

물환경에서의 유기물질 지표 특성 및 효율적 이용방안 -낙동강수계 호소수를 대상으로-

강미아⁺

국립안동대학교 환경공학과

Characteristics and Effective Usage of Organic Indexes in Water Environments -Lakes in Nakdong River Basin-

Meea Kang⁺

Department of Environmental Engineering, Andong National University, Korea

요 약

호소의 유기물질 오염도를 정확하게 파악하고, 호소내 수질관리를 개선하기위해 총유기탄소(TOC) 환경기준이 설정되었다. 낙동강수계에 위치하고 있는 상수원수로 이용되는 4개 호소의 화학적산소요구량(COD)과 TOC의 상관성은 $R^2=0.639$ 로 매우 유의한 결과로 나타났다. 농업용수 2개 호소와 늘 1개소의 자료를 모두 이용한 COD와 TOC의 상관성은 $R^2=0.774$ 로 더 높아졌으나 이것은 검출된 농도범위의 증가에 의한 것으로 보인다. TOC에 의해 요구되는 COD의 수준에 관계없이 탄소산화율은 평균 62%에 해당하였으며, 호소에 따른 현저한 차이는 보이지 않았다($62\pm 8\%$). 이것은 연구대상으로 한 호소의 유기물질 성상이 유사함을 나타낸다. TOC 자료가 충분히 구축될 때까지 COD 자료를 현명하게 활용하여야 하고, 이를 위해서는 호소에 영향을 미치는 유역의 특성과 호소의 이용측면을 고려하여 호소의 유기물질 수준을 평가할 필요가 있다.

핵심용어 : 호소, 유기물질, 총유기탄소, 화학적산소요구량, 낙동강

Abstract

TOC environmental standard was established to understand the pollution level accurately and to improve the water quality. It was found that the relationship between COD and TOC showed a significant coefficient($R^2=0.639$) in four lakes for drinking water located in Nakdong River basin. The relationship between COD and TOC($R^2=0.774$) was higher with respect to the elevated concentration level when the data was added. Resulting in the oxidation(C) was $62\pm 8\%$ regardless of COD concentrations. It was difficult to find a significant difference by lakes. The result showed the similar organic property in study lakes. It was necessary to evaluate the level of organic matters in consideration of characteristics and utilization of lakes to use COD data wisely until TOC data be accumulated sufficiently.

Keywords : Lakes, Organic matter, TOC(total organic carbon), COD(chemical oxygen demand), Nakdong River

1. 서론

저수지, 호소 등에서 검출되는 유기물질은 물환경에서 항상 관심을 끄는 대상이다. 최근 “Global indicators” 등에 의해 더욱 증가한 유기물질에 대한 관심은, 오염물질과 그 질적 수준을 평가방법에 대한 관심을 증대하게 하였다(Heath et al. 2004; Onstad et al. 2000). TOC(Total Organic Carbon: 총유기탄소)는 여러 인자들 중에서도 매우 유용하고 물환경의 변화와 절대값으로 질적·양적 정보를 얻을 수 있는 인자로 인식되어 왔다. 그러므로 TOC는 사람의 건강에

직접적인 위해성에 관계를 나타내지는 않지만 물환경에서는 매우 중요하다.

유럽과 북미 등에서는 1990년대부터 호소와 하천에서 고농도의 유기물질과 DOC(dissolved organic carbon: 용존성 유기탄소)가 검출되는 경향을 나타내고 있는 것으로 보고되고 있다(Freeman et al., 2001; Stoddard et al., 2003; Evans et al., 2005; Vuorenmaa et al., 2006). 광범위하게 나타나는 이러한 현상들은 합리적인 원인과 다양한 가설로 해석되어 왔다(Vuorenmaa et al., 2006). 앞서 보고된 핀란드에서의 TOC, DOC의 연구에서는 평균값으로 비교하였을 때,

⁺ Corresponding author : wdream@andong.ac.kr

DOC가 TOC의 94%를 차지하는 것으로 나타났다. 한편 TOC는 이전에 사용하였던 COD_{mn}(이후 COD로 기술)에 의해 복원될 수 있다고 보고하고 있다(Vuorenmaa et al., 2006). COD는 유기물질에 의해 소비되는 화학적 산소요구량의 총량을 측정하는 것으로 핀란드 호소들에서는 TOC 농도와 매우 높은 상관성을 나타내고 있는 것으로 보고되고 있다(Kortelainen, 1993a). 1987년부터 2003년까지 핀란드 소재 호소의 TOC, COD의 변화를 살펴본 연구에서는 이들의 변화에서 유사한 거동을 나타내지만, 검출농도는 TOC가 높은 호소와 COD가 높게 나타나는 호소들이 있으므로 호소의 특성이 유기물질 지표에 미치는 영향을 유출 할 수 있다(Vuorenmaa et al., 2006). 국내 보고서(NIER, 2010; NIER, 2011)에서는 안동호와 진양호를 대상으로 조사한 DOC/TOC 비율은 각각 90%와 85%로 조사된 바가 있으며, DCOD/COD 비율도 80%에 해당하는 것으로 보고되었다.

