Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 23, No. 1, pp.72-80 (2007)

한강수계 주요하천과 호수내 TOC와 DOC분포 및 BOD와 COD의 산화율 비교

김재구 · 신명선 · 장창원 · 정성민 · 김범철†

강원대학교 환경과학과

Comparison of TOC and DOC Distribution and the Oxidation Efficiency of BOD and COD in Several Reservoirs and Rivers in the Han River System

Kim, Jai-Ku · Myoungsun Shin · Changwon Jang · Sungmin Jung · Bomchul Kim†

Department of Environmental Science, Kangwon National University

(Received 11 October 2006, Accepted 14 December 2006)

Abstract

The seasonal variation of organic matter and the oxidation efficiency of BOD and COD were investigated in several reservoirs and rivers located in the Han River system from March 2005 to April 2006. The concentrations of TOC in the Dong River, the Myeongjicheon stream and the Han-River varied with season. Mean concentration of TOC in the lotic environment ranged from 1.9 to 6.8 mgC/L. Oxidation efficiencies calculated from carbon were approximately 12.6 to 27.1% for BOD and 27.2 to 75.0% for COD, respectively. DOC to TOC ratio in the rivers ranged from 64.3 to 79.0%. Epilimnetic TOC concentrations in two clear and deep lakes (Lake Soyang and Paro) ranged from 2.0 to 2.8 mgC/L. TOC concentrations in the lower three dams (Lake Chunchon, Uiam, and Chungpyung) were relatively high that ranged from 3.4 to 3.7 mgC/L. Oxidation efficiencies in five lakes ranged from 10.6 to 17.2% for BOD and 32.6 to 49.5% for COD, respectively. The range of DOC to TOC in Lake Soyang and Paro was approximately 69. 0 to 73.4%. The ratios of lower three dams ranged from 48.2 to 62.3%. The differences among the lakes seemed to be associated with limnological and hydrological characteristics of the lakes.

keywords : BOD, COD, DOC, Han River, Oxidation efficiency, TOC

1. 서 론

하천과 호수수질관리에서 유기물 오염도를 반영하는 지표로서 생화학적 산소요구량(biochemical oxygen demand, BOD)과 화학적 산소요구량(chemical oxygen demand, COD)이 널리 이용되고 있다. 국내의 수질관리정책에서도 BOD와 COD는 유기물의 핵심적인 지표로서 활용되고 있으며, 이에 대한 많은 연구와 자료의 축적이 이루어져왔다. 그러나 최근 들어 도시화와 산업화에 따라 외부로부터 유입되는 오염원이 다양해지고, 난분해성을 포함한 비점오염원의 유입이 증가하고 있어, 기존의 BOD와 COD중심의 수질관리지표는 오염원의 총량이나 유기물의 특성을 제대로 반영하지 못하고 있다. 또한 분석방법이나 온도, 희석배수(Sawyer et al., 1994)등에 따라 산화율의 차이가 크기 때문에 유기물을 대표하는 지수로서 부적절한 측면이 있다(Hutchinson, 1957; Thurman, 1985; Meili, 1992; Choi, 2000; 국립환경과학원, 2001; 류 등, 2006). 따라서 장기적 측면에서 우리나라의 수질관리정책은 기존의 BOD와 COD 중심에서 벗어나 유기물 총량을 관리할 수 있는 TOC로의 지표전환이 필요하다.

유럽연합(EU) 국가인 독일은 2000년부터 수질 기준에서 BOD를 제외하고 TOC를 유기물 지표로 사용하고 있으며, 스위스는 지표수 수질기준에 DOC를 적용하고 있다(환경부, 2000). TOC는 측정이 간편할 뿐 아니라 수중 오염물질의 생물독성, 난분해성 등에 관계없이 유기물질의 측정이 가능하며 측정 자료를 통해 다양한 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. 특히 TOC 분석은 별도의 전처리 과정을 거치지 않고 소량의 시료만으로도 정확하게 분석할 수 있으며, 분석시간이 짧아 신속하게 많은 시료를 분석할 수 있어 실시간 오염원에 대한 통제와 방지시설 운영관리가 가능하다. 또한 TOC를 적용하면 보다 더 정확한 유기물량 산정이 가능하여 상수원수 이수안전성을 추구하는 호소관리의 정확한 제어목표를 결정할 수 있어, 수계의 난분해성 물질의 모니터링 및 제어를 통해 수질개선에 기여할 수 있을 것이다.

하천과 호수에서 TOC는 상수원의 이수적 측면에서 수돗물의 수질을 좌우하는 염소소독부산물(disinfection byproducts, DBPs)의 지표로서 활용 가능하다. TOC는 용존유기탄소(DOC)와 입자성유기탄소(POC)로 구성되어 있으며, 수계내에서 POC는 대부분 침강되어 제거되기 때문에 DOC가 더 중요한 환경학적 의미를 갖는다. DOC는 생화학적

† To whom correspondence should be addressed.
bkim@kangwon.ac.kr

분해정도에 따라 생분해성(labile DOC, LDOC)과 난분해성(refractory DOC, RDOC)으로 구분된다. DOC는 염소소독 부산물(disinfection byproducts, DBPs)의 주요한 전구물질이며(Krasner et al., 1989; Reckhow et al., 1990a; Nawrocki et al., 1995), 특히 RDOC는 LDOC에 비하여 더 많은 DBPs를 생성하는 것으로 알려져 있다(Reckhow et al., 1990a, 1990b; Owen et al., 1993; 오 등, 1998; Krasner, 1999). RDOC의 주요구성물질인 부식질은 polyphenolic compound 또는 polyaromatic compound로 구성되어 있어 UV 파장인 254 nm(A_{254nm})에 대해 높은 흡광도를 보인다. 따라서 DOC 농도에 따른 UV 비흡광비는 난분해성 부식질의 농도를 나타내는 지표로서 사용하고 있다(Edzwald et al., 1985; Krasner et al., 1996). Amy 등(1987)은 THM 잠재생성량과 원수의 A_{254nm}와 TOC 농도간에 상관성이 매우 높다는 것을 제시한 바 있다. 따라서 난분해성유기물의 유출이 높은 지역의 경우 TOC, DOC, DBPs, UV흡광도 등과의 상관관계를 지속적으로 검토하여 상수원 수질관리가 필요하다.

