

호수와 하천에서 유기물 오염도의 지표로서 BOD, COD와 TOC의 비교 및 분해율 산정

김범철 · 정성민 · 장창원 · 김재구

강원대학교 환경과학과

Comparison of BOD, COD and TOC as the Indicator of Organic Matter Pollution in Streams and Reservoirs of Korea

Bomchul Kim · Sungmin Jung · Changwon Jang · Jai-Ku Kim

Department of Environmental Science, Kangwon National University

1. 서론

유기물오염은 호수와 하천에서 가장 흔히 나타나는 오염의 형태이다. 개발이 시작되는 국가에서는 하수와 분뇨를 처리하지 않아 수중의 유기물함량이 증가하는 피해가 나타나기 시작한다. 하수에 기인하는 유기물의 증가는 수중의 산소를 소모하여 동물상에 피해를 주며, 환원기체의 냄새가 발생하는 미관상 악화를 가져온다. 수질오염의 초기 단계에서는 산소고갈로 인한 어류폐사가 대표적인 환경오염 사고이며 수질관리는 주로 유기물의 증가로 인한 산소고갈이 관리대상이다. 이 시기에는 생분해성 유기물을 많이 함유한 하수의 유입이 수질관리의 주요 대상이었고 BOD를 사용하여 오염도와 부하량을 측정할 수 있었다. BOD는 미생물에 의하여 유기물이 분해되는 것이므로 자연계에서 일어나는 유기물의 분해과정을 재현하는 것으로 볼 수 있으며 수계에서 산소소비량을 예측하는 데에는 다른 어떤 것보다 더 좋은 지표가 된다.

산소고갈의 다음 단계로서 수질관리의 관심대상은 상수원소의 유기물이 정수비용의 증가와 수돗물의 질적 저하를 가져온다는 점이다. 특히 유기물이 염소와 반응하여 발암성의 소독부산물을 생성하는 현상은 상수원수의 유기물 함량에 대한 큰 관심을 불러일으켰다. 수질관리가 시작되어 하수처리장과 정수장이 확보되고 나면 하천의 BOD는 감소하고 산소고갈 현상도 줄어들는다. 우리나라의 현재 상태는 이 단계로 평가할 수 있다. 이 때 산소고갈의 다음 단계로서 관심의 대상이 되는 것이 미량유해물질이다. 수돗물에서 흔히 발생하는 미량유해물질로서는 염소와 유기물의 반응으로 만들어지는 염소화탄화수소 계열의 염소소독 부산물(disinfection byproducts, DBPs)이다. 이 단계에서 수질관리의 대상은 당연히 DBPs의 전구물질이 된다.

지금까지 연구결과에 의하면 DBPs의 주요 전구물질은 부식질(humic substances)로 불리는 방향족 화합물 (polyaromatic

compound)들이다. 부식질은 오랜 시간동안 미생물의 분해를 거친 후 남은 물질이기 때문에 생분해성이 매우 낮은 난분해성(recalcitrant) 물질들이며, BOD로는 측정되지 않는다. 부식질은 벤젠고리 유기탄소를 가지고 있어 미생물의 분해가 느리며, 분자의 크기가 작은 종류에서 큰 고분자에 이르기까지 다양한 탄화수소의 총합이다. 부식질의 주요 근원은 식물의 섬유조직이다. 식물의 섬유질과 목질부는 셀룰로오스와 리그닌으로 구성되어 있는데 리그닌에는 방향족 화합물이 많이 포함되어 있어 이들이 분해를 거치는 동안에 변형되고 결합하여 더 큰 방향족 탄화수소 분자로 만들어져 부식질을 형성한다.¹⁾

부식질은 동일한 양의 유기물일지라도 저분자 생분해성 유기물보다 2-3배 더 많은 THM 을 생성하는 것으로 보고되었다.²⁾ 유기물의 부식질 함량은 자외선의 비흡광도(specific UV absorbance, SUVA = UV absorbance/DOC)라는 간접지표로 측정하기도 하는데 염소소독 후 THM 생성량은 DOC 총량 뿐 아니라 SUVA에 비례하여 증가하는 것으로 보고되었다.³⁾ 따라서 상수원수 관리의 목표를 가진 경우에는 BOD는 난분해성 유기물을 측정하지 못하므로 전구물질의 척도가 되지 못하며 오히려 BOD로 측정되지 않는 난분해성 유기물이 더 관심의 대상이 된다.