국내의 호소 수자원의 수질조사항목으로 COD 뿐만 아니라 TOC의 분석을 수행하도록 하고 있다. 유기물질인자를 선택하는 데 있어서는 높은 회수율, 정확성, 재현성 등을 고려하여 그 기준을 설정하여 관리하고 있다. 유기물질수질지표로서 TOC 환경기준을 설정하는 과정에서 기존의 유기물질관리에 대한 문제점 및 개선방안을 충분히 검토하여 왔다(Kim et al., 2007; NIER, 2008; NIER, 2009). 이들 연구에서는 호소의 이용특성을 고려한 연구를 찾기가 힘들고, TOC와 COD의 상관성이 호소에 따라 상이한 결과를 나타내기도 하였다. TOC와 COD의 상관관계를 상관계수 R²으로 보고한 바에 따르면, 팔당호에서는 R²=0.486, 청평호에서는 R²=0.108, 충주호에서는 R²=0.035, 횡성호에서는 R²=0.000, 도암호에서는 R²=0.169 등으로 대부분의 호소에서 TOC와 COD간의 유의한 상관성을 고찰하기 어렵다. 그럼에도 불구하고 호소환경기준으로

TOC는 COD와 유사한 값으로 등급이 결정되어져 있는 것이 현실이다.

따라서 이번 연구에서는 호소의 이용면을 고려하여 상수원수, 농업용수 및 습지 등의 호소를 선정하고, 이들 호소에서 검출되는 유기물질 지표 중, TOC는 COD의 거동을 고찰하여, 이를 기초로 새로운 유기물질 지표인 TOC와 축적된 유기물질 지표인 COD와의 상관성을 비교·분석하여 기존자료의 활용방안을 제안하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1 조사지점

상수원수로 사용하고 있는 4개 호소는 가창호, 덕동호, 영천호 및 진양호이고, 농업용수로 사용하고 있는 2개 호소는 기동지, 풍락지이며, 봉산늪은 습지에 해당하는 호소이다. 이에 대한 위치와 유역면적 등에 대한 정보는 Table 1에 정리하였다.

이들 7개 호소에 대한 수질조사는 2013년에 분기별로 채수하여 분석하였는데, 이 중 안동호와 진양호는 2010년부터 조사하였다. 다른 수질자료는 환경부 물환경정보시스템(<http://water.nier.go.kr>)의 자료와 국립환경과학원의 보고서(NIER, 2012) 등을 이용하였다.

2.2 실험방법

모든 시료는 채수 후 즉시 수온, pH(HI991003, Rumania), DO(DO24P, Japan) 등의 수질항목을 측정하여 시료의 변화를 파악하였다. 시료는 냉장보관하여 이송하였고, 수질오염공정시험방법(MEK, 2008)에 따라 분석을 하였다. TOC는 TOC-5000(Shimazu, Japan)을 이용하였다.

Table 1. Sampling sites and coordinates

Reservoir	Longitude	Latitude	Catchment area (km ²)	A.S. (10 ⁶ m ³)
Gachang lake ¹⁾	128° 36' 27.07"	35° 47' 39.73"	43.4	6.0
Dukdong Lake ¹⁾	129° 18' 58.25"	35° 50' 58.25"	52.2	26.7
Youngchun Lake ¹⁾	129° 03' 43.90"	36° 05' 43.47"	233.2	33.3
Jinyang Lake ¹⁾	128° 00' 57.67"	35° 10' 57.38"	2270.7	147.2
Gidong-gi ²⁾	129° 13' 05.08"	36° 05' 35.96"	18.3	0.5
Pungrak-gi ²⁾	128° 51' 48.14"	35° 57' 29.01"	9.7	2.1
Bongsan-swamp ³⁾	128° 29' 08.77"	35° 26' 39.11"	2.5	1.4