TOC를 구성하는 DOC는 수 생태계내 유기물의 기원을 규명하는 중요한 단서를 제공하고(Leenheer et al., 1979; Fry et al., 1984; Owens, 1987; McKnight et al., 1994), 호수나 하천의 영양상태(trophic state)에 대한 정보를 제공하기도 한다(Wetzel, 1972; Hama et al., 1980; Ochiai et al., 1980; Thurman, 1985; Amon et al., 1994). 수 환경에서 DOC의 역할과 기능이 강조되며 DOC는 미생물 분해를 통하여 생태계 주요한 에너지원으로서 작용하며(Wetzel, 1990, 1994), 지구온난화 및 호수 산성화, 수 생태계에서 UV 환경에 대한 조절자로서 많은 연구가 이루어지고 있다(Schindler et al., 1996a, 1996b; Yan et al., 1996; Williamson et al., 1996). 반면 국내에서는 TOC, DOC에 관한 연구는 매우 미흡하며, 이에 대한 지속적인 자료의 축적이 이루어지지 않고 있다. 국내 최대 인공호인 소양호를 중심으로 DOC와 POC의 수층별 분포특성, DOC 분획(fractionation), DOC 분해속도, 유기물 산화율 등 비교적 많은 조사가 이루어져 왔다(Choi et al., 2004). TOC와 DOC 관련연구는 유기물 지표로서의 중요성뿐 아니라 수돗물의 이수적 측면 그 외 육수·생태학적 측면에서 다양한 정보를 얻을 수 있기 때문에 이에 대한 집중적인 연구가 필요하다.

한강수계에서 상수원으로서의 중요성이 가장 큰 팔당호와 소양호 경우에서와 같이 최근에는 과거에 비해 BOD는 감소하고 있는 반면 COD는 계속 증가하는 추세에 있다(국립환경과학원, 2005). COD의 증가원인은 확실치 않으나 이는 전 세계적인 현상이며 도시화 산업화에 따른 영향으로 사료되며, 지구온난화에 따른 영향이라는 주장도 있다. 따라서 이러한 변화는 BOD규제만으로는 관리할 수 없는 현상이며, 기존의 BOD 중심에서 벗어나 난분해성 유기물에 중점을 둔 TOC로의 지표 전환이 절실히 요구된다. 그러나 이제까지 국내 하천과 호수에서 유기물의 지표는 BOD와 COD 중심으로 이루어졌으며, 상대적으로 TOC와DOC에 관한 연구 자료의 축적이 매우 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 한국의 장기생태연구 조사지역인 한강본류 및 상류수계의 성격이 다른 하천과 호수를 대상으로 BOD. COD, TOC, DOC를 측정하고 이들 간의 산화율 및 상관성을 파악함으로서 유기물 지표로서의 TOC관리의 중요성을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 조사는 국가 장기생태 연구 조사지점인 한강본류와 동강 그리고 명지천을 대상으로 2005년 5월부터 2006년 3월까지 결빙기를 제외하고 월 1회 채수하였다(Fig. 1). 한강본류조사는 서울시 강동구 고덕동 천호대교 지점이며, 동강조사는 강원도 정선군 신동읍 남운교 지점, 그리고 명지천은 경기도 가평군 적목리 명지산 지점에서 조사하였다. 한강 상류의 5개 호수(소양, 파로, 춘천, 의암, 청평호)는 2005년 6월부터 2006년 4월까지 호수 결빙기를 제외하고 댐앞 정점에서 월별 조사를 수행하였다. 채수된 시료는 현장에서 수온, pH, 용존산소(DO), 전기전도도 등을 측정하였으며, 보냉 상자(Ice Box)를 이용하여 실험실로 운반 후 유기물의 지표항목인 BOD, COD, DOC, TOC 등을 분석하였다.

BOD는 20°C 항온기에서 5일간 배양하여 소비된 산소량으로 정량하였고, COD는 공정시험법인 과망간산칼륨($KMnO_4$)법으로 측정하였다. DOC 분석은 450°C에서 2시간 태운 GF/F 여과지에 시료를 여과 후, 산을 첨가하여 pH를 2정도로 맞추어 냉장 보관하였다. 시료의 측정은 NPOC법을 이용하여 4~8분 sparging 하여 무기탄소를 제거한 후 680°C에서 태워 발생된 CO_2를 비산적외선검출기(non-dispersive infrared, NDIR)로 검출하였다(Shimadzu-5000A). POC 분석은 여과지를 데시케이터(12N HCl)에 넣어 무기탄소를 충분히 제거 후, tin foil에 여과지를 싸서 CHN 원소분석기를 이용하여 POC를 분석하였고, DOC와 POC의 합으로서 TOC를 계산하였다.

3. 결 과

3.1. 조사지역

한강은 총 유로연장 약 514 km, 유역면적이 약 26,279 km^2인 국가하천으로 경기도 양평군 양수리에서 북한강과 남한강 수계가 합류되고, 팔당호를 거쳐 서울도심을 관통한 후 서해로 유입된다. 따라서 팔당호 이남의 한강하류는 도심으로부터 유입되는 인위적인 오염원의 영향을 크게 받고 있다. 팔당호를 중심으로 북한강 상류에는 청평, 의암, 춘천, 파로, 소양댐이 연속적으로 설치되어 있으며, 남한강 상류에 충주댐이 있다. 북한강 수계의 소양호와 파로호는 다른 호수들에 비해 수심이 깊고, 수체의 체류시간이 길며, 인위적인 오염원이 적어 수질이 양호하다. TP와 Chl-a를 기준으로 인한 호수의 영양상태는 중-빈영양호로 구분되고 있다. 반면 하류부에 위치한 춘천, 의암, 청평호는 북한강 수계의 보조댐으로서 평균 수심이 얕고, 수체의 체류시간이