유기물오염도의 지표로서 BOD외에 COD_{Cr}과 COD_{Mn}도 널리 사용되고 있다. COD_{Cr}은 유기물의 분해능력이 뛰어나 유기물 총량을 측정할 수 있으므로 하수 등의 고농도에서는 좋은 지표이나 자연수와 같은 저농도에서는 해상도가 낮으며, 해수에서는 염화이온의 방해로 인해 측정이 어렵다. COD_{Mn}은 현재 일본과 한국에서 표준방법으로 사용하고 있는데 분해능력이 약하여 유기물의 종류에 따라 분해율이 크게 변동이 있으며 산화효율은 25~60% 정도로 보고되었다.^{4,5)} 국내 최대 인공호인 소양호에서 TOC에 대한 COD_{Mn}의 산화율은 25~60%인 것으로 나타났으며 평균 약 40% 정도의 유기물을 산화하는 것으로 보고되었다.^{6~9)}

근래에 들어 유기물의 총량을 측정하는 방법으로서 총유

E-mail: jungsm@kangwon.ac.kr

Tel: 033-252-4443

Fax: 033-251-3991

기탄소측정기(TOC analyzer)가 많이 보급되어 활용되고 있다. TOC 측정기는 산화방법으로서 고온산화법과 UV-persulfate 법이 많이 사용되고 있다. 고온산화법에서는 500℃ 이상의 온도에서 시료를 연소하고 촉매를 사용함으로써 유기물의 거의 모두 분해할 수 있다. UV-persulfate 법은 산화제를 첨가하고 자외선을 쬐어 산화를 촉진하는 방법으로서 고온산화법보다는 산화능력이 낮지만 입자상 유기물분자가 많지 않은 자연수의 시료에 대해서 상당히 긍정적인 결과를 보이는 것으로 보고되고 있다.

DBPs 전구물질이 수질관리의 대상이 되는 우리나라 상수원의 평가에서는 당연히 BOD 보다는 TOC가 지표로 이용되어야 하며 이에 대한 필요성들이 대두되고 있다. 현재 하수처리율이 80%에 이르는 우리나라에서 BOD 과다로 인한 산소고갈현상은 극히 국지적이다. 따라서 BOD관리는 더 이상 수질관리의 대상이 아니므로 정수공정의 DBPs 등의 미량유해물질이 관리의 대상이 되어야 하며 유기물의 지표도 발암물질의 전구물질인 난분해성 유기물을 지표하는 항목으로 변화될 필요가 제기되어 왔다. 앞으로 유기물의 지표를 TOC로 전환하여 수질관리 목표와 기준을 설정하고자 할 때 기존의 자료를 활용하기 위해서는 BOD와 COD, 및 TOC의 상호관계를 정량화하는 작업이 필요하다. 본 논문에서는 우리나라 주요 하천과 호수에서 BOD, COD, TOC의 분해율을 비교하고 상호관계를 고찰하여 수질관리에 활용할 수 있도록 하고자 한다.

2. 재료 및 방법

시료채취는 2003년 6월부터 2007년 2월까지 전국의 8개 호수와 4대강 53개 지점에 대해 실시하였다(Fig. 1). 채수된 시료는 보냉 상자에 냉장하여 실험실로 운반한 후 유기물의 지표항목인 BOD, COD, DOC, POC를 분석하였다. BOD는 20℃ 항온기에서 5일간 배양하여 소비된 산소량으로 정량하였고, COD는 수질오염공정 시험법에 따라 과망간산칼륨(KMnO₄)법으로 측정하였다. 시료는 550℃에서 미리 태운 GF/F 여과지로 시료를 여과하여 여과지는 POC 측정에 사용하였고, 여과수는 산을 첨가하여 pH를 2 정도로 낮추어 냉장 보관하였다가 DOC 측정에 사용하였다. DOC는 Shimadzu 5000A TOC analyzer를 사용하여 측정하였다. 산성화한 시료를 4~8분 정도 폭기하여 무기탄소를 제거한 후 680℃ 이상에서 유기물을 태워 발생된 CO₂를 측정하였다. POC 측정을 위하여 여과지를 데시케이터에 염산(12 N)과 함께 넣어 DIC를 제거 후 CHN 분석기를 이용하여 POC를 분석하였고, DOC와 POC의 합으로서 TOC를 계산하였다.