※ ¹⁾ Drinking water, ²⁾ Agricultural water, ³⁾ Swamp

A.S. : Annual average storage capacity

3. 결과 및 고찰

3.1 상수원으로 이용하는 호소의 COD 변화

가창호와 영천호는 1992년 4월부터 2013년 9월까지, 덕동호는 1998년 월부터 2013년 8월까지, 진양호는 1992년 2월부터 2013년 9월까지로 호소마다 다소의 조사시기에 차이는 있으나, 평균 월 1회의 자료를 경시 변화로 Fig. 1에 나타내었다. 가창호는 생활환경기준(호소환경)의 COD III 등급으로 “보통”에 해당하고 덕동호, 영천호 및 진양호는 COD IV 등급으로 “약간나

쁨”에 해당한다. 영천호는 2008년 7월부터, 진양호는 2009년 6월부터 COD가 증가하는 추세를 나타내기 시작하였다. 이 중, 진양호는 유역면적이 2271km²로 다른 호소에 비해 매우 넓은 편이므로 호소 상류하천에서 유입되는 오염물질이 호소의 COD변화에 크게 기여했다는 보고는 선행연구에서 보고한 바 있다(Choi et al., 2011). 외국에서의 호소내 유기물질 변화를 Fig. 2에 나타내었는데, COD가 증가하는 것을 명확히 알 수 있는 경우와 연간 변화폭이 크지만 그 경향을 파악하기가 힘든 경우도 있음을 알 수 있다.

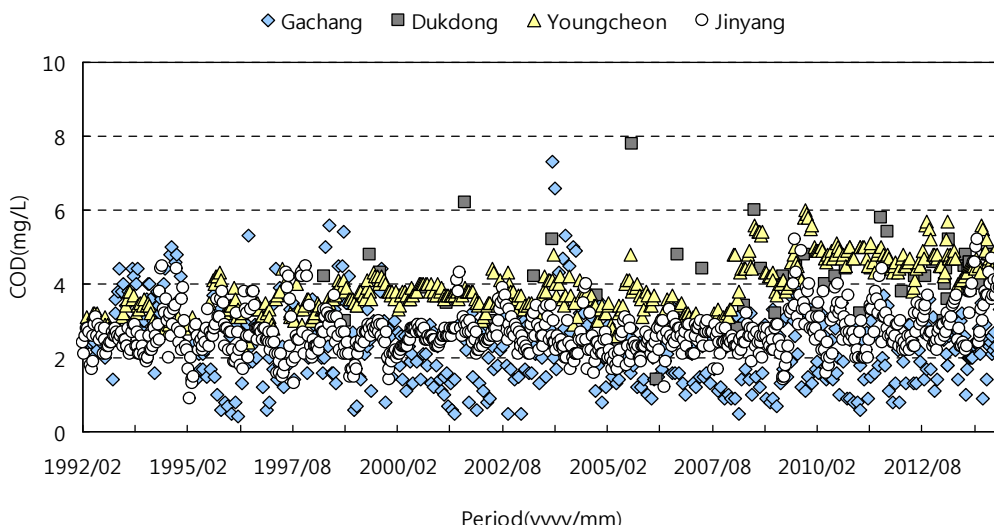


Fig. 1. Time series of COD in the studied lakes.