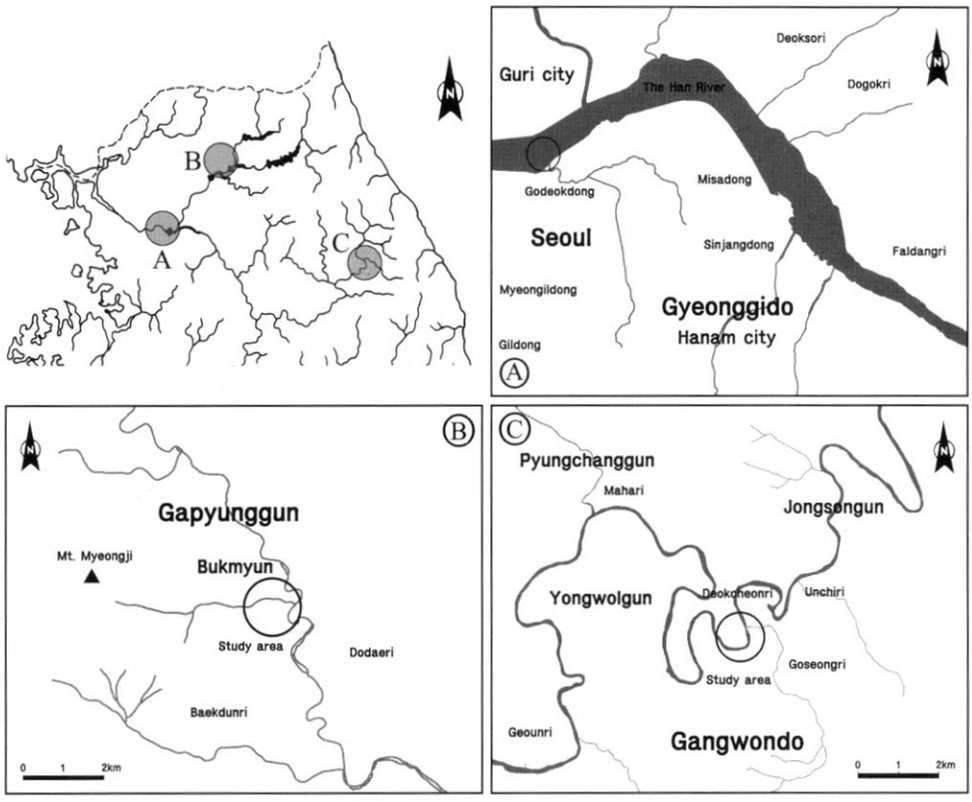

Fig. 1. Map showing three different sampling streams located in the Han-River system, Korea. All sites are reserved for the Korean Long Term Ecological Research (KLTER) station in the field of freshwater ecology by the Ministry of Environment, Korea. (A : Mainstream of the Han River in Seoul, B: Myeongjicheon stream in Gyeonggido, C: Mainstream of the Dong River in Gangwondo).

10일 이내로 매우 짧아 하천의 성격을 띠고 있으며, 도심 지역으로부터 유입되는 오염원의 영향으로 중-부영양상태에 속한다(Table 1).

남한강 본류의 1차 지류인 조양강의 일부 구간인 동강은 강원도 정선읍 가수리에서 영월까지 51 km 구간을 의미하며, 영월에서 평창강과 합류되어 남한강으로 유입되는 대표적인 사행하천이다. 2002년 생태계 보전구간으로 지정된 동강은 외부로부터 유입되는 인위적 오염원은 적지만, 상류의 송천수계에 위치한 도암댐의 직접적인 영향을 받고 있다.

한강본류의 제 3지류인 명지천은 명지산계곡으로부터 내려오는 산지형 하천으로 유로연장은 약 3.5 km, 유역면적은 약 9.6 km^2로서 하천의 길이가 짧고 규모가 작은 소하천이다. 명지산을 중심으로 생태계보전지역으로 지정되어 있어 하천으로 유입되는 인위적인 오염원이 없는 자연형 하천이다. 명지천은 가평군 북면에서 가평천과 합류되어 북한강으로 유입된다.

3.2. 한강하류 및 하천의 유기물 농도 및 산화율

한강하류와 동강 그리고 명지천을 대상으로 유기물의 농도분포를 비교한 결과 계절에 따른 변동이 크게 나타났다. 한강 하류의 평균 BOD는 2.1 mgO_2/L, COD 4.5 mgO_2/L DOC와 TOC의 농도는 각각 4.7 mgC/L, 6.8 mgC/L였다.

Table 1. Hydrological and limnological characteristics of five lakes in the North Han River system. Lake trophic state was determined by OECD (1982)

Lakes	Soyang	Paro	Chunchon	Uiam	Chungpyung
Hydrology					
Watershed (km^2)	2,703	4,546	861	209	2287
Lake surface (km^2)	70	38	14	15	18
Water storage (m^3)	29×10^8	10×10^8	15×10^7	8×10^7	19×10^7
Mean depth (m)	42	27	11	5	11
Residence time (d^{-1})	270	70	14	6	10
Limnological characteristics (2005~2006)					
Mean TP ($\mu g/L$)	4~15	3~14	5~22	18~32	11~33
Mean Chl.a ($\mu g/L$)	1~12	2~3	1~51	4~25	5~23
Trophic state	Oligo-Meso	Oligo-Meso	Meso-Eu	Meso-Eu	Meso-Eu

동강의 평균 BOD는 1.9 mgO_2/L, COD 3.2 mgO_2/L, DOC와 TOC의 농도는 각각 2.9 mgC/L, 4.3 mgC/L였다. 산지형 하천인 명지천의 평균 BOD와 COD는 각각 0.7 mgO_2/L, 2.0 mgO_2/L로서 한강 본류나 동강에 비해서 낮은 농도를 보였다. DOC와 TOC는 각각 1.5 mgC/L, 1.9 mgC/L로서 낮게 나타났다(Table 2).

각 하천에서 유기물의 산화율을 비교하면 한강 본류에서 탄소로 환산된 BOD-C/TOC의 비율은 약 12.6%, COD-C/TOC는 약 27.2%를 차지하고 있다. TOC에서 DOC가 차지하는 비율은 64.3% 정도되었다. 동강의 경우 BOD-C/TOC는 약 17.2%, COD-C/TOC는 약 33.5%였으며, DOC/TOC 비율은 64.3% 정도였다. 명지천의 BOD-C/TOC는 약 27.1%였으며, COD-C/TOC 비율은 75.0%로서 한강 본류와 동강에 비해 높았다. DOC/TOC의 비율도 약 79.0%로서 DOC의 비율이 높았다(Table 2).