BOD와 COD의 산화율을 계산하기 위하여 BOD로 산화되는 유기물의 양을 탄소량으로 환산하였다. 탄소와 산소의 무게비인 12/32를 곱하고 일반적으로 유기물 산화시 소비되는 산소(O₂)와 산화되는 탄소(C)의 몰비인 1.1로 나누어 탄소의 양으로 환산하였으며 이를 본 논문에서는 BOD-C, COD-C로 표시하였다.

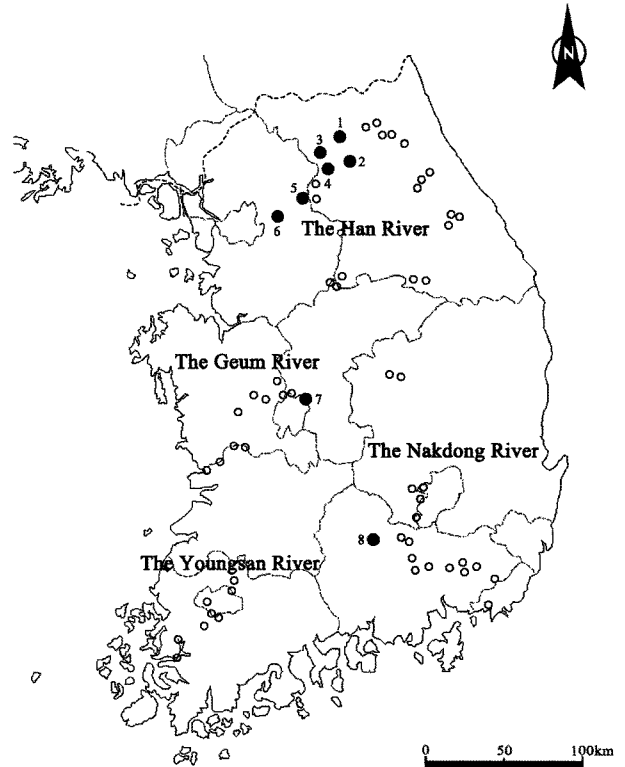


Fig. 1. Map showing sampling sites distributed in entire country, Korea. Closed circles represent sampling sites of eight different lakes(1: Lake Soyang, 2: Lake Paro, 3: Lake Chunchon, 4: Lake Uiam, 5: Lake CHungpyung, 6: Lake Paldang, 7: Lake Daechung, 8: Lake Hapchon). Open circles indicate sampling sites of four major rivers(the Han River : 18 sites, the Nakdong River : 17 sites, the Geum River : 10 sites, the Youngsan River : 8 sites).

3. 결과

우리나라 4대강의 조사결과 BOD는 평균 1.7 mg · L⁻¹, COD는 평균 5.7 mg · L⁻¹, TOC는 평균 5.7 mg · L⁻¹인 것으로 측정되었다. TOC에 대한 BOD의 분해율은 약 7~30%의 범위를 보였고 평균 16% 정도였다. 이는 여러 저수지에서 측정된 BOD 분해율 17.7%,⁸⁾과 한강에서 측정된 10.9~17.2%와 유사한 범위인 것으로 판단된다.¹⁾ COD의 분해율은 27~103%로서 변동이 크게 나타났으며, 평균 61% 정도인 것으로 측정되었는데 이는 국내 저수지 평균(37.7%),⁸⁾ 한강평균 (27.1%)⁶⁾ 및 동강평균(33.5%)⁶⁾ 보다는 다소 높은 편이었다. 한편 TOC에 대한 BOD와 COD의 농도비를 비교한 결과 BOD/TOC는 약 44.4 ± 36.1%였으며, COD/TOC는 약 162.5 ± 120.0%로서 조사지점들 간에 편차가 매우 크게 나타났다(Table 1).