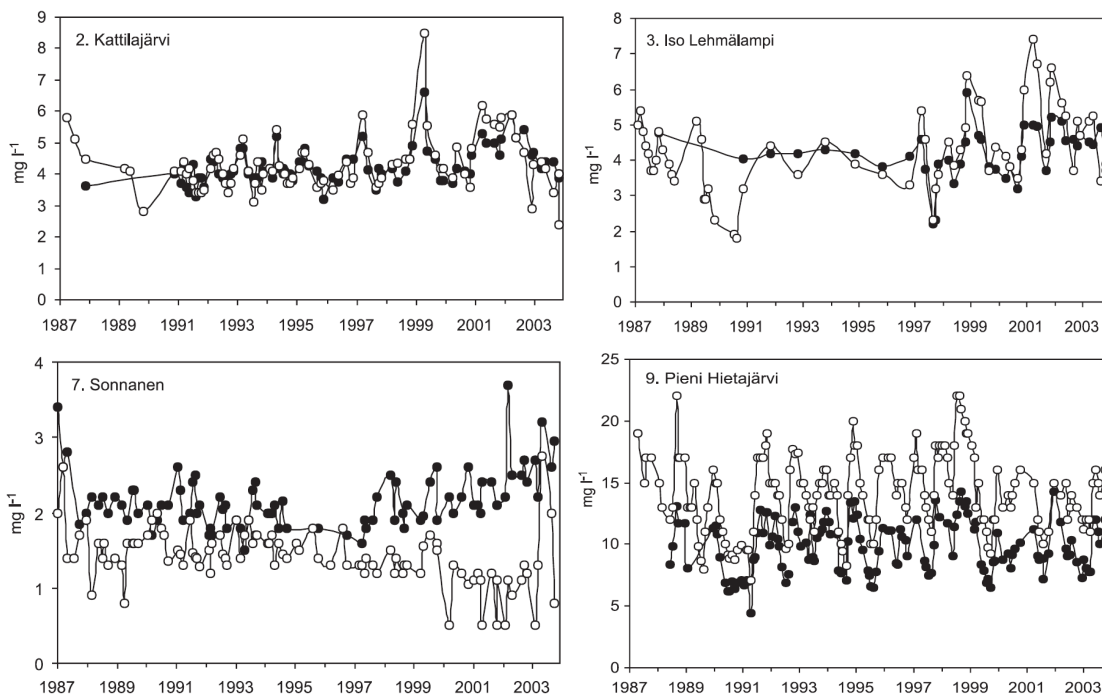


Fig. 2. Time series of organic matters in Finnish lakes. (●; TOC, ○; COD)(Vuorenmaa et al., 2006)

3.2 COD와 TOC의 검출수준

이번 연구에서 대상으로 한 7개 호소에서 검출된 COD와 TOC의 결과를 Table 2에 나타내었다. 가창호, 덕동호, 영천호 및 진양호 등의 상수원수로 이용되는 호소에서 COD는 0.8~5.8mg/L, TOC는 0.5~4.6mg/L의 범위에서 검출되었다. 한편 기동지, 풍락지 및 봉산늪에서 COD는 3.9~17.2mg/L, TOC는 3.2~8.7mg/L의 범

위에서 검출되었다. 상수원수로 이용되는 호소의 유기물질 검출농도가 농업용수나 습지의 유기물질 검출농도보다 상대적으로 낮았는데 이는 호소로 유입되는 오염물질의 제어에 의한 영향으로 판단된다(Kortelainen, 1993). 호소의 수질을 평가하는 데 있어 호소의 이용특성을 고려할 필요성이 제기되는 결과이다.

Table 2. Concentration of COD and TOC in study lakes

Lakes	Gachang	Dukdong	Youngchun	Jinyang	Gidong-gi	Pungrak-gi	Bongsan-swamp
Data collection (yy/mm)	12/01-13/08	09/02-13/08	12/01-13/08	12/01-13/08	09/02-13/08	12/01-13/08	12/01-13/08
Data amount	67	35	67	87	19	19	19
COD (mg/L)	Max.	3.6	5.8	5.7	5.2	11.6	10.0
	Min.	0.8	2.8	3.9	2.2	3.9	5.2
	mean±SD	2.2±0.6	4.2±0.7	4.6±0.4	3.1±0.7	7.3±1.9	8.0±1.4
TOC (mg/L)	Max.	2.5	3.1	4.6	3.2	6.3	6.7
	Min.	0.5	1.5	2.5	1.0	3.2	3.2
	mean±SD	1.6±0.5	2.2±0.4	3.4±0.5	1.8±0.5	4.3±0.8	5.2±1.0

호소에서 검출되는 COD와 TOC에 대해 계절별로 구분하여 Fig. 3(a)~(d)에 나타내었다. 호소별 COD 및 TOC 최고값은 호소에 따라 차이를 나타내었는데, 가창호와 영천호는 가을에, 덕동호와 진양호는 여름철에 나타났다. 이들 호소 중에서 영천호는 다른 3개

호소에 비해 TOC의 검출농도가 높은 편으로 계절에 관계없이 3~5mg/L로 나타나는 등, 현재까지의 유기물질 자료로는 호소의 COD 및 TOC에 미치는 계절의 영향을 파악하기 어려웠다.