3.3. 한강하류 및 하천의 유기물 지표들간의 상관성분석

한강 하류와 하천에서 측정된 유기물 지표들간의 상관성을 분석하였다. BOD와 COD, DOC와의 상관계수(r)은 각각 0.29와 0.32로서 매우 낮았으며, BOD와 TOC간의 상관계수(r)은 0.60으로서 비교적 높게 나타났다. COD와 DOC의 상관계수(r)은 0.47 그리고 COD와 TOC의 상관계수(r)는 0.55였다. 그리고 하천에서 DOC와 TOC의 상관계수(r)은 0.85로서 가장 높게 나타났다(Table 3).

Table 3. Correlation coefficients among four water quality indices measured in three different river systems

	BOD	COD	DOC	TOC
BOD	1.00			
COD	0.29	1.00		
DOC	0.32	0.47	1.00	
TOC	0.60	0.55	0.85	1.00

3.4. 한강 상류 호수의 유기물 농도 및 산화율 비교

북한강 상류 5개 호수의 평균 BOD 분포는 0.7~1.5 mgO_2/L로서 체류시간이 긴 소양호에서 낮았고, 청평호와 의암호에서 상대적으로 높았다. COD 농도는 0.9~1.2 mgO_2/L로서 5 개 호수가 서로 비슷한 농도분포를 보였다. 호수의 평균 DOC 농도는 파로호, 춘천호, 의암호에서 2.1~2.2 mgC/L로서 높았으며, 소양호와 청평호에서 1.4~1.5 mgC/L로서 낮았다. TOC 농도는 소양호와 파로호에서 2.0~2.8 mgC/L로서 낮았으며, 하류부에 위치한 춘천, 의암, 청평호에서 3.4~3.7 mgC/L 로서 상대적으로 높게 나타났다(Table 4).

Table 2. Distribution of organic matter concentration in mainstream of the Han River system and its tributaries

River	Date	BOD (mgO_2/L)	COD (mgO_2/L)	DOC (mgC/L)	TOC (mgC/L)	BOD-C/TOC (%)	COD-C/TOC (%)	DOC/TOC (%)
Han River	19-Mar-05	2.5	3.5	2.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	16-Apr-05	2.9	3.5	3.0	6.0	18.0	21.8	49.7
	21-May-05	3.0	3.4	2.6	4.6	24.5	27.9	56.1
	31-Aug-05	1.2	4.3	2.2	5.0	9.0	32.2	44.1
	22-Sep-05	1.6	5.8	5.7	8.8	6.8	24.6	64.2
	20-Oct-05	3.4	2.8	6.0	7.7	16.6	13.5	77.9
	26-Nov-05	1.5	2.9	7.5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	20-Dec-05	0.6	3.4	7.1	7.7	2.9	16.4	92.7
	21-Feb-06	2.3	7.1	6.7	8.6	10.0	31.0	77.8
	23-Mar-06	2.1	8.4	3.3	6.3	12.5	50.0	52.1
Myeongjicheon	13-May-05	0.2	3.7	2.2	3.1	2.4	45.0	71.9
	15-Jul-05	0.3	1.1	1.8	2.4	4.7	17.9	73.9
	20-Aug-05	1.3	0.9	3.3	3.8	12.7	9.2	85.9
	22-Sep-05	0.5	1.2	1.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	22-Oct-05	1.1	0.9	0.5	0.7	55.2	47.1	65.8
	21-Feb-06	1.0	2.7	0.4	0.5	75.3	204.8	88.0
	23-Mar-06	0.3	3.1	0.8	0.9	12.0	125.8	88.2
Dong River	30-Mar-05	2.5	3.8	4.0	6.3	14.9	22.6	63.2
	29-Apr-05	1.9	3.7	1.7	2.6	27.7	54.5	64.7
	12-May-05	n.a.	3.7	2.2	4.0	n.a.	34.6	55.0
	28-Jun-05	1.5	3.4	2.7	4.6	12.2	27.3	59.0
	29-Jul-05	3.8	2.9	2.3	8.0	17.8	13.4	28.3
	31-Aug-05	0.9	1.7	2.3	3.4	9.9	18.2	67.2
	24-Sep-05	1.2	2.3	1.2	2.4	18.4	34.4	50.8
	26-Jan-06	0.9	2.5	2.2	2.4	14.3	40.1	93.6
	24-Mar-06	2.1	5.2	3.4	3.5	22.6	56.5	96.8

n.a. : Not available

Table 4. Distribution of organic matter concentration in five lakes located in the North Han River system