이상의 결과를 종합하여 볼 때 우리나라 자연수에서 BOD는 분해율이 매우 낮으며 변동범위가 커서 BOD는 유기물 총량의 지표가 되기 어려운 것으로 나타났다. BOD의 분해율은 부영양화의 정도에 따라서 다른 것으로 보인다. 부영양

Table 1. Averages of BOD, COD, TOC and their decomposition efficiencies in reservoirs and rivers of Korea (Mean ± standard deviation)

Site	BOD (mgO ₂ · L ⁻¹)	COD (mgO ₂ · L ⁻¹)	TOC (mgC · L ⁻¹)	BOD(mgO ₂ · L ⁻¹) /TOC(mgC · L ⁻¹)	COD(mgO ₂ · L ⁻¹) /TOC(mgC · L ⁻¹)	Efficiency (COD-C/TOC) (%)	Efficiency (BOD-C/TOC) (%)	n	Reference
Korean reservoirs (surface waters)	2.7±1.3	6.0±2.6	6.1±3.0	46.9±24.3	100.3±13.8	37.7±5.3	17.7±9.7	9	3)
Han River (downstream)	2.0±0.9	4.6±2.0	7.2±1.4	28.9±14.3	72.4±32.5	27.1±12.2	10.9±5.3	10	1)
Dong River	1.9±1.0	3.2±1.0	4.1±1.9	40.8±20.9	89.3±38.8	33.5±14.5	17.2±5.7	9	
Soyang	0.8±0.4	2.9±1.1	2.2±0.6	18.5±14.2	64.4±11.9	24.1±4.5	6.9±5.3	17	
Paro	0.7±0.5	3.2±1.3	2.0±1.7	47.9±36.5	274.9±204.3	103.1±76.6	17.9±13.7	182	
Chunchon	0.9±0.5	3.2±1.3	1.8±0.7	56.7±39.8	218.1±121.9	81.8±45.7	21.3±14.9	92	
Uiam	1.3±0.6	4.5±1.5	2.5±1.6	64.2±44.5	218.3±104.9	81.9±39.3	24.1±16.7	122	
Lake Chungpyung	1.1±0.6	4.3±1.6	2.0±0.8	65.3±43.4	238.2±113.4	89.3±42.5	24.5±16.3	124	
Pladang	-	4.7±2.7	4.5±2.4	-	115.6±45.4	43.3±17.0	-	40	
Daechung	-	4.2±0.9	3.7±2.6	-	140.4±53.6	52.6±20.1	-	40	This study
Hapchon	-	5.2±5.0	4.6±3.0	-	132.6±90.3	49.7±33.8	-	42	
River Han†	1.8±1.3	7.3±4.1	8.7±9.2	31.1±24.5	124.6±79.4	46.7±29.8	10.8±9.3	770	
Nakdong	2.2±1.2	4.0±1.4	4.1±1.6	59.2±35.4	108.2±43.8	40.6±16.4	22.2±13.3	84	
Geum	4.8±3.3	7.2±2.2	6.1±1.5	78.3±53.5	122.8±38.4	46.0±14.4	29.4±20.0	40	
Youngsan	3.3±2.2	8.0±1.5	5.4±1.9	60.6±26.3	167.1±67.4	62.7±25.3	22.7±9.90	32	
Total	1.7±1.4	5.7±3.6	5.7±7.1	44.4±36.1	162.5±120.0	60.9±45.0	16.0±13.7	1,613	