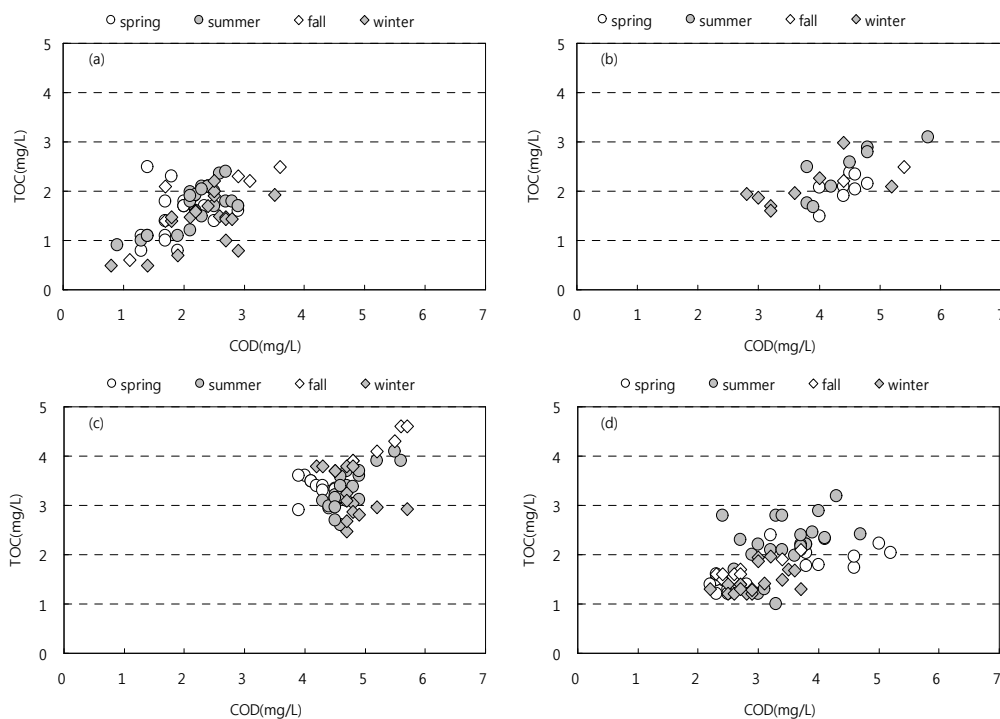


Fig. 3. Seasonal trends for concentration of COD and TOC in study lakes. (a; Gachang, b; Dukdong, c; Youngcheon, d; Jinyang)

3.3 COD와 TOC간의 상관성

유기물질의 대표지표인 COD와 TOC 간의 상관성을 고찰하여 COD에 대한 TOC의 상관성을 상관계수 (R^2)으로 Table 3에 나타내었다. 7개 호소 중에서 COD와 TOC의 상관성이 가장 양호한 호소는 풍락지 ($R^2=0.514$)이며, 가장 낮은 상관을 나타내는 호소는 기동지($R^2=0.134$)로 나타났다. 그러나 상수원수로 이용되는 4개 호소의 자료를 모두 사용하여 구한 COD와 TOC의 상관성은 $R^2=0.639$ 로 높고, 이에 농업용수로 이용되는 2개 호소와 습지 1개소의 자료를 모두

사용한 경우에는 $R^2=0.774$ 로 가장 높은 상관성을 나타냈다.

한편 Fig. 3(a)~(b)에는 Table 2에 나타낸 Equation(a)와 Equation(b)의 관계를 나타내었는데, COD는 생활환경수질등급(IV)으로 약간나쁨에 해당하는 8mg/L 이하이고, TOC는 생활환경수질등급(III)으로 보통에 해당하는 5mg/L 이하로 나타났다. 따라서 2015년 12월31일까지 현재의 COD를 사용하고 그 이후에는 TOC로 유기물질 지표가 바뀌는 상황을 고려한다면, 수질의 등급은 COD 기준으로 사용하는 평가보다는 더 좋은 수준으로 평가될 수 있다.

Table 3. Correlation between TOC and COD based on concentrations

Lakes	Gachang	Dukdong	Young-cheon	Jinyang	Gidong-gi	Pungrak-gi	Bongsan-swamp
R^2	0.299	0.427	0.158	0.301	0.134	0.514	0.258
Equation(a)	$y=0.610x+0.154(R^2=0.639)$				$y=0.291x+2.741(R^2=0.361)$		
Equation(a)	$y=0.538x+0.433(R^2=0.774)$						

