

ORIGINAL ARTICLE

국내 담수퇴적물의 COD_{sed} 분석방법 평가: COD_{Mn} 법과 COD_{Cr} 법의 신뢰성 및 상관성 비교

최지연 · 오상화 · 박정훈¹⁾ · 황인성²⁾ · 오정은²⁾ · 허진³⁾ · 신현상⁴⁾ · 허인애⁵⁾ · 김영훈⁶⁾ · 신원식*

경북대학교 건설환경에너지공학부, ¹⁾전남대학교 환경에너지공학과, ²⁾부산대학교 사회환경시스템공학부,
³⁾세종대학교 환경에너지융합학과, ⁴⁾서울과학기술대학교 환경공학과, ⁵⁾국립환경과학원, ⁶⁾안동대학교 환경공학과

Evaluation of COD_{sed} Analytical Methods for Domestic Freshwater Sediments: Comparison of Reliability and Relationship between COD_{Mn} and COD_{Cr} Methods

Jiyeon Choi, Sanghwa Oh, Jeong-Hun Park¹⁾, Inseong Hwang²⁾, Jeong-Eun Oh²⁾, Jin Hur³⁾, Hyun-Sang Shin⁴⁾, In-Ae Huh⁵⁾, Young-Hoon Kim⁶⁾, Won Sik Shin*

Department of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

¹⁾Department of Environment and Energy Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

²⁾Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

³⁾Department of Environment and Energy, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

⁴⁾Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

⁵⁾National Institute of Environmental Research, Incheon 404-708, Korea

⁶⁾Department of Environmental Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

Abstract

In Korea, the chemical oxygen demand(COD_{sed}) in freshwater sediments has been measured by the potassium permanganate method used for marine sediment because of the absence of authorized analytical method. However, this method has not been fully verified for the freshwater sediment. Therefore, the use or modification of the potassium permanganate method or the development of the new COD_{sed} analytical method may be necessary. In this study, two modified COD_{sed} analytical methods such as the modified potassium permanganate method for COD_{Mn} and the modified closed reflux method using potassium dichromate for COD_{Cr} were compared. In the preliminary experiment to estimate the capability of the two oxidants for glucose oxidation, COD_{Mn} and COD_{Cr} were about 70% and 100% of theoretical oxygen demand(ThOD), respectively, indicating that COD_{Cr} was very close to the ThOD. The effective titration ranges in COD_{Mn} and COD_{Cr} were 3.2 to 7.5 mL and 1.0 to 5.0 mL for glucose, 4.3 to 7.5 mL and 1.4 to 4.3 mL for lake sediment, and 2.5 to 5.8 mL and 3.6 to 4.5 mL for river sediment, respectively, within 10% errors. For estimating COD_{sed} recovery(%) in glucose-spiked sediment after aging

Received 26 June, 2013; Revised 25 October, 2013;

Accepted 15 November, 2013

*Corresponding author : Won Sik Shin, Department of Architecture, Civil, Environmental and Energy Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone: +82-53-950-7584
E-mail: wshin@knu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

for 1 day, the mass balances of the COD_{Mn} and COD_{Cr} among glucose, sediments and glucose-spiked sediments were compared. The recoveries of COD_{Mn} and COD_{Cr} were 78% and 78% in glucose-spiked river sediments, 91% and 86% in glucose-spiked lake sediments, 97% and 104% in glucose-spiked sand, and 134% and 107% in glucose-spiked clay, respectively. In conclusion, both methods have high confidence levels in terms of analytical methodology but show significant different COD_{sed} concentrations due to difference in the oxidation powers of the oxidants.

Key words : Freshwater sediment, Chemical oxygen demand, COD_{Cr} , COD_{Mn} , COD_{sed}

1. 서론

우리나라의 4대강을 비롯한 많은 하천 및 호소바닥에는 지난 수십년간 경제성장에 따른 도시 인구집중, 산업발달, 대규모 작물재배 및 축사시설 등으로부터 배출된 많은 양의 유기물질, 영양염류, 중금속 등이 수탁 및 침전을 통하여 오염되어왔다. 최근에는 수계 관리를 위한 고도처리시설의 확충과 오염총량제를 통하여 하천, 호소에 대한 효과적인 수질관리가 이루어지고 있으나, 퇴적물내 오염물질의 관리 및 대책은 상대적으로 미흡한 실정이다. 퇴적물내 유기물질은 침식(erosion), 분해(deposition), 확산(diffusion), 생물교란(bioturbation) 및 지하수 흐름 등에 의해 수질에 일정부분 지속적인 영향을 미칠 수 있다(Ewald 등, 1997; Lick, 2006). 이는 퇴적물과 끊임없이 물질교환이 이루어지는 하천 및 호소수계의 환경조건(pH, 산화환원전위(ORP) 등)에 좌우된다(이 등, 2009). 퇴적물내 유기물질의 거동에 의한 하천/호소 수질에 미치는 영향은 퇴적물 산소요구량(Sediment oxygen demand, SOD)(Miskewitz 등, 2010), 완전연소 가능량(Loss on ignition, LOI)(Heiri 등, 2001), 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)(Niemiryecz 등, 2006; Schumacher, 2002) 등에 의해 평가되어 왔다. 하지만, 국내의 경우, 지금까지 담수퇴적물내 유기물질 측정에 대한 공인된 시험방법이 마련되지 않고 있어 퇴적물 관리에 있어서 심각한 문제점이 되므로, 체계적인 분석방법을 구축하는 것이 시급하다(이 등, 2009).

특히, 국내 담수퇴적물에 대한 유기물질 오염기준 및 분석방법이 마련되어있지 않은 실정으므로, COD_{sed} 분석을 통한 오염정도를 평가하고, 국내 자료구축 및 해외관련 기준과의 비교검토 등을 위한 연구가 지속적으로 수행되어져 왔으나(김과 조, 1999; 박 등, 1997; 윤 등, 2006; 이 등, 2009), 산발적인 연구에 그치고 있

어 분석방법이 정립되지 않았다. 따라서, 기존 연구에 수행된 COD_{sed} 분석방법도 해양오염공정시험기준(해양수산부, 2013)내 COD_{sed} 분석방법(과망간산칼륨법)을 따르거나, 미국 EPA(Plumb, 1981)에서 제시하고 있는 COD_{sed} 분석방법(중크롬산칼륨법)을 적용하고 있는 실정이다. COD_{sed} 측정은 국내와 일본(Hosokawa와 Miyoshi, 1981)의 경우 과망간산칼륨법이 많이 이용되어 왔으나(윤, 2000; 국토해양부, 2010), 대부분 해외 국가의 경우 중크롬산칼륨법을 이용하고 있다. 과망간산칼륨법은 적용범위가 넓어서 안정된 측정값을 얻을 수 있으나 상대적으로 산화력이 낮아서 전체 유기물질 농도를 반영하지 못하는 단점이 있으며(김, 2007), 중크롬산칼륨법은 산화력이 강하나 유기물 이외의 철이나 염소이온 등의 방해인자를 제어해야하는 문제점이 있다(Plumb, 1981). 특히, 퇴적물은 다양한 유기물질과 중금속 및 각종 염이 함유되어 있으므로 COD_{sed} 분석시 더욱 주의가 필요하다.