Lake	Date	BOD (mgO_2/L)	COD (mgO_2/L)	DOC (mgC/L)	TOC (mgC/L)	BOD-C/TOC (%)	COD-C/TOC (%)	DOC/TOC (%)
Paro	15-Jun-05	0.9	2.1	1.7	3.1	10.5	25.2	55.6
	15-Jul-05	1.4	2.1	0.8	1.4	37.3	53.9	51.8
	18-Aug-05	0.5	2.5	1.3	3.0	6.6	31.4	42.6
	26-Sep-05	1.3	2.5	1.7	2.4	20.6	39.3	70.8
	24-Oct-05	1.5	1.6	3.1	3.6	15.2	16.5	86.1
	2-Dec-05	0.6	1.0	3.4	3.6	6.2	10.1	94.0
	15-Dec-05	1.7	2.3	6.1	6.5	9.9	13.4	94.5
	23-Feb-06	0.9	3.2	1.7	1.9	17.7	63.4	89.9
	28-Mar-06	0.7	4.5	1.4	2.0	13.2	85.1	70.5
	26-Apr-06	0.1	3.9	0.7	0.9	4.0	156.3	78.5
Soyang	31-May-05	0.7	n.a.	1.3	2.6	10.0	n.a.	47.7
	24-Jun-05	1.1	1.5	1.5	2.0	21.1	27.8	75.2
	27-Jul-05	1.2	2.9	1.1	1.4	30.9	75.3	78.0
	29-Aug-05	1.4	3.6	1.1	2.2	24.4	62.9	50.6
	28-Sep-05	0.7	1.9	1.2	2.1	13.0	33.8	58.5
	28-Oct-05	0.5	1.1	1.3	2.2	7.7	17.7	60.3
	24-Nov-05	0.6	1.9	1.3	1.9	12.5	37.0	69.0
	22-Dec-05	0.2	1.9	1.4	1.8	4.2	39.8	77.0
	24-Jan-06	0.3	3.1	2.5	3.0	3.7	38.8	83.5
	27-Feb-06	0.1	4.1	2.0	2.3	1.7	68.9	90.4
	31-Mar-06	0.5	2.8	1.1	1.7	11.2	63.4	65.1
	25-Apr-06	0.5	3.7	0.9	1.3	14.7	109.6	73.3
Chunchon	15-Jun-05	1.0	2.2	2.2	3.6	10.7	22.7	61.6
	15-Jul-05	0.4	3.0	1.1	2.0	7.6	56.8	56.1
	18-Aug-05	0.2	3.3	2.6	9.9	0.8	12.4	26.0
	26-Sep-05	n.a.	2.7	1.3	2.1	0.0	46.8	58.6
	24-Oct-05	0.7	1.5	3.2	3.7	7.1	15.0	86.3
	2-Dec-05	1.0	1.5	2.7	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	15-Dec-05	1.3	1.7	2.5	3.1	16.2	21.4	81.3
	28-Mar-06	1.1	2.5	2.4	3.2	12.9	29.8	74.3
	26-Apr-06	1.3	3.8	1.0	1.7	29.1	86.1	61.6
Chungpyung	15-Jun-05	0.4	2.8	1.3	3.0	5.4	35.0	42.2
	15-Jul-05	2.2	3.8	1.2	4.9	17.0	28.9	24.7
	18-Aug-05	0.9	3.4	1.6	5.6	6.2	22.5	27.8
	26-Sep-05	n.a.	3.6	1.6	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	24-Oct-05	1.8	2.2	2.0	3.3	20.3	24.5	59.4
	28-Nov-05	1.9	2.5	1.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	14-Dec-05	1.0	1.9	1.1	2.0	18.7	35.9	53.9
	28-Mar-06	1.8	3.2	2.0	3.2	20.9	37.7	61.9
	26-Apr-06	1.7	2.3	1.4	2.0	31.8	43.8	67.9
Uiam	15-Jun-05	1.6	3.6	3.7	5.7	10.6	23.5	64.5
	15-Jul-05	0.7	2.9	1.5	4.2	6.5	25.8	35.5
	18-Aug-05	0.5	3.5	4.7	8.8	1.9	14.8	52.6
	26-Sep-05	n.a.	2.7	1.6	3.8	0.0	26.3	40.6
	24-Oct-05	2.3	2.0	1.3	2.4	36.6	31.3	53.7
	28-Nov-05	0.8	2.3	2.2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
	14-Dec-05	0.4	2.5	1.1	1.7	8.4	55.6	62.3
	23-Jan-06	1.1	3.9	1.4	2.9	14.3	50.9	48.6
	23-Feb-06	2.0	3.8	1.6	2.9	25.4	48.5	55.8
	28-Mar-06	2.3	3.8	3.3	5.1	17.1	28.3	65.1
	26-Apr-06	1.6	3.7	0.9	1.8	32.5	75.3	46.4

n.a. : Not available

호수에서 TOC에 대한 BOD의 탄소 산화율은 10.6~17.2% 정도였으며, COD의 산화율은 32.6~49.5%로서 BOD에 비해서 높았다. 한편 TOC에서 DOC의 비율은 체류시간이 긴 소양호와 파로호에서 69.0~73.4%로서 높았으며, 상대적으로 체류시간이 짧은 북한강 하류의 춘천, 의암, 청평댐에서는 DOC가 약 48.2~62.3% 정도 차지하는 것으로 나타났다(Table 4).

3.5. 한강 상류 호수의 유기물 지표들간의 상관성분석

호수에서 유기물 지표들간의 상관성은 하천과 다르게 나타났다. COD, DOC, 그리고 TOC는 BOD와 낮은 상관성을 보였다. 한편 COD와 DOC는 음의 상관성을 보였으며(r = -0.12), COD와 TOC간의 상관계수(r)값도 0.13으로 매우 낮았다. DOC와 TOC간의 상관성은 0.71로서 가장 높게 나타났다(Table 5).

Table 5. Correlation coefficients among four water quality indices measured in five lakes located in the North Han River system

	BOD	COD	DOC	TOC
BOD	1.00			
COD	0.06	1.00		
DOC	0.15	-0.12	1.00	
TOC	0.08	0.13	0.71	1.00

4. 고 찰

한강상류의 주요 하천과 호수들에서 최근 12 년간 BOD와 COD 장기변동을 검토한 결과 대부분의 하천과 호수에서 BOD는 감소하고 최근 들어 점차 개선되고 있는 반면 COD는 과거에 비해서 개선되지 않고 있으며, 최근 들어 일부 호수의 경우 증가하는 경향을 보이고 있다(국립환경과학원, 2001, 2005). 특히 한강수계에서 상수원으로서의 중요성이 가장 큰 팔당호와 소양호 경우에서와 같이 최근에는 과거에 비해 BOD는 지속적으로 감소되거나 1 mgO_2/L 내외의 양호한 수질을 보이고 있지만, 반면 COD는 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있다(Fig. 2). 이는 유역내 하수처리장의 증설로 인해 생분해성 유기물인 BOD 처리율은 높아지고 있지만, 상대적으로 난분해성 유기물은 처리되지 않고 있어 상수원수의 수질이 악화되고 있음을 의미한다. 대부분의 하수처리장은 주로 생물학적 처리에 의존하기 때문에 난분해성유기물의 유입이 많은 경우 BOD에는 영향을 주지 않지만 COD, TOC 농도는 크게 증가하기 때문이다.