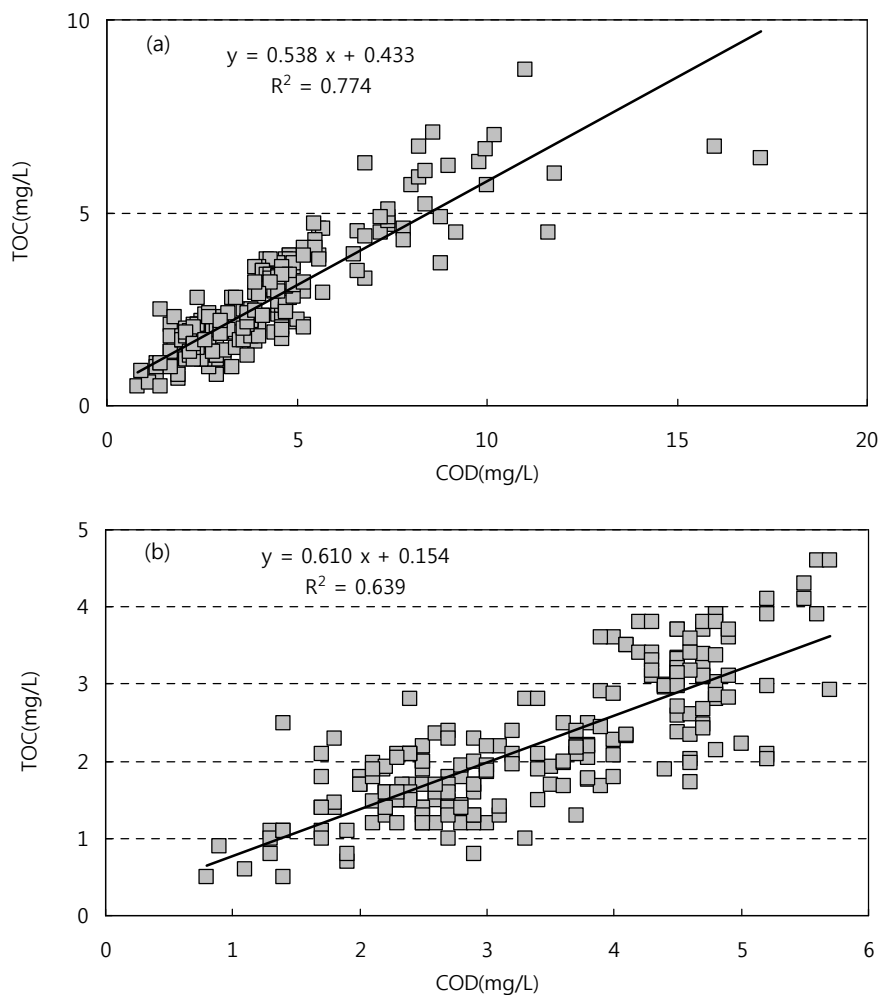


Fig. 4. Correlation between TOC and COD.
(a; all lakes for this study , b; lakes for drinking water)

3.4 COD 및 TOC에 미치는 영향인자

유기물질의 대표물질로 glucose, lactose, KHP, sodium humate, peptone 등을 선택하여 각 물질에 대한 TOC 및 COD 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 표준물질의 TOC 기준으로 2.5mg/L와 55.0mg/L를 조제하여 TOC를 분석한 결과, glucose, lactose, KHP(potassium hydrogen phthalate) 등은 회수율이 93.4~99.8%로 매우 높았다. 반면 sodium humate는 66% 수준으로 낮아 물환경에서 이러한 물질이 함유되어 있는 경우에는 실제보다 TOC의 농도가 낮게 평가될 것이 예상된다. 한편, peptone은 TOC 회수율이 100%을 초과하였으나 이용가능한 가치를 가지므로 판단되었다. 단, TOC를 나타내는 C원 12g이 100% 산화될 때 산소가 32g 소모(ThOD)된다는 가정에서 산화율을 나타내면 TOC의 표준물질인 KHP의 산화율이 25%로 가장 낮게 나타났으며, 다음으로 peptone의 산화율이 45% 수준으로 낮았다. 즉, 물환경에서 KHP와 peptone과 같은 물질이 포함되어 있는 경우에는 COD의 농도가 낮게 검출될 것이 예상된다.

한편, 앞서 기술한 Table 2와 Fig. 3의 자료를 이용하여 아래 식에 따라 산화율을 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 각 호수별 산화율을 살펴보면, 가창호 54.8%, 덕동호 73.6%, 영천호 52.4%, 진양호 69.0%였으며 기동지, 풍락지 및 봉산늪은 각각 64.9%, 56.4% 및 63.3%였다. 덕동호가 가장 높은 산화율을 나타내었으며, 이 때 평균 COD 4.2mg/L, 평균 TOC 2.2mg/L였다. 한편 영천호와 풍락지는 60% 이하의 산화율을 나타내었는데, 이와 같은 호수에서는 다른 호수와는 다른 유기물질 거동을 나타낼 가능성이 있을 것으로 추측된다.