해양퇴적물의 경우, 고농도의 염소이온으로 인하여 과망간산칼륨법에 의해 COD_{sed} 를 분석하는 현행 해양환경공정시험방법이 타당한 것으로 사료되나, 담수퇴적물은 상대적으로 염소이온 농도가 낮으므로 과망간산칼륨법 뿐만아니라 중크롬산칼륨법의 적용도 가능할 것으로 사료되는데, 미국 EPA의 경우 담수퇴적물에 대하여 중크롬산칼륨법에 의한 COD_{sed} 분석방법(Plumb, 1981)을 제시하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 현재 국내 하천 및 호소 퇴적물에 대하여, 기존의 과망간산칼륨법 및 중크롬산칼륨법을 수정한 COD_{sed} 분석 방법을 정립하고, 이들을 이용한 측정치의 정확성, 신뢰성 및 회수율(recovery) 분석을 통하여, 두가지 분석방법의 적합성 여부를 제시하며, 국내 주요 하천 및 호소의 퇴적물에 대한 COD_{sed} 분석을 수행하여 국내 하천 퇴적물 관리기준 마련에 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료채취

본 연구에 사용된 퇴적물 시료는 한강, 낙동강, 영산강, 금강 하천 및 호소의 입의 지점에서 그랩형 채취기(1728-G40, Petite Ponar[®] Grab, Wildlife Co.)를 사용하여 채취하고 현장에서 균질하게 혼합하였다. 채취 후 아이스박스를 이용하여 냉장상태로 실험실로 운반한 후 -4℃에서 냉동 보관하고, 각 시험방법에 따라 시험을 실시하였다. 시료 채취, 운반, 보관은 USEPA (2001)에 따라 수행하였다. Table 1에는 본 연구에 사용된 각 수계별 퇴적물의 채취지점 수를 요약하였다.

Table 1. Number of the sampling sites for river and lake sediments

Hydrosphere	River	Lake	Total
Han-River	9	34	43
Nakdong-River	9	23	32
Gum-River	6	15	21
Yungsan-River	6	11	17
Total	30	83	113

2.2. 실험재료

본 연구에 사용된 산화제인 과망간산칼륨(KMnO₄, Dongyang Chem., 99.5%)과 크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇, Dongyang Chem., 99.5%)은 ACS 급의 시약을 구매하여 적절한 농도로 제조하여 사용하였다. 유기물로는 glucose(C₆H₁₂O₆, Junsei, 98.0%)를 사용하였으며, 모래는 주문진 표준사(주)주문진규사, <http://www.joomoonjin.com>), 점토는 montmorillonite KSF(Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 10% 수산화나트륨(NaOH, Duksan, 93%) 용액, 10% 요오드화칼륨(KI, Yakuri, 99.5%) 용액, 4% 아지드나트륨(NaN₃, Daejung Chem., 98.0%) 용액과 1% 녹말(soluble starch, 동양)용액, 0.1 M 황산제일철암모늄(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O, FAS, Daejung Chem., >98.0%) 용액은 각 시약을 증류수(Distilled water, WSC004.MH3.4, Fistreem international Ltd.)에 녹여서 제조하였다. 진한황산(H₂SO₄, Duksan, 95%), 황산수은(HgSO₄, Daejung Chem., 98%), 황산은(Ag₂SO₄,

Daejung Chem., 99.5%)은 적절한 농도로 제조하여 사용하였다. 페로인 지시약(Ferrouin indicator)은 1,10-페난트로닌제일철([Fe(C₁₂H₈N₂)₃]SO₄) 용액으로 1.48 g 1,10-페난트로린(C₁₂H₈N₂ · H₂O, Kanto, 99%)과 0.70 g 황산제일철(FeSO₄ · 7H₂O, Duksan, 98%)을 100 mL 증류수에 녹여 제조하였다. 또한, 적정에 사용된 0.1 N의 티오황산나트륨 용액(Na₂S₂O₃ solution (N/10), Sinyo Pure Chemicals Co. Ltd, f=1)을 사용하였다. 총유기탄소 시험에 사용된 6% 아황산 용액(H₂SO₃, Sigma-Aldrich, ≥6%)은 증류수에 녹여 적절한 농도로 제조하여 사용하였으며, 조연제인 산화텨스텐(tungsten oxide, WO₃, 99%)은 Kanto사로부터 구매하여 사용하였다.

2.3. 담수퇴적물의 COD_{sed} 분석

2.3.1. 과망간산칼륨법(COD_{Mn}법)

과망간산칼륨법은 해양환경공정시험기준(해양수산부, 2013) 중 화학적 산소요구량(COD_{sed}) 시험방법을 사용하였다. 간략히 요약하면, 습시로 적당량을 0.001 g 단위까지 정확히 측정하여 250 mL 삼각플라스크에 담고, 0.1 N 과망간산칼륨용액 100 mL를 넣는다. 여기에 10% 수산화나트륨 수용액 5 mL를 넣은 후 잘 흔들어 준다. 시료와 시약이 담긴 플라스크를 수욕조(Water bath, 창신과학)에 넣고 1시간 동안 증탕하고, 증탕이 끝나면 플라스크를 꺼내 실온으로 식힌다. 삼각플라스크안의 용액에 10% 요오드화칼륨 용액 10 mL과 4% 아지드나트륨 용액 한 방울을 넣고, 증류수를 가해 500 mL로 만든 다음 이 용액과 퇴적물을 잘 흔들어 섞은 후 유리섬유여지(GF/B, Whatman #1821-110, pore size = 1.0 μm)를 사용하여 여과한다. 여과한 용액 100 mL를 250 mL 삼각플라스크에 옮기고, 30% 황산용액 2 mL를 넣고 잘 흔들어 준다. 지시약은 1% 녹말용액을 사용하고, 균청색의 시료가 투명하게 될 때까지 0.1 N 티오황산나트륨용액으로 적정한다. 화학적 산소요구량은 식 (1)로 계산한다.

$$\text{화학적 산소요구량(COD}_{Mn}, \text{mg O}_2/\text{kg-dry)} = 0.8 \times (A - B) \times f \times \frac{500}{100} \times \frac{1000}{M} \div \left(1 - \frac{W(\%)}{100}\right) \quad (1)$$

여기서 A = 바탕시료 적정시 0.1 N 티오황산나트륨 소요량(mL), B = 시료 적정시 0.1 N 티오황산나트륨 소요량(mL), M = 시료의 무게(g), W = 수분함량(%)이다. 이때 f는 적정에 사용된 티오황산나트륨 시약의 역가이며, 1로 둔다.

