여 년간 우리나라 대부분의 호소의 수질은 BOD의 경우에는 약간 감소하거나 일정한 수질은 나타내고 있는 반면, COD<sub>Mn</sub>은 지속적인 증가 추세를 나타내고 있다. 이러한 현상은 팔당호뿐만 아니라, 상류인 소양호나 충주호에서도 나타나고 있다. 소양호나 충주호인 상수원 호소에서의 COD<sub>Cr</sub>/

E-mail: jychoi@kei.re.kr  
Tel: 02-380-7617

Fax: 02-380-7644

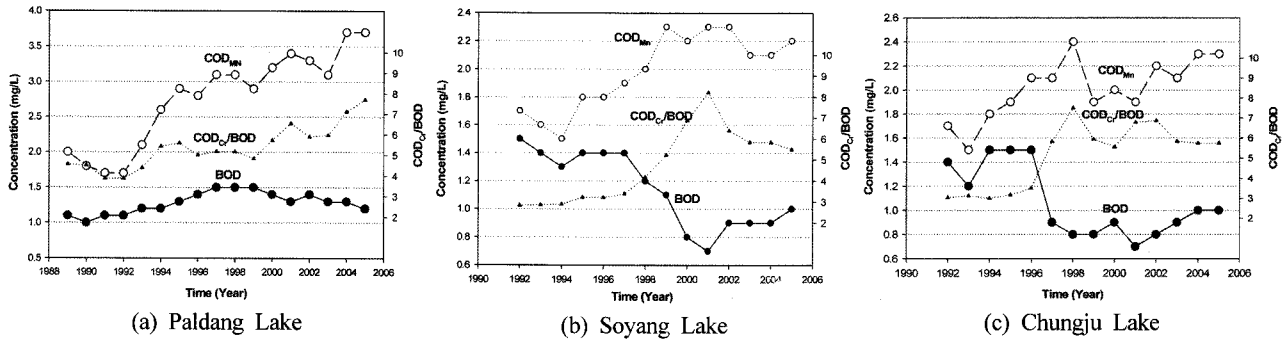


Fig. 1. Trends of organic matter concentration in major lakes.

BOD의 비율이 과거 4에서 6-7 정도로 증가하는 것으로 나타났으며, 특히 팔당호의 경우에는 COD<sub>Cr</sub>/BOD의 비율이 8까지 증가되며 또한 지속적인 증가추세를 나타내고 있다(환경부, 2005; 김 외, 2006). 이러한 결과는 호소 내 생물학적 분해 가능한 물질의 제어는 이루어지고 있지만, 생물학적으로 분해 불가능한 물질은 처리되지 않고 계속하여 축적되고 있음을 알 수 있다.

따라서 과거에는 유기오염물질의 성상이 난분해성 유기물의 비중이 상대적으로 적어 COD<sub>Mn</sub>법으로 측정하는 것에 문제가 제기되지 않았으나 최근 들어 하수 및 폐수중 분해 가능한 유기물처리의 효율이 높아짐에 따라 난분해성 유기물질의 부하가 상대적으로 커지면서 그 결과로 COD<sub>Mn</sub>으로 측정할 수 없는 유기물에 대한 문제점이 부각되게 되었다. 이와 함께 대부분의 선진국들이 COD<sub>Cr</sub>으로 유기물질 측정을 시행하고 있어 환경기준의 선진화를 통한 관리기준의 강화를 위해서 COD<sub>Mn</sub>법의 전환 필요성이 대두되고 있다.

### 3. 국내 · 외 유기물질관련 수질기준, 측정결과, 상관성 비교 · 분석

#### 3.1. 수질관련기준

수질관련기준에는 대표적으로 수질환경기준과 수질규제기준이 있다. 본 연구에서는 논의의 핵심이 COD 등 유기물질에 대해 중점적으로 검토하고자 한다.