유기물 오염도를 나타내는 지표들간의 상관성은 하천과 호수에서 서로 다르게 나타났다. 하천에서 BOD와 COD는 TOC와 0.55~0.60으로 비교적 높게 나타났으나, 반면 호수에서 상관계수(r)은 0.08~0.13으로 상당히 낮았다. 이러한 결과는 우리나라 하천이나 호수에서 나타나는 유기물 지표간의 상관관계와 비교해서 상당히 낮았다. 국립환경과학원(2001)보고에 따르면 국내하천수에서 TOC와 BOD 및 COD 간의 상관계수는 0.82정도이고, 오·폐수에서도 0.73~0.79로서 높은 상관성을 보이는 것으로 보고하고 있으며, 대형 인공호인 소양호에서도 TOC와 COD간의 상관성은 25~60% 정도인 것으로 보고하고 있다(Choi et al., 2004). 따라서 본 조사에서 TOC와 COD가 낮은 상관성을 보이는 것은 유역특성이 서로 다르고 기후적 특성에 따른 계절적 영향이 크게 작용한 것으로 사료되며, 최근 들어 COD에 반영되지 않는 난분해성유기물이 증가하기 때문으로 판단된다. 한편 하천과 호수에서 DOC와 TOC간의 상관성은 다른 유기물지표에 비해서 상당히 높게 나타났다. 이는 환경학적인 측면에서 중요한 DOC가 TOC를 대표할 수 있는 간접지표임을 의미한다.

하천과 호수에서의 유기물의 산화율을 비교한 결과 BOD 산화율은 20%정도 내외로서 매우 낮았으며, COD의 산화율은 하천에서 약 30~75% 그리고 호수에서는 30~50%정도로서 하천에서 변동이 크게 나타났다. 이전의 연구에 따르면 국내 몇 개 호수에서의 TOC에 대한 BOD산화율이 약 18%, 그리고 COD 산화율이 약 38%로서 본 연구결과와 같은 범위에 속하고 있다(Choi et al., 2004). 2003년에서 2005년까지 낙동강 전체수계에서 BOD_5와 COD_{Mn}의 산화율은 약 13~18%였으며, COD_{cr}의 경우 약 66% 정도로서 매우 낮았다(류 등, 2006). 이러한 결과와 비교해서 본 조사에서 나타난 하천과 호수의 유기물 산화율은 상대적으로 높게 나타났다. 하천과 호수에서 BOD의 산화율이 낮은 것

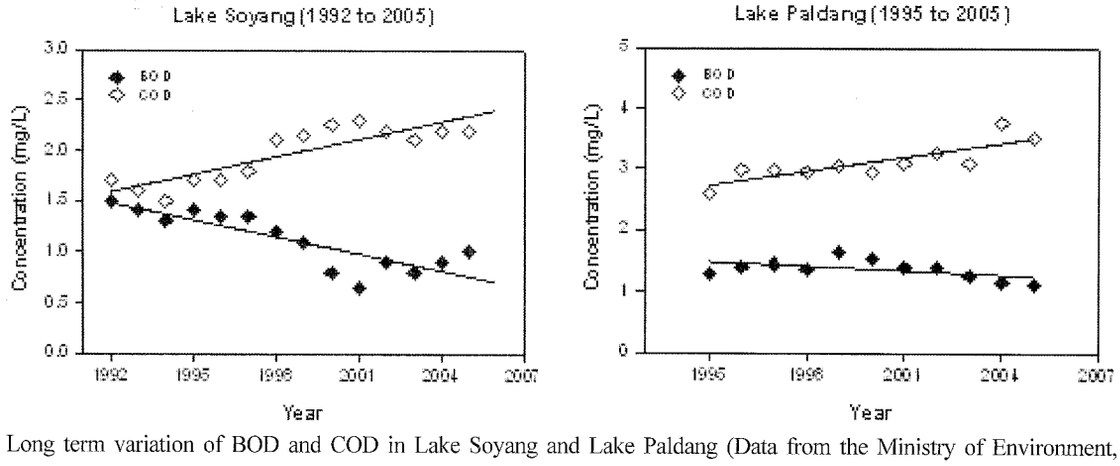

Fig. 2. Long term variation of BOD and COD in Lake Soyang and Lake Paldang (Data from the Ministry of Environment, Korea).

은 외부로부터 난분해성유기물의 직접적인 유입이 많고, 미생물에 의한 생물학적 분해가 낮다는 것을 의미한다. 또한 호수의 경우는 외부로부터 유입되는 유기물은 상대적으로 적지만 체류시간이 길어 장기간에 걸쳐 분해가 일어나기 때문에 생분해성은 낮고 난분해성비율이 높아져 BOD 산화율이 낮은 요인이 된다. 따라서 현재 BOD를 이용한 유기물 지표는 전체 탄소유기물의 단지 20% 정도만 반영되고 있으며, 실제 상당부분이 과소평가되고 있는 실정이다.

하천에서 COD 산화율의 변동은 일차적으로 외부로부터 유입되는 유기물 양과 종류에 따라 크게 좌우되고, 그 외 하천의 물리적 환경이나 형태적 특성에 따라 유기물의 산화율이 이 영향을 받기 때문으로 판단된다. 반면 호수에서의 유기물 분해는 수평적 변동보다 계절에 따른 수직적 변동이 크게 나타나는 것으로 알려져 있다. 수심이 깊은 소양호의 경우 강우시기 외부기원유기물이 대량으로 유입되는 경우 COD/TOC 비는 일시적으로 수층간 유의적인 차이를 보고하고 있다(Choi, 2000).

하천에서 DOC농도는 하천의 크기, 기후, 유역의 특성등 다양한 요인들에 따라 계절적 변동이 크다. 한강 하류 및 동강, 명지천에서 측정된 DOC 농도분포는 일반적인 하천의 평균 DOC 농도에 비해서 매우 낮은 농도였다. 특히 온대 기후대에 속하는 하천에서 DOC농도는 3~15 mgC/L 범위이며 평균농도는 약 7 mgC/L 정도로 보고되고 있으며(Thurman, 1985), SCOPE project의 일환으로 세계의 주요 하천을 대상으로 측정된 DOC의 평균 농도는 4~6 mgC/L 된다(Degens, 1982). 또한 미국의 주요강과 하천에서 측정된 DOC는 3~4 mgC/L, 그리고 강우량이 많은 온대 기후대 강의 DOC는 7.6~32 mgC/L 로서 변동이 크고 농도가 매우 높게 나타났다(Malcolm et al., 1976). 반면 본 조사에서 나타난 한강 하류 및 동강, 명지천의 DOC 평균 농도는 1.5~4.7 mgC/L 범위로서 매우 낮았으며, 이에 대한 원인은 명확하지 않다.