2.3.2. 중크롬산칼륨법(COD_{Cr}법)

중크롬산칼륨법은 미국 EPA에서 적용되고 있는 Plumb (1981)에 의해 정립된 COD_{sed} 측정방법을 일부 변형하여 사용하였는데, 이는 중크롬산칼륨으로 유기물을 산화시킨 후, 이 때 생성된 푸른색의 Cr³⁺을 0.1 M 황산제일철암모늄(FAS) 표준용액을 이용하여 붉은색으로 변할 때까지 적정하여 COD_{sed} 농도를 산출하는 방법이다. 실험방법을 간략하게 정리하면, 125 mL 삼각플라스크에 적당량의 습시료를 0.001 g 단위까지 정확히 측정하여 주입하고 증류수를 더해 시료와 더한 무게가 10 g이 되도록 한다. 이때, 바탕시료는 시료를 제외하고 증류수만 주입한다. 6 mL의 분해 용액(단위 L당 10.216 g 중크롬산칼륨 + 167 mL 진한황산 + 33.3 g 황산수은)과 14 mL 황산용액(5.5 g 황산수은/1 kg 진한황산)을 주입하고, 주입한 즉시 뚜껑을 닫아 밀봉 후 완전히 섞이도록 교반한다. 삼각플라스크를 150°C로 예열된 건조기에서 약 2시간 동안 반응시킨 다음, 0.1 M FAS 표준용액으로 적정하며, 이 때 지시약은 페로인 용액을 사용한다. 화학적 산소요구량은 다음과 같은 식 (2)로 계산한다. 바탕시험값은 시료 없이 동일한 시험과정을 실시하여, 적정시 소요된 양으로 한다.

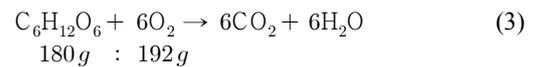
$$\text{화학적 산소요구량(COD}_{Cr}, \text{mg O}_2/\text{kg-dry}) = (A - B) \times \frac{8000}{M} \times N \div \left(1 - \frac{W(\%)}{100}\right) \quad (2)$$

여기서 A = 바탕시료 적정시 0.1 M FAS 표준용액 소요량(mL), B = 시료 적정시 0.1 M FAS 표준용액 소요량(mL), M = 시료의 무게(g), W = 함수율(%)이며, N은 FAS 표준용액의 몰농도인 0.1 M이며, 8,000은 산소당량(mg/eq)이다.

2.4. 담수퇴적물에 대한 COD_{sed} 분석조건 설정시험

2.4.1. 산화제의 산화력 시험

COD 분석에 있어서 산화제로 사용되는 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨에 대한 산화력을 비교하기 위하여 모델 유기물로 glucose를 사용하였다. Glucose에 대한 COD 농도는 10,000 mg/L 또는 100,000 mg/L의 glucose 수용액을 제조하여 COD 농도를 측정 후 이를 다시 고형물 함량과 비중을 고려하여 단위 glucose 중량(kg)당 측정된 산소요구량(mg)으로 환산하였다. 각 산화제의 산화율은 COD 측정치와 이론적 산소요구량(Theoretical Oxygen Demand, ThOD)와의 비율로써 나타내었는데, glucose에 대한 ThOD는 아래 식을 이용하여 결정하였다.



식 (3)에 나타난 바와 같이 180 g의 glucose가 산화될 경우 요구되는 산소량은 192 g이므로 단위 g의 glucose에 대한 산소요구량은 약 1.07 g O₂가 되며, 이는 1,070,000 mg O₂/kg-glucose에 해당한다.

과망간산칼륨에 대한 COD 검증시험에는 100,000 mg/L의 glucose 용액 약 0.2 g에 대하여 4회 반복 수행하여 COD를 측정 후 이를 mg COD/kg glucose로 환산하였으며, 산정된 농도의 평균치와 이론치를 비교하였다. 중크롬산칼륨에 대한 COD 검증시험에는 10,000 mg/L의 glucose 용액을 약 0.1 g과 0.2 g를 주입한 후 4회 반복 수행하여 측정치와 이론적 산소요구량(ThOD)를 비교하였다. 이 때 수용액에는 고농도의 glucose가 함유되어 있으므로 수용액의 비중을 산정한 후 이를 고려하여 수용액의 무게(g)를 부피(mL)로 환산하여 산정하였는데, glucose 용액의 비중과 수분함량은 10,000 mg/L 용액의 경우 각각 1.004 g/mL와 99.0%이며, 100,000 mg/L 용액의 경우, 각각 1.035 g/mL와 90.34%로 산정되었는데, 이를 이용하여 시료의 양과 무게를 보정하여 COD 농도를 평가하였다.

2.4.2. COD_{sed} 분석의 적정량 시험

과망간산칼륨법의 경우 0.1 N 티오황산나트륨으로 적정하는데, 국내에서는 담수퇴적물에 대한 분석자료가 많지 않으므로 적당한 주입량의 범위와 필요한 퇴적물의 양을 결정하고자 다양한 양의 시료량에 따른 적정 주입량과의 관계를 분석하였다. Glucose에 대한 시료량은 0.0046~0.0598 g, 호소퇴적물은 0.5936~4.730 g, 하천퇴적물은 1.960~20.55 g으로 하여 티오황산나트륨의 적정 주입량의 범위를 검증하였는데, 이는 동일시료를 3번 측정하여 재현성이 검증된 결과를 대상으로 평가하였다. 본 실험에 사용된 glucose는 고체 시약의 형태로 주입하였다.

중크롬산칼륨법도 과망간산칼륨법과 마찬가지로 glucose를 이용하였는데, 중크롬산의 높은 산화력으로 인하여 glucose 주입량이 0.007 g에서도 검출한계를 벗어나 검증이 어려웠다. 따라서 glucose를 10,000와 100,000 mg/L의 수용액으로 제조하여 사용하였다. Glucose 용액 시료량은 0.0226~0.4564 g, 호소퇴적물은 0.0201~0.3357 g, 하천퇴적물은 0.0586~0.7027 g으로 하여 적정 범위를 검증하고 동일시료 3번 측정하여 재현성을 평가하였다. Blank 시료도 동일한 과정으로 분석하였다.