##### 3.1.1. 수질환경기준

유기물 관련 수질환경기준에는 BOD와 COD가 가장 일반적인 지표로 활용하고 있다. COD의 경우, 우리나라와 일본의 COD 수질기준은 호소수질기준에 적용되며 COD<sub>Mn</sub>법에 의해 기준치가 정해져 있다. 또한 중국의 경우는 지표수의 사용용도에 따라 5개 등급으로 분류하고 있으며 기준으로는 과광간지수로 나타내는 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법 기준을 같이 사용하고 있다. 이런 COD<sub>Mn</sub> 기준이 마련되어 있는 아시아 국가와는 다르게 독일, 프랑스 등의 유럽에서는 COD<sub>Cr</sub>법에 의해 수질기준치가 규정되고 있는 것으로 조사되었다. 특히 EU 국가들은 이화학기준보다 생태건강성기준개발에 중점을 두고 추진하고 있다. 즉, 2000년 Water Framework Directive(WFD)에 따라 기존의 지표수 수질기준은 2007년 12월

까지, 지하수의 경우는 2013년 12월까지 이 지침서에 따라 각 회원국들이 각국의 기준 및 모니터링 자료를 마련하게 함으로써 수질기준도 생물 평가를 기준으로 5등급체제로 변경될 것으로 예상되며 유기물측정과 같은 화학적 기준은 보조적인 수단으로 전환될 것이다. 미국의 경우에는 하수도 정비 및 유기물질 처리가 거의 완료되고 위해성 및 수생생태계 보호를 중심으로 환경기준으로 마련되어 유기물 기준은 주로 DO만 사용하거나 일부 주는 별도의 유기물질 오염도 기준이 없는 상태로 유지되고 있다.

TOC는 일본과 미국의 경우 TOC와 관련하여 이미 공정시험법은 마련되어있으나 환경기준으로 설정된 사례는 없다. 그러나 독일에는 우리나라, 미국, 일본과 같이 법령에 근거하는 규정으로 정해진 수질환경기준은 없으나 주간 물관리 업무의 조화와 조정, 협조를 유지하려는 목적으로 주정부들의 물관련 전문가로 구성된 주간 물분야 협력위원회(Laenderarbeitsgemeinschaft wasser; LAWA)가 국민들의 수질이해를 쉽게 하려는 목적으로 수질지도를 1976년에 처음으로 작성하면서 정한 하천의 수질등급판정기준 항목중에 BOD로 유기물을 측정하던 것을 2000년 이후부터는 TOC로 전환하여 측정함으로써 유일하게 TOC 기준이 마련된 상태이다(Umwelt Bundes Amt, 2001). 특히 독일의 경우 수량이 풍부하고 수량의 변화가 적어 우리나라와 같이 갈수기에 건천화가 되는 경우가 없을 정도로 하천유지용수가 연중 흘러 물이 없어 저서생물이 사멸하는 경우는 없으므로 측정당시의 수질만을 나타내줄 뿐인 이화학적 수질지표보다는 과거의 장기적인 수질변화를 총체적으로 대변해주는 저서생물에 의한 수질등급 판정을 중시하고 있다.

##### 3.1.2. 배출허용기준

배출허용기준에 포함된 규제항목은 각국의 산업체에서 발생하는 오염물질의 배출 특성에 따라 설정되었다. 우리나라와 일본, 독일, 중국, 파키스탄, 스리랑카, 이탈리아, 브라질의 오염물질 규제항목을 비교한 결과 오염물질 규제항목은 대부분의 국가가 비슷한 것으로 조사되었다. COD를 제외한 대부분의 오염물질의 측정방법은 전 세계적으로 거의 동일하나 유기물질의 함량을 측정하는 COD는 우리나라와 일본의 경우에만 COD<sub>Mn</sub>법을 채택하고 있으며, 독일, 중국을 비롯한 외국의 경우에는 COD<sub>Cr</sub>법을 채택하고 있는 것으로 조사되

었다. 또한 우리나라와 일본의 기준치 상의 규제치도 COD<sub>Cr</sub> 법으로 측정하는 외국에 비하여 낮게 설정되어 있는데 이는 산화력이 낮은 COD<sub>Mn</sub>법을 채택하였기 때문인 것으로 판단된다. 이와 함께 독일의 경우에는 우리나라처럼 일률적인 기준 적용이 아닌 업종별로 기준치를 다르게 적용하고 있으며 미국의 경우에도 업종별, 세부공정과정별로 기준치를 다르게 적용하고 있다.

