

영산강 수계 TOC, COD/BOD 특성

오은하[†] · 임항선 · 안길원 · 이해훈 · 박종수 · 양수인

전라남도 보건환경연구원

The Characteristics of TOC, COD/BOD on Youngsan River Basin

Eun-Ha Oh[†], Hang-Seon Lim, Gil-Won Ahn, Hae-Hun Lee, Jong-Soo Park, and Su-In Yang

Jeollanam-do Institute of Health and Environment

Received December 8, 2014/Revised December 22, 2014/Accepted January 22, 2015

The samples were collected once a month for eleven months in the year of 2013 from the different locations of the Youngsan River basin. The organic material BOD and COD/TOC was measured from the six to nine different sites of water samples of lake water, branch stream and main stream of the river, and discharged water from public sewage treatment plants. The purpose of this research was to monitor the changes of those characteristics and distribution ratios. In the lake average COD/TOC was as high as 1.95 ± 0.08 , and coefficient of correlation of TOC about COD was also as high as 0.894. This result shows that the environmental standards for TOC are in need of enhancement. In the branch and main stream of the river water average concentration of COD was high and the average of COD/TOC was also high in both the branch stream (2.07 ± 0.08) and the main stream (2.28 ± 0.13). This result shows that a necessary step of management was needed against non-degradable organic materials in the Youngsan River. In the discharged water from public sewage treatment plants the average of COD/TOC was as high as 1.84 ± 0.09 , and coefficient of correlation of TOC about COD was also as high as 0.789. Thus, the current COD standard can apply to TOC standard. We can start with the half of the existing COD reference value of discharged water in public sewage treatment plant as TOC reference value, which can be used as an alternative indicator of COD.

Key words: TOC, COD, BOD, Coefficient, Correlation, Sewage treatment

1. 서 론

현재 우리나라 하천 중·하류에는 인구 및 산업시설이 과도하게 밀집되어 있어 하천의 허용 오염부하량을 고려하지 않는 배출허용기준 중심의 농도규제 방식으로는 하천의 환경기준 달성에 근본적인 한계를 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 과학적 바탕위에서 수질관리의 효율성을 제고하고 각 경제주체들의 책임성을 강화하여 목표수질을 달성하기 위해 수질오염총량관리제를 도입하였다.¹⁾ 수질오염총량관리제는 1차 오염총량 관리계획('04~'10년)에 BOD를 관리하고 2차 오염총량 관리계획('11~'15년)에 낙동강, 영산강, 섬진강, 금강을 대상으로 BOD 항목 외에 총인 항목을 추가하여 배출원

에 오염 배출총량을 할당함으로써 공공수역 수질보전을 위한 핵심적인 유역관리제도이다.¹⁾

이와 같이 우리나라 수질관리정책은 최근까지 BOD와 COD를 유기물질에 대한 수질환경지표로 사용하고 있었으나 BOD, COD 위주의 유기물질 관리는 유기물질의 성상에 따라 산화율의 차이가 많아 유기물질의 총량을 제대로 반영할 수 없고 유기물질 관리 및 정책에 한계가 있다.²⁾ 따라서 장기적인 측면에서 다양한 오염원의 유입과 난분해성 오염원의 증가에 따른 유기물 총량이나 특성을 제대로 관리할 수 있는 지표의 전환이 필요하게 되었고 환경부에서는 TOC(Total Organic Carbon : 총유기탄소량)를 2013년 1월 1일부터 하천과 호소 생활환경 기준에 도입하였다.³⁾

[†]To whom correspondence should be addressed.

TOC는 시료 내 유기물 함량을 나타내는 지표로 시료내에 함유된 절대 유기탄소 양을 측정함으로써 기존의 COD, BOD 등의 측정에서 흔히 발생할 수 있는 측정오차를 줄일 수 있다. 뿐만 아니라 소량의 시료로 간편하면서도 정확하게 측정할 수 있고 염소소독부산물과 같은 미량유해화합물질, 난분해성 유기물측정이 가능하며 측정시간이 짧다는 장점이 있다.⁴⁾ 2000년부터 독일은 수질기준에 TOC를 사용하고 있으며, 스위스는 지표수 수질기준에 DOC(Dissolved Organic Carbon : 용존유기탄소량)를 적용해오고 있다.⁵⁾

그러나 국내에서는 TOC에 관한 연구가 미흡하여 효율적인 수질관리를 위해서는 이에 대한 지속적인 연구와 자료 축적이 필요하다. 특히 과거에 비해 BOD는 감소하고 있는 반면 COD는 계속 증가하고 있는 추세에 있어 난분해성 유기물에 중점을 둔 TOC에 대한 집중적인 연구가 필요하다.⁶⁾ 또한 현행법상 하천과 호소의 유기물질 평가항목이 2015년 이후 COD에서 TOC로 전환됨에 따라 기존의 자료 활용을 위해서 BOD, COD에 대한 TOC의 상호관계에 대한 정량화 작업이 필요하다.³⁾