2.5. 퇴적물내 COD_{sed} 회수율(Recovery, %) 분석

실 퇴적물에 대한 각 COD_{sed} 분석방법의 신뢰성을 검증하기 위하여 퇴적물내 COD_{sed} 회수율 실험을 수행하였다. 퇴적물내에 glucose를 spiking시킨 후, spiking된 퇴적물에 대하여 COD_{sed}를 분석한 후 식 (4)를 이용하여 spiking된 COD_{sed} 양 대비 회수된 COD_{sed} 양의 비율을 이용하여 회수율을 검증하였다.

$$\text{Recovery (\%)} = \frac{(\text{COD}_{\text{spiked}} - \text{COD}_{\text{original}})}{\text{COD}_{\text{glucose}}} \times 100 \quad (4)$$

회수율 분석에 사용된 퇴적물은 하천퇴적물 1개, 호소퇴적물 1개를 선택하였다. 우선, 퇴적물들에 대한 COD를 분석한 후(= COD_{original}, mg), 100,000 mg/L의 glucose를 일정량 주입하고 주입농도와 부피를 측정하여 주입량을 산정한다(= COD_{glucose}, mg). glucose가 주입된 퇴적물은 1일 동안 혼합한 다음 COD_{sed}를

분석하였다(= COD_{spiked}, mg). 회수율에 대한 재현성 평가는 동일시료에 대하여 3차례 이상 반복측정하여 결과값의 평균치에 대한 상대오차가 10%이내인 경우에 대하여 판단하였다.

2.6. 총유기탄소(Total organic carbon, TOC) 측정 및 상관성 분석

퇴적물내 유기물 양에 대한 COD_{Mn} 및 COD_{Cr} 측정 결과의 신뢰성을 확보하기 위하여, COD_{sed}을 조사한 동일한 지점에 대하여 다른 유기물 측정 방법인 총유기탄소를 측정하였으며, TOC 측정결과와 COD_{sed} 측정결과를 비교하였다. TOC 측정방법을 간략하게 요약하면 건조한 퇴적물 시료 약 100 mg을 주석용기에 넣고 증류수 300 µL와 6% 아황산 용액 300 µL를 첨가하여 반응시킨 후 60℃에서 20~30분 동안 건조하여 무기태를 제거하였다. 아황산 처리는 거품이 일어나는 반응이 멈출 때까지 6% 아황산 용액을 300, 400, 500 µL씩 추가로 첨가하고 건조하는 과정을 반복하여 더 이상 반응이 나타나지 않으면 최종으로 건조한다. 이때, 거품이 발생하여 퇴적물이 용기 밖으로 흘러내리지 않도록 조심한다. 건조한 시료에 조연제를 첨가하여 분석시료를 준비하고, 원소분석기(Variomacro CHNS., de)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Glucose에 대한 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨의 산화력 분석

Table 2에는 glucose에 대한 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨의 산화력을 비교한 결과를 나타내었다. Glucose 용액에 각 산화제를 넣어 산화시킨 후 COD 값을 측정한 결과, 중크롬산칼륨으로 측정한 COD 값은 평균 1,059,000 mg/kg-glucose로 나타나 ThOD인 1,067,000 mg/kg에 거의 근접하게 나타났는데, 이는 Cr₂O₇²⁻의 산화력이 6탄당인 glucose(C₆H₁₂O₆)를 거의 완전히 산화시킬 만큼 강하므로 유기물질 농도를 효과적으로 나타내는 지표가 될 수 있을 것으로 판단되었다. 반면, 과망간산칼륨을 이용한 산소요구량은 평균 743,900 mg/kg- glucose으로 나타나 ThOD 대비 약 70% 정도의 산화율을 나타내었다. 따라서, 퇴적물

Table 2. Capabilities of KMnO_4 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in glucose oxidation

	COD_{Mn}	COD_{Cr}
Titration volume for Blank(mL)	10.15	5.90
Glucose concentration(mg/L)	100,000	10,000
ThOD(mg/kg)	1,066,667	
COD measured(mg/kg)	723,500~759,800 (average = 743,900)	1,022,000~1,130,000 (average = 1,059,000)
COD measured/ThOD(%)	67.8~71.2 (average = 69.7)	95.9~105.9 (average = 99.3)
Standard deviation(%)	1.40	4.60

내 유기물에 대한 산소요구량은 중크롬산칼륨을 이용한 산화처리가 과망간산칼륨으로 산화처리하는 경우에 비해 이론치에 가까운 값을 나타낼 것으로 사료된다. 한편, Table 2에 나타난 것과 같이 분석 정확도의 경우, 과망간산칼륨을 이용한 산화의 경우, 산화력 측정치의 오차가 1.40%로 나타나 오차가 4.60%인 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 이용한 산화보다 상대적으로 낮게 나타나 높은 재현성을 나타내었다. 중크롬산칼륨을 이용한 COD 측정은 일반적으로 Cl^- , Cr^{3+} , Fe^{3+} 와 같은 이온에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있어, 황산수은(HgSO_4)을 주입하여 이들 영향을 제어할 수 있다(Fishman, 1989). 따라서 퇴적물의 구성성분에 따라 황산수은의 주입량을 적절하게 조절하여 방해요인을 제어할 경우 더 높은 신뢰성을 가질 수 있을 것으로 사료된다.

3.2. Glucose 주입량에 따른 과망간산칼륨과 중크롬산칼륨의 정량범위 결정

Table 3~4와 Fig. 1~2에는 과망간산칼륨을 기준으로 glucose에 대한 COD_{Mn} 를 측정한 결과를 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 glucose의 양의 변화에 따른 COD_{Mn} 농도 변화를 조사한 결과, glucose 주입량이 0.0186~0.0402 g에서 705,900~775,100 mg/kg 범위로 나타나 ThOD 값과 비교하여 66~72%의 산화율을 나타낸 것으로 나타났으며, 이에 최대 산화율은 적정범위 3.21~7.54 mL에서 나타났었다. 또한, Fig. 1에 나타난 바와 같이 COD_{Mn} 법에 따른 측정값의 오차는 적정값에 따라 다르게 나타났는데, 적정값 7.54 mL 이하에서 결과값 간의 오차가 10% 이내로 나타났으나, 적정값이 7.54 mL 이상인 경우 결과값 간의 오차가 10% 이상으로 높게 나타났었다. 따라서 시료의 적

정값이 1시간 동안 가열반응한 후에 1 N 과망간산칼륨용액이 처음 첨가한 양의 30~75%가 남도록 시료량을 조절하는 것이 가장 신뢰성 있는 결과를 얻기에 적절하다고 판단된다. 한편, 동일한 시료량에 대해 각각 3회씩 반복해서 분석한 결과 분석오차가 $\pm 1\%$ 로 재현성이 높은 것으로 나타났다.