**3.2. 유기물 측정방법별 측정결과 비교·분석**

각각의 유기물 측정방법에 의한 측정결과를 비교 분석하기 위해 첫 번째로 COD<sub>Cr</sub>법과 COD<sub>Mn</sub>법의 측정결과를 표준물질, 하천, 호소, 폐수방류수에 대한 측정값을 비교하였으며 두 번째로는 각각의 유기물 측정방법에 대한 측정결과를 토대로 분석방법간의 상관관계를 검토하였다.

**3.2.1. 망간법 및 크롬법에 의한 COD 측정결과와의 비교·분석**

인공시료에 대한 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법의 측정치 비교(환경부, 2000)를 보면 일반적으로 미생물에 의해서도 쉽게 분해가 가능한 glucose와 lactose, 그리고 화학적인 산화방법에 의해서도 분해가 어려운 것으로 알려진 저분자 지방산계통의 acetic acid, propionic acid, caproic acid, butyric acid 등을 함유한 인공시료를 이론적인 COD를 기준으로 10, 20, 50, 100, 200 mg/L의 농도로 제조하여 화학적 산소요구량을 COD<sub>Mn</sub>법 및 COD<sub>Cr</sub>법으로 측정하였다. 이 결과에 의하면 COD<sub>Cr</sub>법은 Glucose, Lactose, Acetic acid, Propionic acid, Caproic acid, Butyric acid에 대하여 시료의 농도에 관계없이 각각 평균 93.8, 96.0, 93.4, 96.5, 94.4, 91.9%의 산화율을 나타내었으며, 전체적으로는 94.3 ± 2.9%의 산화율을 나타내었다. 그러나 COD<sub>Mn</sub>법으로 측정한 결과는 COD<sub>Cr</sub>법과 비교 차이를 많이 나타내었다. 즉, 비교적 산화가 용이한 Glucose와 Lactose는 각각 53.0, 55.8%가 산화되는 것으로 분석되었으며, 저분자 지방산 계통의 Acetic acid, Propionic acid, Caproic acid, Butyric acid 등에 대해서는 각각 0.9, 5.8, 3.3, 3.2%로 산화율이 매우 낮은 것으로 나타나 Glucose와 Lactose는 전체적으로 54.4 ± 8.07%, 저분자 지방산 계통의 물질은 전체적으로 3.3 ± 2.39%의 매우 낮은 산화율을 나타내었다. 따라서 COD<sub>Mn</sub>을 이용하여 유기물을 분석할 경우 심한 오차를 발생할 수 있다는 것을 알 수가 있으며 우리나라 유기물질 배출허용기준인 COD<sub>Mn</sub>법은 COD<sub>Cr</sub>에 비하여 산화율이 매우 저조하므로 수질기준 외 산업체로부터 발생하는 폐수에 함유된 유기물질의 양을 정확히 측정하는 것이 불가능한 것으로 조사되었다.

호소수 및 하천수에서의 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법의 측정치(국립환경연구원, 1997)를 우리나라 대표 수계인 한강의 호소수, 하천수 10개 지점, 낙동강 12개 지점 시료에 대한 망간법과 크롬법 측정결과를 비교하였다. 한강수계 시료로부터 과망간산칼륨 및 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정 결과를 비교해 볼때 I-II급수인 팔당호의 망간법과 크롬법의 두 측정치 비율은 2~3배를 나타냈고, 이 때 크롬법에 의한 COD 측