7개 호수의 평균 COD와 평균 TOC를 이용하여 산화율에 미치는 유기물질 농도의 영향을 검토하였다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 7개 호수의 평균 산화율은 62%였으며 COD와 TOC의 농도에는 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

$$\text{Oxidation}(\%) = \frac{\text{COD}(\text{mg/L})}{\text{TOC}(\text{mg/L})} \times \frac{12}{32} \times 100$$

Table 4. TOC and COD in different organic substances

Substances	TOC in produce solution (mg/L)	TOC analysis (mg/L)	TOC recovery (%)	COD analysis (mg/L)	Oxidation (%)
Glucose	2.5	2.44	97.8	4.45	68.4
C ₆ H ₁₂ O ₆	5.0	4.86	97.3	8.92	68.8
Lactose	2.5	2.37	94.7	4.41	69.8
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	5.0	4.74	94.8	8.84	69.9
KHP	2.5	2.34	93.4	1.64	26.3
C ₆ H ₄ (COOH)COOK	5.0	4.99	99.8	3.13	23.5
Sodium humate	2.5	1.66	66.2	3.47	78.4
C ₉ H ₈ Na ₂ O ₄	5.0	3.22	64.4	6.62	77.1
Peptone	2.5	2.87	114.7	3.30	43.1
C ₂ HN ₃	5.0	5.20	103.9	6.56	47.3

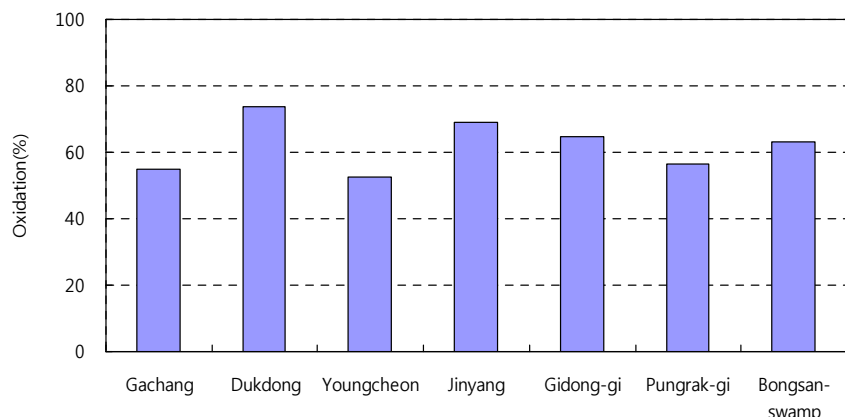


Fig. 5. Oxidation of TOC with the data of Table 2 and Fig. 3.

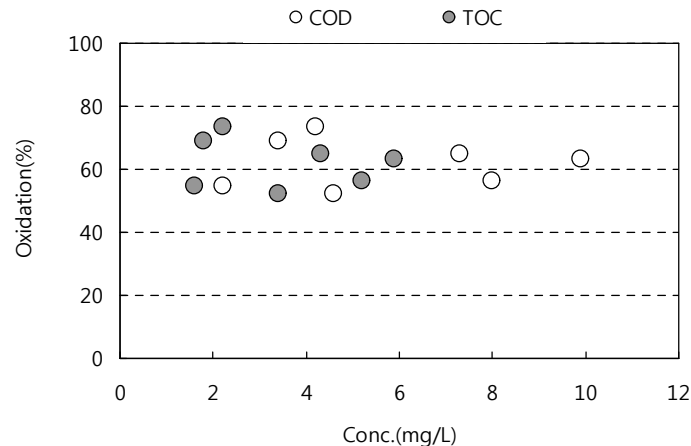


Fig. 6. Oxidation of the concentration of COD and TOC.