이에 본 연구에서는 오염총량관리 대상물질인 BOD의 한계를 고찰하고 TOC의 적용 가능성을 검토하기 위하여 호소수, 공공하수처리시설 방류수, 하천수 등 시료의 성상에 따른 유기물질 분포 특성과 유기물 오염도 지표 항목간의 산화율 비교 및 상관성을 조사하였다. 또한, 향후 공공하수처리시설 방류수에 대한 TOC 기준을 제시하기 위한 방법의 적합성을 확인하고 실질적 검증을 통한 과학적 근거를 뒷받침하며 영산강 수질개선 및 수질관리정책에 필요한 자료를 제공코자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상

영산강은 유역면적 3,371 km²이고 본류의 유로연장은 136 km²이며 영산강은 광주천, 황룡강, 지석천, 고막원천, 함평천 등의 지류와 합류하여 흐른다. 하상계수가 682로서 한강 393, 낙동강 375, 금강 300에 비하여 하천유량이 불안정함을 알 수 있다.^{6,7)}

본 조사는 영산강 수계에 위치한 호소수, 공공하수처리시설 방류수, 하천수를 대상으로 하였으며 조사대상 호소수는 오염물질의 유입량이 적거나 거의 없는 광주광역시 상수원으로 사용하는 주암호, 동북호와 영산강의

상류에 위치하고 규모가 큰 장성호, 담양호, 광주호, 나주호, 대동호 7개소를 선정하였다.

공공하수처리시설 방류수는 영산강 수계로 유입되는 장성군, 담양군, 화순군, 나주시, 광주시 제1처리장, 영암군, 함평군, 무안군 공공하수처리시설 방류수를 선정하였다. 그리고 하천수는 영산강 상류 오염물질 유입에 따른 변화 추세 파악을 위해 영산강의 본류 6개 지점과 주요 지천 황룡강 2개, 지석천 2개, 화순천 1개, 고막원천 2개, 함평천 2개 등 9개 지점을 선정하였다. 조사지점은 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 조사시기 및 분석방법

시료채취는 2013년 1월부터 12월까지 11회 실시하였으며, 시료의 분석과 보존방법은 수질오염공정시험기준⁸⁾에 따라 BOD의 경우 4°C 보관 가능한 즉시 실험하였으며 COD, TOC의 경우 4°C 보관 최대 7일 이내로 실험하였다.

BOD는 물속의 용존산소를 YSI-5100 장비를 이용하여 전극법으로 측정하였고 COD는 알칼리성 과망간산칼륨법에 따랐다. TOC는 시료에 포함된 부유물질 성분에 의한 오차를 줄이기 위해 균질화시킨 후 분석하였으며, 분석장비는 TOC analyzer(SHIMADZU TOC-V CPH, Japan)를 사용하였다. TOC analyzer는 크게 자동 채수부, 본체, 데이터 처리장치로 구성되어 있다.⁴⁾ 정량방법

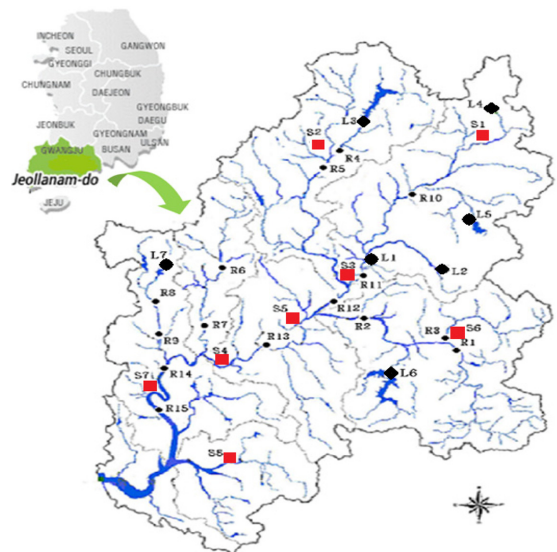


Fig. 1. Sampling sites of the Youngsan River basin (L1~L7: Lake samples, R1~R15: Stream water samples, S1~S8: sewage treatment plant samples).