정값은 6~10 ppm이었다. 다소 오염도가 심한 지점에서 두 방법에 의한 두 측정치 비율은 3~4배를 나타냈으며 크롬법 COD 측정치는 10~19 ppm까지 증가됨을 보여주었다. 또한 오염도가 큰지역의 클로로필-a농도를 살펴보았을 때 클로로필-a의 농도가 높은 것으로 나타나 클로로필-a가 COD 증가 요인으로 작용하는 것을 알 수가 있다. 또한 클로로필-a 농도와 망간법에 의한 COD 측정값의 차이는 크롬법에 의한 COD측정값 차이보다 훨씬 적게 나타난 것으로 보아 중크롬산칼륨이 더 산화력이 강하여 시료중의 유기물 농도를 정확하게 측정할 수 있다는 것을 보여준다. 낙동강 수계는 과망간산칼륨 및 중크롬산칼륨에 의한 COD 측정 결과를 비교해 볼 때 시료채취 지점에 따라 두 측정치 비율이 다르게 나타났으며 I-II급수인 합천댐 등의 4개 호소의 망간법과 크롬법의 두 측정치 비율은 2배를 나타냈고, 이때 크롬법에 의한 COD 측정값은 10 ppm 이내 이었다. 8월, 11월에 측정 한 두 측정치의 차이는 2~4배의 비율로 그 범위의 폭이 다소 넓게 나타났으며 크롬법 COD 결과도 11~17 ppm으로 변화 있게 측정되었다. 그 외 하천의 경우 두 측정치의 비율은 2~3배를 나타내었고 다소 오염도가 심한 지역에서는 크롬 COD 측정치가 27 ppm까지 증가되었다. 낙동강수계의 두 방법에 의한 두 측정치 비율은 2-3배를 나타내 한강수계의 경우와 비슷하였으나 크롬법 COD 측정치가 시료채취 지점 및 월별에 따라 변화의 폭이 한강수계보다 크게 나타나 크롬법 COD 측정치로 오염변화의 폭이 한강수계보다 크게 나타나 크롬법 COD 측정치로 오염도를 예측하고 비교 평가하기에는 한강수계에 비해 어려울 것으로 판단되었다.

하수처리장 방류수에 대한 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법의 측정치(서울시, 2003) 비교는 서울시에 현재 운영되고 있는 하수처리장 방류수에 대한 망간법 및 크롬법 COD의 측정결과이다. Table 1에서 볼 수 있는 것처럼 COD<sub>Cr</sub>과 COD<sub>Mn</sub>의 측정값은 2~4배의 차이를 보이고 있으며 평균적으로 3배의 차이를 볼 수 있다. 또한 BOD와 COD<sub>Cr</sub>의 측정값을 비교했을 때 최소 4배에서 최대 11배의 차가 발생하는 것을 볼 수가 있어서 방류수의 경우 난분해성 유기물이 많이 방류되는 것을 확인할 수 있으며 폐수에 대한 BOD/COD<sub>Cr</sub>비가 0.1~0.3범위를 나타내어 전형적인 하수임을 알 수가 있다.

산업폐수에 대한 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법의 측정치 비교(환경부, 2000)에서는 정유, 제지, 염색, 피혁가공, 도금 등의 업종에 대해 각각 3개의 업체를 선정하여( A, B, C로 표기) 시료를 채취하고 COD<sub>Cr</sub>법과 COD<sub>Mn</sub>법에 의하여 유기물질 함량을 비교하였다. 각 시료에 대하여 COD<sub>Mn</sub>방법에 의한 산

**Table 1.** Concentration of COD<sub>Mn</sub> and COD<sub>Cr</sub> in the effluent of wastewater treatment plant

Items	1st.	2nd	3rd	4th	5th	6th	7th	8th	Average
BOD	3.1	3.5	4.1	8.4	2.8	3.7	8.6	2.9	4.6
COD <sub>Mn</sub>	10.8	12.4	13.5	13.4	11.6	12.4	12.8	13.6	12.6
COD <sub>Cr</sub>	34.2	33.4	46.3	30.8	24.4	40.9	46.4	24.5	35.1
COD <sub>Cr</sub> /COD <sub>Mn</sub>	3.2	2.7	3.4	2.3	2.1	3.3	3.6	1.8	2.8

**Table 2.** BOD/COD<sub>Cr</sub> and BOD/TOC ratio in typical wastewater

Wastewater type	BOD/COD <sub>Cr</sub>	BOD/TOC
Before treatment	0.3-0.8	1.2-2.0
After 1st settlement	0.4-0.6	0.8-1.2
After 2nd treatment	0.1-0.3	0.2-0.5