† ; includes data from upper reach to middle reach on rainy days

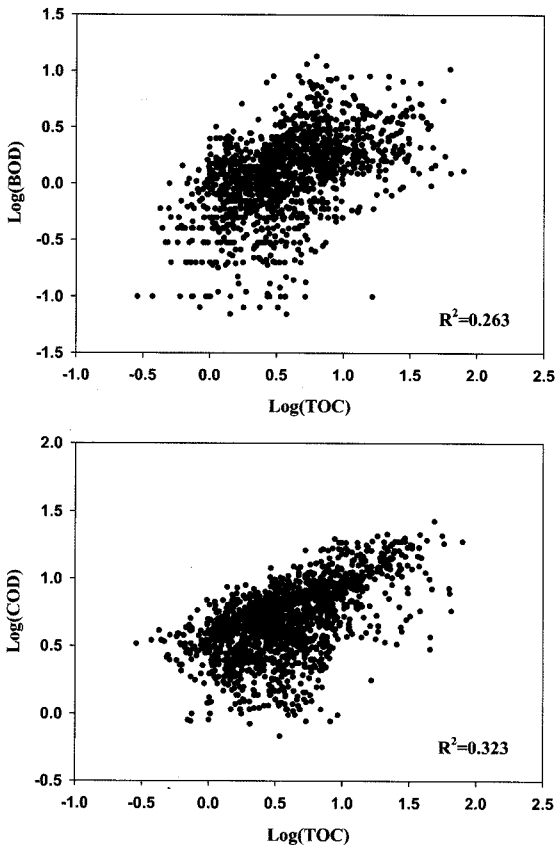


Fig. 2. Scatter plot of BOD and COD versus TOC in reservoirs and rivers of Korea.

화도가 높은 낙동강, 금강, 영산강 하류의 수역에서 BOD 분해율은 22~30%로서 수질이 양호한 한강과 저수지의 11~17%에 비해 높은 것으로 나타났다(Table 1).

로그 변환된 TOC와 BOD 및 COD의 회귀계수는 모두 유의적인 것으로 판정되었으며($p < 0.01$), 결정계수(r^2)는 BOD가 0.263, COD가 0.323으로서 COD가 더 높은 값을 보였다(Fig. 2). 이는 TOC에 대해 COD의 분해율이 BOD보다 높은 결과를 보인 것과 일치하는 결과로서 COD가 BOD 보다 유기물의 총량을 더 잘 설명하는 지표로 해석할 수 있다. 그러나 BOD와 COD 모두 TOC와의 결정계수가 높지 않았으며, 이는 유기물의 종류에 따라 분해율의 변동이 크다는 사실을 시사한다.

4. 고찰

본 연구의 결과 BOD, COD는 TOC와 매우 낮은 상관관계를 보였다. 이는 이들 항목이 총유기탄소를 정확히 대표하지 못한다는 것을 간접적으로 시사하고 있다. BOD와 COD 측정에서 유기물의 종류에 따른 분해율의 변이가 매우 크기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 수돗물의 DBPs 생성 전구물질이 주로 BOD로 측정되지 않고 난분해성 유기물인 점을 고려할 때 수도권 상수원의 수질을 관리하는 관점에서 본다면 유기물오염도의 지표는 BOD가 아니라 TOC로 전환하여야 한다.

일반적으로 POC의 함량이 호수에서는 낮고 하천에서는

높다. 이는 호수에서는 유속이 느리기 때문에 입자의 침강이 많이 일어나기 때문이다. 자연호에서는 POC의 대부분이 식물플랑크톤이며 점유비율이 TOC의 약 10%인 것으로 보고 되고 있으나,¹⁰⁾ 우리나라의 인공호는 하천과 호수의 중간적인 성격을 띠고 있으며 POC의 함량이 이보다 높다. 특히 홍수기에는 많은 detritus의 유입으로 인하여 하천의 POC가 급증하며 이것이 저수지로 유입하여 저수지의 POC 비율도 높아지는 계절변동을 보인다.