Table 3. Results of the COD_{Mn} for glucose

Glucose volume (g)	Titration volume (mL)	COD_{Mn} (mg/kg)	Average titration volume(mL)	Average COD_{Mn} (mg/kg)
0.0046	10.3	608,696	10.30	608,696
0.0104	9.36	630,769		
0.0109	9.28	631,193	9.26	641,062
0.0098	9.38	661,224		
0.0159	8.14	719,497		
0.0165	8.08	707,879	8.17	709,770
0.0155	8.28	701,935		
0.0186	7.50	752,688		
0.0194	7.54	713,402	7.48	723,991
0.0204	7.40	705,882		
0.0312	5.17	747,436		
0.0306	5.30	745,098	5.31	747,120
0.0296	5.48	745,946		
0.0304	5.30	750,000		
0.0352	4.33	757,955		
0.0353	4.43	744,476	4.35	755,701
0.0351	4.29	764,672		
0.0401	3.39	759,102		
0.0400	3.31	769,000	3.30	767,742
0.0402	3.21	775,124		
0.0455	2.80	720,879	2.80	720,879
0.0516	1.00	775,194	1.00	775,194
0.0598	0.10	729,097	0.10	729,097

Titration volume for blank = 11.0 mL

Table 4. Results of the COD_{Cr} for glucose

Glucose volume (g)	Titration volume (mL)	COD _{Cr} (mg/kg)	Average titration volume(mL)	Average COD _{Cr} (mg/kg)
0.0314	5.50	10,190	5.5	10,790
0.0415	5.30	11,570		
0.0226	5.60	10,619		
0.0714	5.00	10,080	5.0	9,737
0.0719	5.00	10,010		
0.0790	5.00	9,114		
0.1137	4.30	11,260	4.5	10,090
0.1170	4.40	10,260		
0.1096	4.70	8,759		
0.2244	2.95	10,520	3.0	10,290
0.2277	3.00	10,190		
0.2204	3.10	10,160		
0.4008	0.80	10,180	0.4	10,330
0.4126	0.50	10,470		
0.4564	0.00	10,340		

Titration volume for blank = 5.9 mL

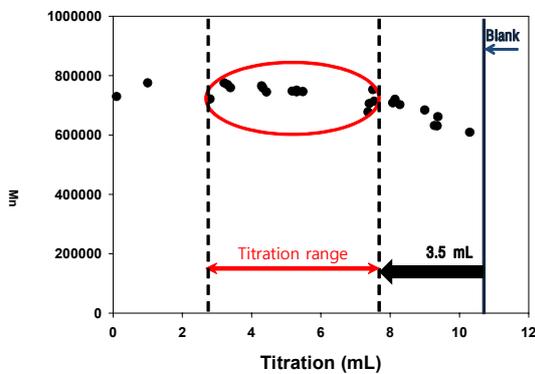


Fig. 1. Determination of the titration range for COD_{Mn} using glucose as a model contaminant.

Table 4에 나타난 바와 같이 glucose의 양을 변화시키면서 COD_{Cr} 농도를 조사한 결과, glucose 주입량이 0.0226~0.4564 g에서 9,737~10,790 mg/kg 범위로 나타나 ThOD 값과 비교하여 약 100%의 산화율을 나타내었으며, 이에 최대 산화율은 적정범위 0.50~5.50 mL에서 나타났으나 적정값이 5.0 mL 이상으로 시험된 시료의 경우 결과값 간의 오차가 10% 이상으로 높

게 나타났고, 1 mL 미만일 경우에 적정으로 농도를 산정하는 본 측정방법의 특성상 오차가 높을 것으로 보여지므로 1~5 mL가 적정한 적정범위로 판단된다(Fig. 2). 따라서 COD_{Cr} 법에서는 시료의 적정값이 2시간 동안 가열반응한 후에 시료 적정값이 분해용액 첨가량의 20~80%가 남도록 시료량을 조절하는 것이 가장 신뢰성 있는 결과를 얻기에 적절하다고 판단된다. 한편, 동일한 시료량에 대해 각각 3회 반복 분석한 결과 분석 오차가 ±1%로 재현성이 높은 것으로 나타났다.

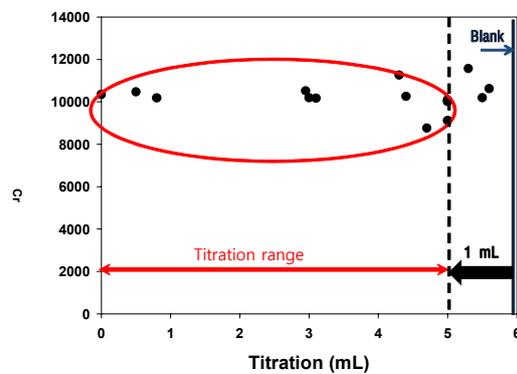


Fig. 2. Determination of the titration range for COD_{Cr} using glucose as a model contaminant.

3.2. 실퇴적물에 대한 각 COD_{sed} 분석조건 결정

3.2.1. 실퇴적물에 대한 COD_{Mn} 법 측정조건 결정

COD_{Mn} 법을 이용한 실퇴적물 분석결과는 Table 5와 6에 나타내었다. 채취한 시료 가운데 임의로 호소와 하천에서 각각 1개의 시료를 임의 선정하여 측정하였다. 호소퇴적물은 충주 조정지댐 시료로서 시험결과 적정값이 4.38~7.53 mL로 나타나 전술한 산화력 및 오차율에 따라 결정한 적정범위에 적합하다고 판단된다. 하천퇴적물은 강원도 삼척시내 한강 수계의 삼척교 지점에서 채취한 것으로 시험하였으며, 시험결과 적정값 2.56~5.84 mL일 때 결과 값 간의 오차가 10% 이내로 나타나 적절하다고 판단되므로 호소퇴적물은 1.0276~3.0112 g, 하천퇴적물은 10.3722~20.5513 g의 범위에서 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 다시 말해서 실퇴적물 시료의 적정 값이 1시간 동안 가열반응한 후에 1 N 과망간산칼륨용액이 처음 첨가한 양의 25~77%가 남도록 시료량을 조절하

Table 5. Result of the COD_{Mn} for lake sediment

Sample volume (g)	Titration volume (mL)	COD _{Mn} (mg/kg)	Average titration volume(mL)	Average COD _{Mn} (mg/kg)
0.5936	8.43	50,500		
0.5141	8.90	42,400	8.62	48,200
0.5451	8.53	51,800		
1.0455	7.72	40,500		
1.1019	7.40	43,500	7.68	40,600
1.0276	7.92	37,800		
1.4582	6.62	42,200		
1.5262	6.17	45,400	6.40	43,600
1.5084	6.41	43,200		
2.0537	5.60	38,600		
2.0055	5.42	41,100	5.43	40,100
2.0931	5.27	40,600		
2.9839	4.38	33,700		
3.0112	5.19	28,700	4.82	31,100
2.9549	4.89	31,000		
4.7556	2.54	27,900		
4.5358	2.59	29,000	2.32	29,200
4.7297	1.83	30,700		

Titration volume for blank = 10.15 mL

Table 6. Result of the COD_{Mn} analysis for river sediment

Sample volume (g)	Titration volume (mL)	COD _{Mn} (mg/kg)	Average titration volume(mL)	Average COD _{Mn} (mg/kg)
2.0410	9.49	1,750		
1.9602	9.13	2,820	9.23	2,490
2.0378	9.06	2,900		
4.9935	7.98	2,350		
5.0587	7.45	2,890	7.65	2,660
5.1785	7.53	2,740		
10.3722	5.84	2,250		
10.1082	5.80	2,330	5.84	2,280
10.2148	5.88	2,270		
15.0270	4.59	2,010		
15.0372	4.10	2,180	4.30	2,110
15.0594	4.22	2,130		
19.3785	2.95	2,010		
20.5513	2.56	2,000	2.95	1,970
19.4326	3.33	1,900		

Titration volume for blank = 10.15 mL

여 실험하는 것이 가장 신뢰성 있는 결과값을 얻을 수 있는 적정범위일 것으로 판단된다. 또한 하천퇴적물 내 COD_{sed}가 호소퇴적물내 COD_{sed}보다 낮기 때문에

하천퇴적물의 경우 신뢰도 높은 값을 얻기 위해서는 호소퇴적물보다 상대적으로 더 많은 양의 시료가 필요하다. 실험결과와 동일한 시료량을 각각 3번씩 분석 수행한 결과 분석오차가 ±2.5%로 재현성이 높은 것으로 나타났다.