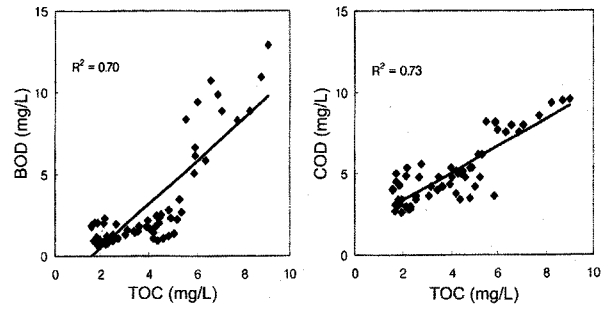
자료: Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering, 2003

**Table 3.** Oxidation ratio(%) of industrial wastewater with COD<sub>Mn</sub>

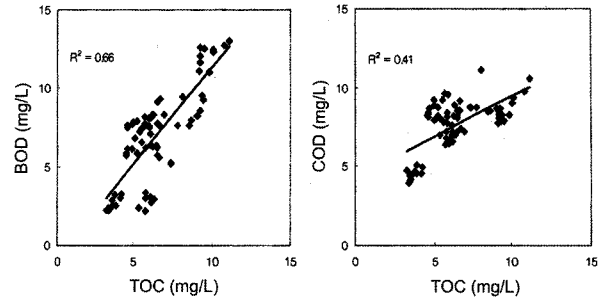
Types of Industry	A	B	C	Average
oil refinery	36.1	34.5	37.2	35.9
paper manufacture	42.4	40.4	21.2	34.7
dyeing	64.0	38.0	52.8	51.6
leather industry	31.6	47.6	46.4	41.9
plating	27.2	9.7	24.8	20.6
Average				36.9

화율은 COD<sub>Cr</sub>법에 의한 산화율 보다 매우 낮게 측정되어 있는데, COD<sub>Cr</sub>법에 의한 산화율을 100%로 가정하였을 경우 COD<sub>Mn</sub>법에 의한 산화율은 정유업종의 경우 36.1~37.2% 범위로, 평균 35.9%의 산화율을 나타내었고, 제지업종의 경우 21.2~42.4% 범위로, 평균 34.7%의 산화율을 나타내었다. 염색업종의 경우에는 28.0~64.0% 범위로, 평균 51.6%의 산화율을 나타내었고, 피혁가공업종의 경우에는 31.6~47.6% 범위로, 평균 41.9%의 산화율을 나타내었으며, 도금업종의 경우 9.7~27.2% 범위로 측정되었으며, 평균 20.6%의 매우 낮은 산화율을 나타내었다. 동일 업종별 각 업체폐수의 COD<sub>Cr</sub>법에 의한 측정치를 기준으로 한 COD<sub>Mn</sub>법에 의한 산화율은 약간의 차이를 보이는데 이는 업종별 생산공정상의 특성에서 기인하는 것으로 판단된다. 각 업종 및 하천에 대하여 COD<sub>Mn</sub>의 평균 산화율은 조사된 업종 중 염색업종의 COD<sub>Mn</sub> 평균 산화율이 가장 높은 것으로 조사되었으며, 도금업종의 COD<sub>Mn</sub> 평균 산화율이 가장 낮은 것으로 조사되어 타 업종에 비하여 도금업종의 폐수에는 COD<sub>Mn</sub>으로 측정 불가능한 물질이 다량 함유되어 있음을 알 수 있었다.