호수에서 DOC 농도는 주로 호수의 생산력이나 영양상태에 따라 크게 좌우되며, 부영양화 될수록 DOC의 농도가 높게 나타난다. 따라서 호수의 영양단계에 따른 DOC 연구가 많이 이루어져왔다. 빈영양호로 분류되는 미국의 Lake Superior의 평균 DOC는 연안대에서 2.1 mgC/L 그리고 호내에서 1.1 mgC/L 정도였다(Maier et al., 1978). 일본의 부영양호인 Lake Nakanuma 의 평균 DOC는 약 4.4 mgC/L (Ochiai et al., 1980), Lake Suwa의 경우 3.4 mgC/L 였다(Hama et al., 1980). 중영양호인 Lake Kizaki 의 평균 DOC는 2.2 mgC/L 그리고 빈영양호로 분류되는 Lake Aoki는 0.9 mgC/L 였다(Hama et al., 1980). 이러한 결과와 비교해서 소양호와 파로호는 DOC를 기준으로 빈-중영양호에 속하고, 하류부의 춘천, 의암, 청평호는 중-부영양호에 속한다.

국내의 하천과 호수의 경우 DOC/TOC비는 다른 연구결과와 비교시 상대적으로 낮았다. 여러 보고에 따르며 수심이 깊은 소양호의 경우 1996, 1997년 표수층에서 DOC의 비율은 69~97% 였으며, 평균 80% 정도된다(이, 1998). 미국 오대호중 하나인 미시간호에서 DOC는 TOC의 90%이상 차지하는 것으로 보고하고 있다(Koenings et al., 1976). 본 조사결과 하천에서 DOC/TOC비는 약 64~79%였으며, 대형인공호인 소양호와 파로호에서 DOC/TOC 비는 69~73%, 그리고 춘천, 의암, 청평댐에서는 48~62% 정도로서 TOC에 대한 DOC의 비율이 다소 낮게 나타났다. 이는 호수의 수심이나 체류시간 등의 수리 · 수문학적특성, 기후영향, 그리고 유역의 특성 등과 관련이 있을 것으로 사료된다. 특히 수심이 깊고 체류시간이 상대적으로 긴 소양호와 파로호에서 다른 호수들에 비해서 DOC의 비율이 높은 것은 수심과 체류시간이 중요한 요인임을 의미한다. 그 외 여름철 몬순 기후영향이나 유역특성에 따라 유기물의 유출특성이 다르게 나타나며, 주로 입자성유기물의 비율이 상대적으로 높게 나타난다. 이러한 요인으로 인해 우리나라의 하천과 호수에서 DOC/TOC비가 낮게 나타나고 있으며 이는 상대적으로 POC가 수 생태계내에서 중요하다는 것을 의미한다.

5. 결 론

한강수계에 위치한 주요하천과 호수를 대상으로 총 유기탄소(TOC)와 BOD와 COD의 산화율을 조사한 결과 하천과 호수에서 유기물의 분포는 계절적인 변동을 보였다. 특히 유기물의 총량을 나타내는 지표인 TOC는 호수보다 하천에서 변동이 크게 나타났다. 하천과 호수에서 BOD-C/TOC 평균탄소산화율은 약 15.7%, 그리고 COD-C/TOC의 평균탄소산화률은 약 42.6% 정도로서 실제 유기물의 총량에 비해서 상당부분이 과소평가되고 있다. 하천과 호수에서 BOD의 산화율이 낮은 것은 외부로부터 난분해성유기물의 직접적인 유입이 많고, 미생물에 의한 생물학적 분해가 낮다는 것을 의미한다. 따라서 이를 반영할 수 있는 유기물 지표의 전환이 필요하다. 하천에서 TOC에서 DOC가 차지하는 비율은 평균 68.1% 였으며, 호수에서는 62.4%였다. 이는 국내하천과 호수에서 POC가 상대적으로 중요하다는 것을 의미한다.

사 사

본 연구 중 하천의 수질조사는 2005년 국가 장기생태 연구사업(환경부)의 지원을 받았으며, 북한강 5개 호수의 수질조사는 한강수계 환경기초조사사업(2005-2006)의 일환으로 수행되었습니다. 저자 중 신명선, 장창원, 정성민은 2006년도 BK 21 사업의 지원금을 받았습니다. DOC 시료분석에 도움을 준 최용범군에게 감사를 드립니다.

참고문헌

국립환경과학원, 유기오염물 지표전환에 관한 연구-COD_{Mn} COD_{Cr} TOC의 장 · 단점 비교분석, *환경부* (2001).

국립환경과학원, 정책결정자를 위한 수질관련 기준 비교분석, *환경부* (2000).

국립환경과학원, 주택단지내 상수·오수 발생량 원단위 산정 및 하수처리시설 소요비용연구, *환경부* (2001).

국립환경과학원, 한강수계 오염총량관리 대상물질 연구사업, *한강수계관리위원회* (2005).

류동경, 배상득, 장재용, 박재철, 류재근, 낙동강수계 수질오염총량관리 대상물질에 관한 연구-TOC 유기물 중심으로, *한국물환경학회·대한상하수도학회 공동춘계학술 발표회 논문집*, p. 52 (2006).

오정우, 윤재흥, 상수도관로내에서의 THMs 생성특성, *한국물환경학회지*, **14**, pp. 223-228 (1998).

이유희, 소양호 용존유기물의 분포 및 분해특성에 관한 연구, *이학석사학위논문, 강원대학교* (1998).

Amon, R. M. W. and Benner, R., Rapid Cycling of High-molecular Weight Dissolved Organic Matter in the Ocean, *Nat*, **369**, pp. 549-552 (1994).

Amy, G. L., Chadik, P. A. and Chowdhury, Z. K., Developing Models for Predicting THM Formation Potential and Kinetics, *J. of Amer. Water. Asso.*, **79**, pp. 89-97 (1987).