3.2.2. 실험퇴적물에 대한 COD_{Cr} 법 측정조건 결정

COD_{Cr} 법을 이용한 실험퇴적물 분석결과는 Table 7~8에 나타내었으며 시험에 사용된 실험퇴적물 시료는 COD_{Mn}법 검증에 이용된 것과 동일한 시료를 사용하였다. 호소퇴적물 시험결과 적정값 1.40~4.30 mL로 호소퇴적물 시료의 적정값이 가해진 분해용액의 23~72%일 경우, 하천퇴적물 시험결과 적정값 3.60~4.5 mL로 하천퇴적물 시료의 적정값이 가해진 분해용액의 60~75%일 경우 결과값간의 오차가 10% 이내로 나타나 적절하다고 판단되어 호소퇴적물은 0.0475~0.1558 g, 하천퇴적물은 0.1010~0.2348 g의 범위에서 신뢰성있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. COD_{Cr} 법의 경우 호소퇴적물과 하천퇴적물의 적정한 적정값의 차가 크게 나타나는 것으로 보아 시료의 입자크기, 조성 및 유기물함량에 따라 적정값의 편차가 크게 나타나는 것으로 판단된다. 따라서 COD_{Mn} 법과 달리

Table 7. Result of the COD_{Cr} analysis for lake sediment

Sample volume (g)	Titration volume (mL)	COD _{Cr} (mg/kg)	Average titration volume(mL)	Average COD _{Cr} (mg/kg)
0.0314	5.00	99,910		
0.0201	5.10	138,700	5.05	117,400
0.0261	5.05	113,500		
0.0518	4.30	107,700		
0.0475	4.25	121,100	4.28	112,900
0.0507	4.30	110,000		
0.1179	2.40	103,500		
0.1089	2.25	116,800	2.02	107,000
0.1558	1.40	100,700		
0.1945	0.70	93,200		
0.2214	0.50	82,020	0.60	90,950
0.1852	0.60	94,650		
0.2658	0.00	56,220		
0.3357	0.20	59,190	0.07	57,860
0.3356	0.00	58,163		

Titration volume for blank = 6.0 mL

Table 8. Result of the COD_{Cr} analysis for river sediment

Sample volume (g)	Titration volume (mL)	COD _{Cr} (mg/kg)	Average titration volume(mL)	Average COD _{Cr} (mg/kg)
0.0586	5.20	12,940		
0.0619	5.15	13,130	5.12	13,260
0.0711	5.00	13,720		
0.1175	4.50	12,910		
0.1010	4.70	12,870	4.60	12,560
0.1184	4.60	11,900		
0.2158	3.90	10,040		
0.2348	3.60	10,610	3.83	10,180
0.2082	4.00	9,890		
0.4143	2.60	8,630		
0.4252	2.30	9,170	2.50	8,890
0.4028	2.60	8,880		
0.7027	0.30	8,640		
0.5963	1.30	8,360	1.00	8,360
0.6035	1.40	8,080		

Titration volume for blank = 6.0 mL

COD_{Cr} 법은 호소퇴적물과 하천퇴적물의 적정범위가 각각 다르게 결정될 수 있으므로 신뢰성 있는 결과 값을 얻기 위해서는 시료의 특성에 따라 시료량을 적절하게 조절하는 것이 중요함을 알 수 있다. 실퇴적물 시험결과 동일한 시료량을 각각 3번씩 반복 분석한 결과 분석오차가 ±20%로 COD_{Mn}법에 비해서 재현성이 낮은 것으로 나타났다.

3.3 매질에 따른 COD_{Mn} 법과 COD_{Cr} 법의 회수율 분석

다양한 매질에서 유기물의 회수율을 분석하여 산화제를 이용한 퇴적물 시료내 유기물의 산화시 매질의 특성이 미치는 영향을 평가하였다. 모래(20~30 mesh(535~864 μm))와 점토(20~25 μm)를 대상으로 COD_{Mn}법은 농도 100,000 ppm, COD_{Cr} 법은 농도

10,000 ppm의 glucose를 각각 주입하였으며, 실 퇴적물 내에는 COD_{Mn}법과 COD_{Cr} 법 모두 농도 100,000 ppm의 glucose를 주입하여 시험하였다. 매질의 COD_{sed}는 단일시료로 분석할 때와 동일하게 산화된다고 가정하여 주입되는 glucose의 농도를 바탕으로 회수율을 계산하였다. 실퇴적물은 적정범위 검증에 이용된 호소/하천 퇴적물을 이용하였다. 하천 퇴적물의 입자크기는 건식체질법(해양수산부, 2013)을 이용하여 측정 한 결과 자갈-모래가 98.04%, 실트-점토가 1.68%, 호소 퇴적물의 입자크기는 PSA(Particle size analyzer, Mastersizer 2000, Malvern Instruments)를 통해 측정하였으며 모래 37.37%, 실트-점토 62.63%인 것으로 나타났다. 시험에 사용된 각 시료에 대한 COD_{Mn}법과 COD_{Cr} 법의 분석결과는 Table 9에 나타내었다.

COD_{Mn}법과 COD_{Cr} 법 모두 모래/점토와 glucose는 무게비 10:1로 혼합하였으며, 실 퇴적물의 경우 COD_{Mn}법 시험에서 하천퇴적물은 무게비 10:1, 호소퇴적물은 5:1로 혼합하였으며, COD_{Cr} 법 시험에서 실퇴적물은 무게비 1:1로 혼합하여 시험하였다. 회수율 검증 결과는 Table 9~10에 나타내었다.

회수율 검증결과 모든 혼합시료에서 78~135%로 높게 나타났다. 시료별로 살펴보면, 단일매질로만 구성된 모래와 점토에서의 회수율이 79~134%로 복합매질로 구성된 실퇴적물에서의 회수율 78~91%보다 더 높게 나타났으며, 이는 복합매질의 불균질성으로 인해 시료내 유기물의 산화가 방해되기 때문으로 사료된다. 또한 점토의 경우 COD_{Mn}법 134%, COD_{Cr} 법 107%로 차이가 크게 나타난 것을 제외하면, 모래, 실퇴적물 모두 방법간의 회수율은 유사하게 나타난 것을 알 수 있다.