인공 시료와 하천수, 호소수, 하수 방류수, 산업폐수를 COD<sub>Mn</sub>법과 COD<sub>Cr</sub>법을 적용하여 유기물질의 함량을 측정 한 결과 COD<sub>Mn</sub>법은 COD<sub>Cr</sub>법에 비하여 유기물질 산화율이 매우 낮은 것으로 조사되어 폐수에 함유된 유기물질의 총량을 평가하기가 어려운 것으로 판단된다. 그러나 이런 단점에도 불구하고 유기물 농도가 낮은 하천과 호소의 경우에는 COD<sub>Mn</sub>이 COD<sub>Cr</sub>에 비해 농도는 낮지만 정밀도가 높아서 오염도의 경향을 살펴보기에는 COD<sub>Mn</sub>이 더 유리한 것으로 판단된다. 따라서 주로 하천과 호소를 대상으로 하는 현행 수질기준에 COD<sub>Cr</sub> 적용은 더 신중한 고려를 해보아야 할 것으로 사료되며 배출허용기준의 경우에는 규제항목인 COD<sub>Mn</sub>법을 COD<sub>Cr</sub>법과 병행하여 측정하여 이에 대한 자료를 축적하고 궁극적으로는 COD<sub>Mn</sub>법이 COD<sub>Cr</sub>법으로 전환하는 방안을 모색해보도록 해야 한다.



**Fig. 2.** Correlation of COD and BOD to TOC at Juam lake.



**Fig. 3.** Correlation of COD and BOD to TOC at Naju site.

**3.2.2. TOC, COD 및 BOD 상관분석**

환경부 수질자동측정망이 설치되어 있는 호소 및 하천의 유기물 지표인 BOD, COD에 대한 TOC의 상관관계(국립환경과학원, 2004)는 다음과 같다. 다음 식을 주암호 수질자동측정소의 TOC 농도에 대한 BOD, COD의 상관관계를 나타냈다. 주암호 수질자동측정소의 TOC에 대한 BOD와 COD의 상관계수는 0.70, 0.73으로 나타났다.

$$\begin{aligned} \text{BOD}(\text{mg/L}) &= 1.3136 \times \text{TOC}(\text{mg/L}) + 2.0968 \quad (n=76) \\ \text{COD}(\text{mg/L}) &= 0.8236 \times \text{TOC}(\text{mg/L}) + 1.7416 \quad (n=76) \end{aligned}$$

다음은 하천인 나주 수질자동측정소의 TOC에 대한 BOD, COD의 상관계수는 각각 0.65와 0.41로 나타났으며, 이때의 상관관계식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{BOD}(\text{mg/L}) &= 1.2309 \times \text{TOC}(\text{mg/L}) - 0.9556 \quad (n=76) \\ \text{COD}(\text{mg/L}) &= 0.8746 \times \text{TOC}(\text{mg/L}) + 4.3035 \quad (n=76) \end{aligned}$$

영산강 수계에서 운영중인 하천과 호수의 수질자동측정망에서 얻어진 TOC에 대한 BOD, COD의 상관관계를 살펴보면, 각 유기물질들이 약간의 상관성을 보였지만 일관된 뚜렷한 경향은 파악되지 않았다. 시료채취시 존재하는 용존 유기물질의 종류나 분포상향에 따라 상관성 경향은 달라질 수 있으며 이들 경향을 정확히 파악하기 위해서는 좀 더 세밀한 조사가 필요하다고 판단된다. 측정소에서 얻어진 TOC에 대한 BOD, COD의 상관계수는 호소수인 주암호의 경우 0.70, 0.73으로 높게 나타났고, 하천수인 나주수질자동측정소에서의 상관계수는 0.40~0.65로 주암호보다는 낮은 신뢰도를 나타냈다. 이는 하천수가 강우나 주변 오염원으로부터