4. 결론

2015년 12월 31일을 마지막으로 기존에 사용하던 호소수질평가지표인 COD는 사라지고 TOC 지표가 유기물질 지표로써 사용하게 될 예정이다. 이에 낙동강 수계에서 상수원수로 사용하는 호소 4개소와 농업용수로 공급되는 호소 2개소 및 습지로 구분되는 늪 1개소를 대상으로 유기물질 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 이번 연구대상 호소 중, 상수원수로 이용되는 호소에서는 축적된 유기물질 지표인 COD의 경시 변화(1992년 2월부터 2013년 9월까지)에서 수질이 악화되는 현상이 현저하게 나타나지는 않았지만, 영천호와 진양호는 각각 2008년부터, 2009년부터 COD 증가경향을 나타내었다. 둘째, TOC에 대한 자료가 충분하지는 않지만, 모니터링 된 COD와 TOC의 검출수준은 계절의 영향을 살펴본 결과, 가창호는 가을에, 진양호는 여름에 높은 농도로 검출되었다. 호소마다 특성이 다른 상류유역이 위치하고 있어 이들로부터 유입되는 오염부하량 조사와 호소내 증감에 의해 영향을 받은 것이라 추측된다. 셋째, 호소별 COD와 TOC 상관성은 높지 않았으나, 전체 호소를 대상으로 이들 두 지표간의 상관성을 구한 결과 $R^2 > 0.77$ 로 높았다. 그러나 현재의 COD기준으로 “약간나쁨(IV)”에 해당하는 호소 수질등급이 TOC로 전환시에 “보통(III)”에 해당하는 등급으로 바뀌게 되어 이에 대한 검토가 다시 요구된다고 판단된다. 넷째, 유기물질 표준물질에 따라 TOC 회수율이 일정하지 않거나 COD로 충분히 파악할 수 없는 경우가 발생한다. 따라서 호소마다 나타나는 유기물질의 농도 뿐 만 아니라 주요 기원이 무엇인지를 분명히 하여야 호소에서의 유기물

질 지표인 COD와 TOC의 값들이 제 가치를 다 할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 안동대학교 특별연구지원사업에 의하여 연구되었습니다.

References

- Choi, B., Kang M., Shon HY (2011). Lake's Function on Control of Refractory Dissolved Organic Matter caused by Upstream Rivers to Andong Lake and JinYang Lake. *Journal of Wetlands Research*, 13(2), pp. 343-353.
- Evans CD, Monteith DT, Cooper DM (2005). Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environ. Pollutant*, 137, pp. 55-71.
- Freeman C, Evans CD, Monteith DT, Reynolds B, Fenner N (2001). Export of organic carbon from peat soil. *Nature*, 412, pp. 785.
- Heath Mash, Paul K. Westerhoff, Lawrence A. Baker, Ronald A. Nieman,
- My-Lihn Nguyen (2004), Dissolved organic matter in Arizona reservoirs: assessment of carbonaceous sources. *Organic Geochemistry*, 35, pp. 831-843.
- Jussi Vuorenmaa, Martin Forsius, Jaakko Mannio (2006). Increasing trends of total organic carbon concentrations in small forest lakes in Finland from 1987 to 2003, *Science of the Total Environment*,

- 365, pp. 47-65.
- Kim J., Shin M., Jang C., Jeong S., Kim B. (2007). Comparison of TOC and DOC Distribution and the Oxidation Efficiency of BOD and COD in Several Reservoirs and Rivers in the Han River System. *Journal of Korean Society on Water Quality*, 23(1), pp.72-80
- Kortelainen P. (1993). Content of total organic carbon in Finnish lakes and its relationship of catchment characteristics. *Can J Fish Aquat Sci.*, 50, pp. 1477-1483.
- Ministry of Environment (2008). *Water Pollution Official Test Method*.
- NIER(2008). Factors affecting a variation trend of refractory organic matter in the Nakdong River basin and the management plan, *Report of Han River basin Management Commission*.
- NIER(2009). Factors affecting a variation trend of refractory organic matter in the Nakdong River basin and the management plan, *Report of Han River basin Management Commission*.
- NIER(2010). Factors affecting a variation trend of refractory organic matter in the Nakdong River basin and the management plan, *Report of Nakdong River basin Management Commission*.
- NIER(2011). Factors affecting a variation trend of refractory organic matter in the Nakdong River basin and the management plan, *Report of Nakdong River basin Management Commission*.
- NIER(2012). Factors affecting a variation trend of refractory organic matter in the Nakdong River basin and the management plan, *Report of Nakdong River basin Management Commission*.
- Onstad G. D., Canfield D. E., Quay P. D., and Hedges J. I. (2000). Sources of particulate organic matter in rivers from the continental USA: Lignin phenol and stable carbon isotope compositions. *Geochim Cosmochim. Acta*, 64, pp. 3539-3546.
- Stoddard JL, Karl JS, Deviney FA, Dewalle DR, Driscoll CT, Herlihy AT (2003). Responses of surface water chemistry to the Clean Air Act Amendments of 1990. Report EPA 620/R-03/001. *North Carolina: United States Environmental Protection Agency*, pp. 78.

- 논문접수일 : 2013년 11월 05일
- 심사의뢰일 : 2014년 11월 06일
- 심사완료일 : 2013년 12월 31일