Table 1. The current situation of sampling sites

No.	Samples	Sampling sites	Reference
L-1	Juam	Deoknam purification plant/gauging well	
L-2	Dongbok	Yongyeon purification plant/gauging well	
L-3	Jangseong	Jangseong-up Bongdeok-ri	
L-4	Damyang	Yong-myeon Wolgye-ri	Lakes
L-5	Gwangju	Goseo-myeon Bunhyang-ri	
L-6	Naju	Naju-si Dado-myeon Panchon-ri	
L-7	Daedong	Daedong-myeon Seoho-ri	
S-2	Jangseong	Hawangnyong-myeon Gangbyeon-ro 377	
S-3	Gwangju 1st	Seo-gu Chipyeong-dong 753-1	
S-4	Hampyung	Eomda-myeon Hakya-ri 322-1	
S-5	Naju	Naju-si Gaya-gil 55	Public sewage treatment plants
S-6	Hwasun	Dogok-myeon Jukcheonng-ri 104	
S-7	Muan	Muan-up Yeongsan-ro 3061-60	
S-8	Yeongam	Yeongam-up Wolchul-ro 255	
R-1	Jiseok-cheon 1	Neungju-myeon Namjeong-ri	
R-2	Jiseok-cheon 2	Nampyeong-up Suwol-ri	
R-3	Hwasun-cheon	Dogok-myeon Jukcheonng-ri	
R-4	Hwangnyong river 1	Gangsung-up Yeongcheon-ri	Stream waters (branch)
R-5	Hwangnyong river 2	Hawangnyong-myeon Jangsan-ri	
R-6	Gomakwon-cheon 1	Nasan-myeon Imun-ri	
R-7	Gomakwon-cheon 2	Hakgyo-myeon Gomak-ri	
R-8	Hampyeong-cheon 1	Hakgyo-myeon Gigak-ri	
R-9	Hampyeong-cheon 2	Hakgyo-myeon Umda-ri	
R-10	Uchi	Buk-gu Yeongjeon-dong	
R-11	Gwangju 2-1	Seo-gu Maryeuk-dong	
R-12	Gwangsan	Noan-myeon Haksan-ri	Stream waters (main)
R-13	Yeongsanpo	Dasi-myeon Gujinpo-ro	
R-14	Donggang	Hakgyo-myeon Gokchang-ri	
R-15	Mongtan	Mongtan-myeon Myeongsan-ri	

은 비정화성 유기탄소(NPOC=TOC) 검량방법과 가감(TOC=TC-IC) 검량방법으로 구분할 수 있으며 NPOC 방법을 사용하여 정량하였다.^{9,10)} 시료는 2 N HCl을 첨가하여 pH 2 이하로 하여 (5~7)분 동안 Air-Zero 가스로 정화(purging)하여 무기성탄소를 제거한 후 680°C의 백금 촉매가 내장된 고온반응기에서 연소시켜 시료 중의 탄소를 이산화탄소로 산화하여 비분산적외선분광분석법(NDIR, non-dispersive infrared)을 이용한 검출기에서 미리 작성한 검정곡선을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물질 분포 특성

영산강 수계 상류에 위치한 7개 호소수에 대한 유기물질 분포에 대한 결과를 Table 2에 나타내었다. 호소수의 평균 BOD는 1.46 mg/L(0.61~2.73 mg/L), COD는

3.85 mg/L(2.47~6.30 mg/L), TOC는 1.97 mg/L(1.38~2.94 mg/L)이었다. 대동호에서 평균 COD와 TOC는 각각 6.30 mg/L, TOC 2.94 mg/L로 가장 높았고, 주암호와 담양호에서 TOC는 각각 1.38 mg/L, 1.51 mg/L로 낮은 농도값을 보였다.

공공하수처리시설 방류수의 유기물질 분포특성은 Table 3에 나타냈다. 공공하수처리시설 방류수의 평균 BOD는 1.63 mg/L(0.62~4.63 mg/L), COD는 6.59 mg/L(3.65~8.04 mg/L), TOC는 3.70 mg/L(1.89~5.10 mg/L)이었다. 평균 BOD는 담양이 0.62 mg/L로 가장 낮았고, 영암의 평균 COD와 TOC 농도가 각각 3.65 mg/L, 1.89 mg/L로 가장 낮았다.

공공하수처리시설 방류수 TOC 농도에 대한 평가를 하기 위해 평균의 표준편차를 구하고 95% 신뢰수준에서 n=11을 이용하여 평균에 대한 범위를 구하여¹¹⁻¹³⁾ TOC 평균 농도 범위를 기준으로 8개 공공하수처리시설