Table 9. Results of COD analysis for glucose, sand, clay, and sediment

Sample	Glucose	Sand	Clay	Sediment	
				Lake sediment	River sediment
COD _{Mn} (mg/kg)	71,814	704	1,147	40,110	2,280
COD _{Cr} (mg/kg)	10,195	299	945	107,000	10,180

Table 10. Comparison in recovery(%) between COD_{Mn} and COD_{Cr} for glucose-spiked sand, clay and sediment

Sample	Glucose-spiked Sand	Glucose-spiked Clay	Glucose-spiked Lake sediment	Glucose-spiked River sediment	
COD _{Mn}	COD _{Mn} (mg/kg)	7,346 ± 833	8,514 ± 458	95,157 ± 8,228	7,199 ± 177
	Recovery(%)	97 ± 6.3	134 ± 2.2	91 ± 8.5	78 ± 2.7
COD _{Cr}	COD _{Cr} (mg/kg)	1,042 ± 32	1,549 ± 198	337,462 ± 44,599	103,151 ± 23,408
	Recovery(%)	104 ± 4.2	107 ± 24	86 ± 15	78 ± 19

3.4 COD_{Mn} 법과 COD_{Cr} 법의 비교

Glucose 및 실 퇴적물의 COD_{Mn} 법과 COD_{Cr} 법 분석결과 최적의 적정범위를 찾을 수 있었으며, 도출된 적정범위를 바탕으로 glucose 분석결과 과망간산칼륨의 산화력은 약 70%, 중크롬산칼륨의 산화력은 약 100%이며, COD_{Cr} 값이 COD_{Mn} 값보다 2~3배가량 높게 분석되는 것을 알 수 있다. 동일한 호소퇴적물을 분석할 경우 COD_{Mn} 법은 31,100~43,600 mg/kg으로 나타났으며, COD_{Cr} 법은 107,000~112,700 mg/kg으로 나타나 COD_{Cr} 결과값이 약 2~3배가량 높게 측정되었다. 또한 동일한 하천퇴적물을 분석할 경우 COD_{Mn} 법은 1,295~50,190 mg/kg으로 나타났으며, COD_{Cr} 법은 3,554~193,430 mg/kg으로 호소퇴적물의 경우와 마찬가지로 COD_{Cr} 값이 COD_{Mn} 값보다 높게 나타났으며, 약 3배가량 높게 나타났다. 이 결과를 통해 COD_{Mn} 법의 산화력에 비해 COD_{Cr} 법의 산화력이 약 2~3배가량 높은 것을 알 수 있다.

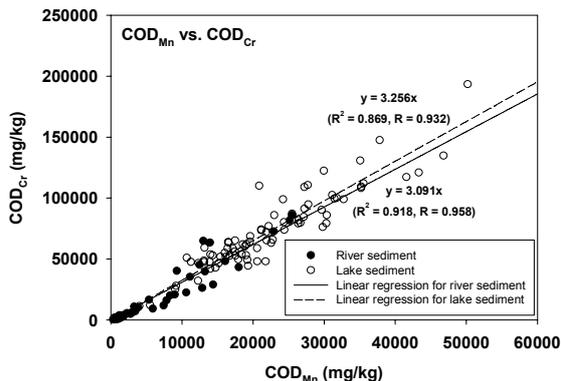
**Fig. 3.** Relationship between COD_{Mn} and COD_{Cr} values of river and lake sediments.

Fig. 3은 채취한 하천 및 호소 퇴적물의 COD_{sed} 분석한 분석결과를 이용하여 COD_{Mn} 법과 크롬법의 상관관계를 나타낸 것으로 도출된 선형식은 하천퇴적물의 경우 $y = 3.256x$, 호소퇴적물의 경우 $y = 3.091x$ 로 기울기가 거의 3.3, 3.1로 나타나 동일한 시료를 분석할 경우 농도값이 3배가량 차이 나는 것을 알 수 있었으며, 퇴적물의 종류에 따라 서로 거의 동일한 기울기를 나타낸 것을 알 수 있었다. 또한 결정계수(R^2)가 0.869(하천퇴적물), 0.918(호소퇴적물), 상관계수(R)가 0.932(하천퇴적물), 0.958(호소퇴적물)로 나타나 두 분석방법간의 상관성이 높은 것으로 판단된다.

3.5 COD_{sed}와 총유기탄소 측정 결과의 비교

유기물의 상관관계에 관한 연구는 BOD, COD와 총 유기탄소 간의 상관관계를 위주로 많이 진행되어 왔다. 총유기탄소는 유기성 분자에 공유결합되어 있는 모든 탄소원자를 의미하며, BOD, COD와 함께 수중 유기물 오염의 지표로서 사용되며, 유기물의 산화상태와 무관하며 유기적으로 결합된 성분들은 측정되지 않는 장점을 가지고 있어(임, 2011) 본 연구에서 얻은 COD_{sed} 결과값의 신뢰도를 판단하기에 적합한 항목이라 판단하였다. 이에 본 연구에서 도출한 COD_{Mn} 법과 COD_{Cr} 법을 이용하여 시험한 시료의 분석결과에 대한 신뢰도를 판단하기 위해 동일지점시료에 대하여 분석한 총유기탄소 결과값과의 상관성을 살펴 보았으며 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. COD_{Mn}과 TOC의 상관계수(R)가 0.647, COD_{Cr}과 TOC의 상관계수(R)가 0.715으로 비교적 높은 선형의 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. 이는 하천퇴적물내 COD_{Mn}과 총유기탄소가 높은 상관관계를 나타내었다는 이등(2009)의 연구결과($R^2 = 0.907$)와 박 등(2012)이

보고한 습지토양과 퇴적물에서 COD_{Mn}과 총유기탄소 간에 높은 상관관계($R^2 = 0.913$)를 나타내었다는 연구결과와도 일치함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 도출한 시험방법에 따라 시험한 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 결과치는 신뢰할만한 수준으로 판단된다.