Choi, K. S., *Dynamics of Dissolved Organic Carbon in a Deep Reservoir, Lake Soyang, Ph.D dissertation*, Kangwon National University, Korea (2000).

Choi, K. S., 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 Reserv. Manage.*, **20**, pp. 130-140 (2004).

Degens, E. T., *SCOPE/UNEP Transport of Carbon and Minerals in Major World River Part 1*, University of Hamburg, German (1982).

Edzwald, J. K., Becker, W. C. and Wattier, K. L., Surrogate Parameters for Monitoring Organic Matter and THM Precursors, *J. of Amer. Water. Asso.*, **77**, pp. 122-132 (1985).

Fry, B. and Sherr, E. B., d13C Measurements As Indicators of Carbon Flow in Marine and Freshwater Ecosystems, *Contri. Mar. Sci.*, **27**, pp. 196-229 (1984).

Hama, T. and Handa, N., Molecular Weight Distribution and Characterization of Organic Matter From Lake Water, *Arch. Für Hydrobiol.*, **90**, pp. 106-120 (1980).

Hutchinson, G. E., *A Treatise on Limnology. Vol. 1: Geography, Physic and Chemistry*, Wiley & Son, New York, p. 1015 (1957).

Koenings, J. P. and Hooper, F. F., In Situ Experiments on the Dissolved and Colloidal State of Iron in an Acid Bog Lake, *Limnol. Oceanogr.*, **21**, pp. 684-696 (1976).

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. of Amer. Water. Asso.*, **81**, pp. 41-53 (1989).

Krasner, S. W., *Chemistry of Disinfection By-Product Formation*, Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water, American Water Works Association, Denver, pp. 27-52 (1999).

Krasner, S. W., Croue, J. P., Buffle, J. and Perdue, E. M., Three Approaches for Characterizing NOM, *J. of Amer. Water. Asso.*, **88**, pp. 66-79 (1996).

Leenheer, J. A. and Huffman, Jr. E. W., Analytical Method for Dissolved Organic Carbon Fractionation, *USGS Water-Resources Invest.*, 79-4 (1979).

Maier, W. J. and Swain, W. R., Organic Carbon-A Non Specific Water Quality Indicator for Lake Superior, *Wat. Res.*, **12**, pp. 523-529 (1978).

Malcolm, R. L. and Durum, W. H., Organic Carbon and Nitrogen Concentrations and Annual Organic Carbon Load of Six Selected Rivers of the United States *USGS Water Supply Paper*, 1817-F (1976).

McKnight, D. M., Andrews, E. D., Spaulding, S. A. and Aiken, G. R., Aquatic Fulvic Acids in Algal Rich Antarctic Ponds, *Limnol. Oceanogr.*, **39**, pp. 1972-1979 (1994).

Meili, M., Sources, Concentrations and Characteristics of Organic Matter in Softwater Lakes and Streams of the Swedish Forest Region, *Hydrobiol.*, **229**, pp. 23-41(1992).

Nawrocki, J. and Kalkowska, I., Ozonation By-Products and Their Analysis, *Pol. J. Environ. Stud.* **4**, pp. 5-12 (1995).

Ochiai, M. and Hanya, T., Change in Monosaccharide Composition in the Course of Decomposition of Dissolved Carbohydrates in Lake Water, *Arch. Für Hydrobiol*, **90**, pp. 257-264 (1980).

OECD, *Eutrophication of Water Monitoring Assessment and Control*, OECD, Paris (1982).

Owen, D. M., Amy, G. L. and Chowdhurry, Z. K., *Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability*, American Water Works Association, Denver (1993).

Owens, N. J. R., Natural Variation in 15N in the Marine Environment, *Adv. Mar. Biol.*, **24**, pp. 390-451 (1987).

Reckhow, D. A. and Singer, P. C., Chlorination of Humic Materials: By-Product Formation and Chemical Interpretations, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, pp. 1655-1664 (1990a).

Reckhow, D. A., Singer, P. C. and Malcolm, R. L., Chlorination of Humic Materials; By-Product Formation and Chemical Interpretations, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, pp. 1655-1664 (1990b).

Sawyer, C. N., McCarrty, P. L. and Parkin, G. F., *Chemistry for Environmental Engineering* (4th ed.), McGraw- Hill, Inc., New York., pp. 545-551 (1994).

Schindler, D. W., Curtis, P. J., Parker, B. R. and Stainton, M. P., Consequences of Climate Warming and Lake Acidification for UV-B Penetration in North American Boreal Lakes, *Nat.*, **379**, pp. 705-708 (1996a).

Schindler, D. W., Curtis, P. J., Baysey, S. E., Beaty, K. G., Parker, B. R. and Stainton, M. P., Climate and Acidification Induced Changes in the Dissolved Organic Carbon Budgets of Boreal Lakes, *Biogeochem.*, **36**, pp. 9-28 (1996b).

Thurman, E. M., *Organic Geochemistry of Natural Water*, Dordrecht, The Netherland (1985).

Wetzel, R. G., The Role of Carbon in Hard Water Marl Lakes. In : G.E. Likens (ed.) Nutrients and eutrophication: The limiting-nutrient controversy. Special Symposium, *Limnol. Oceanogr.*, **1**, pp. 84-97 (1972).

Wetzel, R. G., *Reservoir Ecosystems: Conclusions and Speculations*, Reservoir Limnology: Ecological Perspectives, John Willy & Sons, Inc. New York, pp. 227-238 (1990).

Wetzel, R. G., Land-Water Interfaces: Metabolic and Limnological Regulators, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **24**, pp. 6-24 (1994).

Williamson, C. E., Stemberger, R. S., Morris, D. P., Frost, T.

M. and Paulsen, S. G., Ultraviolet Radiation in North American Lakes: Attenuation Estimates From DOC Measurements and Implications for Plankton Communities, *Limnol. Oceanogr.*, **41**, pp. 1024-1034 (1996).

Yan, N. D., Keller, W., Cully, N. M., Lean, D. R. S. and Dillon, P. J., Increased UV-B Penetration in a Lake Owing to Drought-Induced Acidification, *Nat*, **381**, pp. 141-143 (1996).