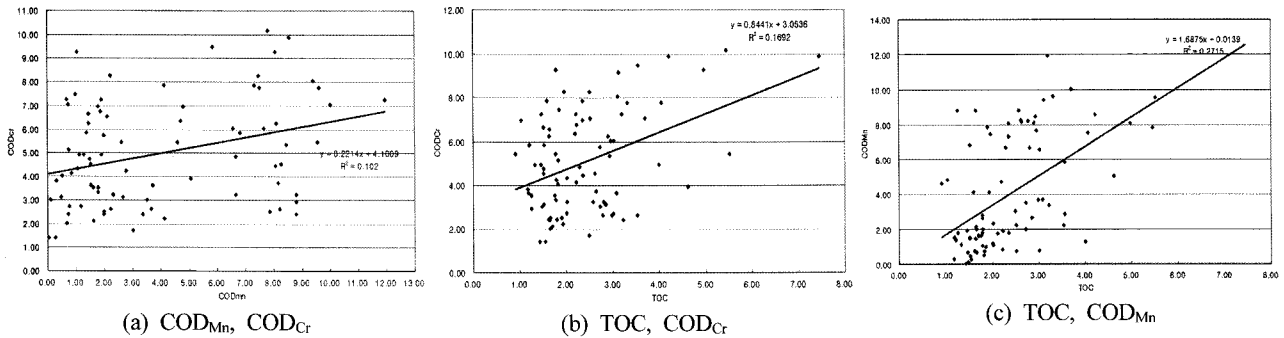


Fig. 4. Correlation of COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub> and TOC in Soyang Lake.

의 영향에 호소 수보다는 민감하게 반응하여 변동성이 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

한편 환경부(2004, 2005)의 1, 2차 측정자료인 소양호에 대한 실제측정값을 사용하여 COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>, TOC에 대한 상관관계를 조사하였다. 이 측정 자료는 환경부 자료와 달리 실험실에서 분석된 자료이다. 첫 번째 COD<sub>Mn</sub>과 COD<sub>Cr</sub>과의 상관관계는 Fig. 4와 같이 나타났다. 두 측정값이 서로 상관성이 없어 2개의 값 중 하나를 적용하는 것이 어려운 것으로 나타났다. 측정된 TOC값과 COD<sub>Mn</sub>, COD<sub>Cr</sub>값 간의 상관분석을 해본결과 COD<sub>Mn</sub>이 COD<sub>Cr</sub>보다 TOC와 더 상관관계를 가지는 것으로 나타났으나 이런 측정결과로 서로 상관성이 있다고 말하기가 어렵다.

#### 4. 종합고찰

각국의 수질환경기준과 배출허용기준의 규제항목을 조사한 결과 우리나라와 일본에서만 화학적 산소요구량을 COD<sub>Mn</sub>법으로 규제하고 있었으며, 그 밖의 국가에서는 COD<sub>Cr</sub>법으로 규제하고 있는 것으로 조사되었다. COD<sub>Mn</sub>법이 유기화합물에 대해서 50~65% 정도의 산화력을 가져 수중에 포함된 정확한 유기물량을 측정할 수 없는 단점을 가지나 측정분석의 재현성이 우수하고 크롬법에 비하여 시약사용량도 적고 실험방법이 간단하며, 실험시간이 짧은 특징을 가지는 것으로 나타났다. 또한 크롬법의 가장 단점인 실험과정에서 나오는 황산수은, 크롬 등으로 인한 이차적인 환경오염유발을 막을 수 있다는 장점을 가진다. 그러나 인공시료에 대한 측정결과처럼 저분자 지방산 계통을 COD<sub>Mn</sub>이 거의 분해를 시킬 수가 없기 때문에 산업체로부터 발생되는 폐수에 함유된 유기물질의 양을 정확히 측정하기 어려운 것으로 판단된다. 따라서 현행 수질기준보다는 우리나라 배출허용기준의 규제항목인 COD<sub>Mn</sub>법을 COD<sub>Cr</sub>법과 병행 측정하여 이에 대한 자료를 축적하고 향후 COD<sub>Mn</sub>법을 COD<sub>Cr</sub>법으로 전환시키는 방안에 대하여 좀 더 구체적이고 정밀한 조사가 필요한 것으로 판단된다.