낙동강, 금강, 영산강 등의 부영양한 하천에서 BOD 분해율이 한강보다 더 높은 것으로 측정되었는데 이는 부영양수역에서는 식물플랑크톤이 유기물의 큰 비중을 차지하기 때문인 것으로 보인다. 이들 세 강의 하구에는 하구호가 만들어져 있으며 갈수기에는 유속이 느려져 식물플랑크톤이 번성할 수 있는 물리적 조건을 가지고 있다. 또한 인의 농도가 높아서 일사량만 충분히 받으면 조류의 번성에 최적의 조건을 가지고 있다. 수중생태계의 유기물의 기원은 육상식물기원과 수중조류 기원의 두 가지로 크게 나눌 수 있다. 육상기원의 유기물은 대부분 오랜 시간 미생물의 분해를 거치고 남은 난분해성 유기물이며, 식물플랑크톤 세포는 생분해성이 높은 유기물이다. 따라서 부영양할수록 BOD/TOC의 비가 커 질 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 TOC를 용존유기물(DOC)과 입자상유기물(POC)로 분리하여 따로 측정하였고 이를 합하여 TOC를 구하였다. 이는 TOC 분석기에서 입자상 유기물을 측정할 때 발생하는 오류를 줄이기 위한 것이다. TOC 분석기에서는 소량의 시료를 주입하여 측정하는데 시료 주입용 바늘의 구멍이 작아서 큰 입자는 입구에서 막혀 주입되지 않을 수 있으며 시료의 입자상 유기물이 시험관내에서 침강하여 균질화되지 않은 시료가 주입되고 TOC를 과소평가할 수 있다.

2 mm 이상의 크기의 입자는 공정시험법에서 BOD와 COD를 측정할 때에도 미리 제거하고 측정하도록 규정하고 있으므로 BOD, COD에서도 측정대상이 아니며 오차를 주는 요인이 아니다. 그러므로 입자 크기에 따른 오차를 유발할 수 있는 것은 2 mm 이하의 작은 입자들이다. 수중의 입자 크기가 클 때에는 소수의 입자라도 평균보다 더 많이 주입되거나 적게 주입되는 경우에는 유기물의 양에 큰 영향을 줄 수 있으므로 큰 입자가 많은 시료에 대해서는 균질화된 대표 시료를 주입하기 위한 조치가 필요하다. 근래에는 주입부에 homogenizer를 부착하여 시료를 균질화 하는 시도도 이루어지고 있다. 따라서 인위적으로 시료를 균질화 한 후에 주입하는 것도 고려할 수 있는 방법이다.

참고문헌

1. McKnight, D. M. and Aiken, G. R., "Sources and age of aquatic humus," *Aquatic Humic Substances-Ecology and Biogeochemistry*, Hessen, D.O., and Tranvik, L.J.(Eds.), Springer, Germany, pp. 9~39(1998).
2. Reckhow, D. A., Singer, P. C., and Malcolm, R. L., "Chlorination of humic materials; By-product formation and chemical interpretations," *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1655~1664(1990).
3. Krasner, S. W., McGuire, M. H., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M., and Aieta, E. M., "The occurrence of disinfection by-products in US drinking water," *J. Amer. Wat. Asso.*, **81**, 41~53(1989).
4. Hutchinson, G. E., "A Treatise on Limnology. Vol. 1," *Geography, Physic and Chemistry*, Wiley & Son, New York, pp. 1015(1957).
5. Meili, M., "Sources, Concentrations and Characteristics of Organic Matter in Softwater Lakes and Streams of the Swedish Forest Region," *Hydrobiol.*, **229**, 23~41(1992).
6. 김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김범철, "한강수계 주요 하천과 호수내 TOC와 DOC분포 및 BOD와 COD의 산화율 비교," *한국물환경학회지*, **23**(1), 72~80(2007).
7. Choi, K., Kim, B., and Lee, U.-H., "Characteristics of dissolved organic carbon in three layers of a deep reservoir, Lake Soyang, Korea," *Inter. Rev. Hydrobiol.*, **86**(1), 63~76(2001).
8. Choi, K., Kim B., Park, J.H., Kim, Y.-H., and Jun, M., "Temporal and vertical variability in the relationship among organic matter indices in a deep reservoir ecosystem," *Lake and Reservoir Manag.*, **20**(2), 130~140(2004).
9. Kim, B., Choi, K., Kim, C., Lee, U.-H., and Kim, Y.-H., "Effect of the summer monsoon on the distribution and loading of organic carbon in a deep reservoir, Lake Soyang, Korea," *Water Res.*, **43**(14), 3495~3504(2000).
10. Wetzel, R. G., "Detritus: Organic carbon cycling and ecosystem metabolism," *Limnology third edition*, Wetzel, R. G.(Ed.), Academic Press, San Diego. pp. 731~780(2001).