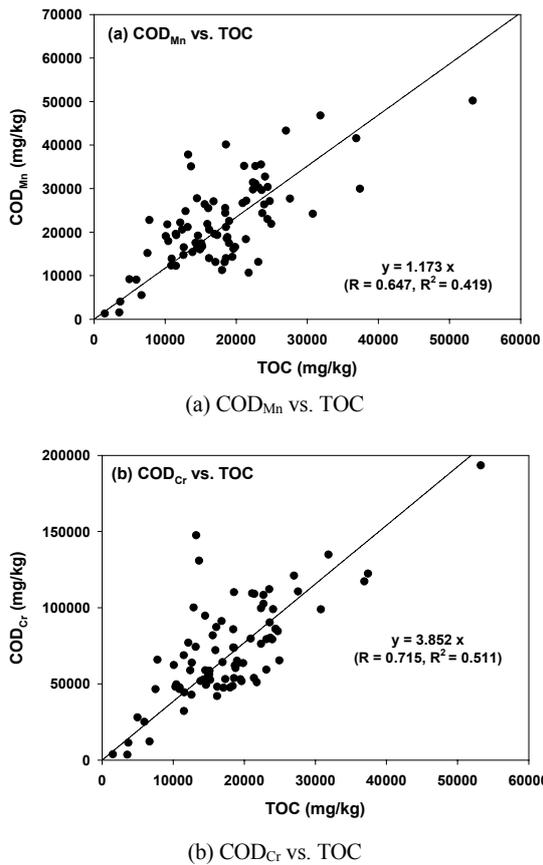


Fig. 4. Relationship between COD_{sed} and TOC for sediments.

4. 결론

본 연구에서는 담수퇴적물의 COD_{sed}를 COD_{Mn}법과 COD_{Cr}법으로 분석한 결과를 토대로, 방법간의 상관관계와 적용가능성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 담수 퇴적물에 대한 COD_{sed} 분석방법을 제시하

고자 COD_{Mn}법과 COD_{Cr}법을 glucose와 실 하천퇴적물 1개, 실 호소퇴적물 1개를 각각 취하여 결과를 상호 비교하고 적정범위 및 재현성을 확인하였다. Glucose를 이용하여 산화력을 검증하고 적절한 정량범위를 확인한 결과, COD_{Mn}법은 적정액의 초기 첨가량의 30~75%, COD_{Cr}법은 20~80%가 되도록 시료량을 조절하는 것이 적절하다고 판단된다. 실 퇴적물을 시험한 결과 두 방법 모두 glucose로 검증한 정량범위내로 적정될 때 오차가 가장 적게 나타는 것으로 나타났다. 회수를 검증결과 단일매질인 모래 또는 점토에서의 회수율이 혼합매질인 실퇴적물에서의 회수율보다 높게 나타나 단일매질일 경우에 더 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있으며, 혼합매질의 경우에는 더 많은 시료수를 시험함으로써 신뢰도를 높여야할 것으로 판단된다.

2. COD_{Mn}법과 COD_{Cr}법을 각각 이용하여 분석한 결과 높은 상관성을 나타내었으며($R^2 = 0.918$ (하천퇴적물), 0.958 (호소퇴적물)), 총유기탄소와도 선형의 상관관계를 나타내었다(COD_{Mn}: $R > 0.647$, COD_{Cr}: $R > 0.715$). 회수를 검증시 COD_{Mn}법(78~134%)과 COD_{Cr}법(78~107%)의 회수율은 거의 유사하게 나타나는 것으로 보아 두 방법 모두 신뢰성 있는 결과를 도출할 수 있을 것으로 판단된다. COD_{Cr}법의 산화력은 COD_{Mn}법에 비해 약 3배가량 높게 나타났다. 그러나 동일 시료를 각각 3번씩 분석 수행한 결과 분석오차는 COD_{Mn}법(2.5~10%)이 COD_{Cr}법(10~20%)보다 더 낮게 나타났으나 모두 20% 이하의 오차율을 나타내어 두 방법 모두 담수퇴적물내 화학적산소요구량(COD_{sed}) 측정에 적합하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 국립환경과학원의 ‘하천 호소 퇴적물 모니터링 시범 사업’의 연구비와 2012학년도 경북대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

Ewald, G., Berglund, O., Svensson, J. M., 1997, Effect of oligochaete bioturbation on sediment accumulation of 2,2',4,4'-tetrachlorobiphenyl, *Ecotoxicol. Environ.*

- Safety, 36, 66-71.
- Fishman, M. J., Friedman, L. C., 1989, Techniques of Water-Resources Investigation of the United States Geological Survey, Chapter A1: Methods for Determination of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments, TWRI 5-A1, USGS, Reston, USA.
- Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G., 2001, Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results, *J. Paleolimnol.*, 25, 101-110.
- Hosokawa, Y., Miyoshi, E., 1981, Analytical technic and measurement of sediment COD, PARI Technical note 0368, Marin hydrodynamics Division Environment Purification Laboratory, Japan.
- Kim, D. H., 2007, Study on the sediment quality in bottom water (I), *J. Korean Soc. Mar. Environ. Saf.*, 18, 98-102.
- Kim, J. G., Cho, E. I., 1999, The determining factors and temporal and spatial characteristics of chemical oxygen demand in Jinhae bay, *J. Environ. Sci.*, 8, 189-195.
- Lee, J., Kim, S., Song, J., Lee, T., 2009, Evaluation of organic sediments qualities for the urban streams in the Busan city, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 31, 975-982.
- Lick, W., 2006, The sediment-water flux of HOCs due to "diffusion" or is there a well-mixed layer? If there is, does it matter?, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5610-5617.
- Lim, C. H., 2011, Estimation of BOD from the measurements of TOC and ammonia, MS Thesis, Chungbuk National University, Chungju, Korea.
- Ministry of Oceans and Fisheries, 2010, Marine Environment Process Experiment Standard, Sejong, Korea.
- Miskewitz, R. J., Francisco, K. L., Uchrin, C. G., 2010, Comparison of a novel profile method to standard chamber methods for measurement of sediment oxygen demand, *J. Environ. Sci. Health A*, 45, 795-802.
- Niemirycz, E., Gozdek, J., Koszka-Maron, D., 2006, Variability of organic carbon in water and sediments of the Odra river and its tributaries, *Polish J. Environ. Stud.*, 15, 557-563.
- Park, S. K., Shin C. K., Ryu, J. K., 1997, A study on the comparison and analysis of COD results and experimental methods, *Korean J. Sanitation*, 12, 19-29.
- Park, S., Yi, Y. M., Yoon, H. S., Sung, K., 2012, Retention properties of organic matters and nutrients in wetland soils and coastal sediments, *Korean Wetlands Soc.*, 14(2), 265-275.
- Plumb, R. H., 1981, Procedures for handling and chemical analysis of sediment and water samples. In Environmental Protection Agency/Corps of Engineers Technical Committee on Criteria for Dredged and Fill Material, U.S. Department of Commerce National Technical Information Service(NTIS), Buffalo, New York, USA.
- Schumacher, B. A., 2002, Methods for the determination of total organic carbon(TOC) in soils and sediments. Ecological Risk Assessment Support Center. Office of Research and Development US. Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA.
- US EPA, 2001, Methods for Collection, Storage and Manipulation of Sediments for Chemical and Toxicological Analyses: Technical Manual, US EPA 823/B-01-002, <http://water.epa.gov/polwaste/sediments/cs/upload/collectionmanual.pdf>
- Yoon, B., Kim, E., Kim, H., Lee, J., Jung, S., Lee, S., 2006, Comparison of the methods to analyze freshwater sediments, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 28, 1207-1212.