한편 COD<sub>Cr</sub>법은 50 ppm 이상의 고농도에서는 분석정밀도가 높아서 고농도의 하·폐수에 적용할 때는 적합한 방법이지만 50 ppm 이하 특히 10 ppm 이하 저농도에서는 분석정밀도가 매우 낮아서 적용이 어려운 것으로 나타났다. 반

면 COD<sub>Mn</sub>법은 50 ppm 이상 고농도에서는 정밀도와 정확도가 좋지 않아서 고농도 하·폐수에 적용이 어렵다. 그러나 50 ppm 이하 저농도 시료에는 정밀도가 높고 BOD 값과 거의 비슷하게 나오는 것으로 나타났다. 즉 수질환경기준에 COD와 BOD가 채택되어있는 우리나라와 일본의 경우는 10 ppm 이하의 저농도 시료를 측정할 때는 COD<sub>Mn</sub>법이 적합하고, 수질환경기준에 COD나 BOD가 없고 하·폐수처리장 방류수 수질기준에 BOD나 COD가 있는 미국의 경우는 고농도에 적용하는 COD<sub>Cr</sub>법이 적합하다. COD<sub>Cr</sub>법으로 전환시 비용 상승과 함께 분석에 걸리는 시간이 증가함으로써 이에 대한 대책이 마련되어야 할 필요성이 발생하며 만약 전환시 폐수성상에 따른 측정치 차이가 커서 업종별 배출허용기준을 마련이 우선되어야 한다. 하천 및 호소의 측정결과 및 상관성 분석을 토대로 비록 COD<sub>Mn</sub>의 값이 2~3배 작으나 COD<sub>Mn</sub>으로도 수질의 특성을 잘 표현할 수 있으며 COD<sub>Cr</sub>보다 더 좋은 감도를 가지는 것을 알 수가 있다.

TOC법은 BOD와 COD법의 문제점을 극복할 수 있는 시험방법으로 판단되지만 유기물질이 물중에 여러 가지 형태(POC, DOC, TOC 등)로 존재할 수 있으므로 이들은 잘 표현할 수 있는 방법을 선택하여 운영할 필요가 있는 것으로 나타났다. 또한 측정비용시 기기구입에 많은 비용이 소요되며, 분석 시료량이 매우 작기 때문에 분석에 따른 오차가 발생할 수 있는 단점을 가지고 있다. 따라서 분석에 따른 오차 발생 가능성을 충분히 검토 한 후 시행하도록 하여야 한다. TOC법의 적용은 BOD, COD, TOC의 상관관계에 대한 자료가 아직까지 충분하게 마련되어 있지 못하기 때문에 지속적으로 모니터링 하여 자료구축 후 검토하여야 한다.

#### 참고문헌

1. 국립환경과학원, 수질오염공정시험방법(2004).
2. 국립환경과학원, 측정값 검증 및 확정의 통계적 기법 연구(2004).
3. 국립환경과학원, 담수중의 총유기탄소 분석법 연구(2005).
4. 환경부, 폐수배출시설 분류 및 배출허용기준 적용 체계에 관한 연구(2000).
5. 환경부, 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발조사연구

- (I), (2004).
6. 환경부, 국립환경과학원, 물환경종합평가방법 개발조사연구 (II), (2005).
7. 환경부, 국립환경과학원(초안), 물환경종합평가방법 개발 조사연구(III),(2006).
8. 환경부, 폐수배출시설 분류 및 배출허용기준 적용 체계에 관한 연구(2000).
9. 서울시, 중랑하수처리장 고도처리 시설공사 기본설계 용역 기능평가 보고서(2003).
10. 최지용, 수질환경기준 및 규제기준의 합리적 조정방안, 한국환경정책평가연구원(1997).
11. 최지용, 수질환경기준 개선방안, 환경부(2000).
12. Kim, S. W., Hong, S. K., Kim, G. H., Shon, J. S., and Choi, E., Source Identification and Characterization of the Non-biodegradable Organics in Reservoirs in Korea, Sci Total Environ, In Press(2006).
13. Umwelt Bundes Amt, Environmental Policy(Water Resources management in Germany), Part 1, Part 2, Part 3(2001).
14. <http://www.lawa.de/pub/thema/wr1.html>
15. <http://www.sepa.gov.cn/eic/650208334367948800/19991206/1023261.shtml>
16. [http://www.sepa.gov.cn/eic/650208300025184256/650208300025184256\\_2.shtml](http://www.sepa.gov.cn/eic/650208300025184256/650208300025184256_2.shtml)
17. <http://www.sepa.gov.cn/english/index.php3>