Table 2. Distribution of organic matter items in lake water sampling sites

Items	Lake							
		Juam	Dongbok	Jangseong	Damyang	Gwangju	Naju	Daedong
BOD (mgO ₂ /L)	max.	0.90	1.98	2.48	1.90	1.87	2.30	3.65
	min.	0.28	0.40	1.00	0.60	0.70	1.08	1.85
	avg.	0.61	1.15	1.56	1.20	1.27	1.69	2.73
COD (mgO ₂ /L)	max.	3.10	3.42	6.63	4.20	5.15	8.73	8.63
	min.	1.80	2.40	2.64	1.74	2.82	3.40	4.28
	avg.	2.47	2.84	3.85	2.88	3.79	4.80	6.30
TOC (mgC/L)	max.	1.55	1.81	2.25	1.90	2.42	3.83	4.00
	min.	1.14	1.35	1.45	1.02	1.54	2.00	2.00
	avg.	1.38	1.58	1.86	1.51	1.95	2.36	2.94

Table 3. Distribution of organic matter items in sewage treatment plant sampling sites

Sampling sites	BOD(mgO ₂ /L)			COD(mgO ₂ /L)			TOC(mgC/L)		
	max.	min.	avg.	max.	min.	avg.	max.	min.	avg.
Damyang	1.27	0.33	0.62	8.01	5.20	6.39	4.41	3.49	3.90±0.20
Jangseong	2.99	0.46	1.19	8.50	3.36	5.53	3.90	2.41	2.79±0.33
Gwangju 1st	2.74	0.88	1.70	9.93	4.80	7.63	5.06	3.27	3.96±0.40
Hampyeong	2.52	0.47	1.20	9.80	5.10	8.04	7.20	3.30	5.10±0.90
Naju	1.90	0.27	0.97	9.50	6.55	7.96	6.42	4.14	4.97±0.50
Hwasun	9.36	1.81	4.63	11.07	4.50	7.44	4.20	2.46	3.26±0.35
Muan	6.00	0.41	1.83	9.80	4.16	6.09	8.00	2.22	3.73±1.30
Yeongam	1.40	0.45	0.87	6.93	2.44	3.65	2.26	1.46	1.89±0.17
Muan*	-	-	-	-	-	-	4.00	2.22	2.89±0.41

Muan*: 95% 신뢰수준, n=9에서 측정된 값(높은 농도의 1, 3월 측정값 제외)

을 구분해 본 결과 담양은 3.7~4.1 mg/L의 평균 범위를 보여 a로 표기하였고 담양보다 낮은 농도 범위(2.46~3.6 mg/L)를 보인 장성, 화순은 b로 구분하였다. 함평, 나주는 4.2~6.0 mg/L의 가장 높은 값의 범위를 가진 c로, 가장 낮은 농도 범위(1.72~2.06 mg/L)인 영암은 d로 표기했다. 광주 제1처리장의 평균 농도 범위는 3.56~4.36 mg/L으로 a와 c에 속하므로 ac로 하고, 무안은

2.43~5.03 mg/L의 평균 범위로 변화폭이 가장 큰 abc로 구분할 수 있었다. 이러한 방법으로 공공하수처리시설 방류수의 TOC 평균 농도 범위를 적용함으로써 처리시설의 방류수의 연중 농도에 대한 변화폭을 알 수 있고 운영 상태를 가늠해 볼 수 있었다(Fig. 2).

TOC 평균의 범위에 따른 운영 상태는 높은 농도 순으로 c>a>b>d로 구분할 수 있는데, c에 속한 함평은

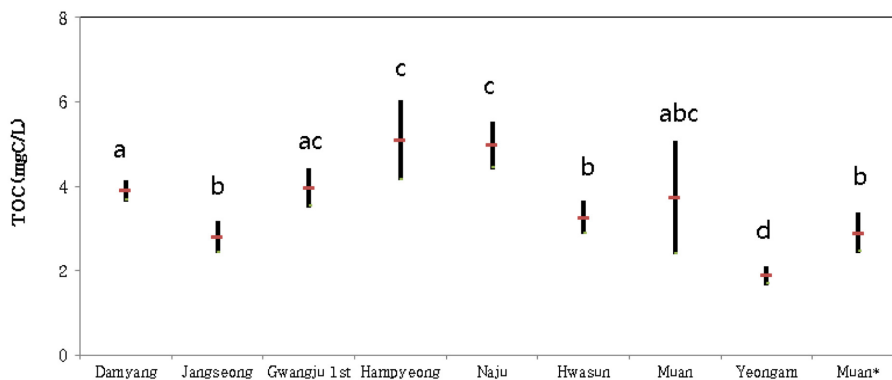


Fig. 2. Concentrations of TOC in sewage treatment plant sampling sites.

Table 4. Distribution of organic matter Items in stream water sampling sites

Sampling sites	BOD (mgO ₂ /L)			COD (mgO ₂ /L)			TOC (mgC/L)			
	max.	min.	avg.	max.	min.	avg.	max.	min.	avg.	
Branch stream	Jiseok-cheon 1	3.26	0.41	1.52	4.98	1.80	2.99	2.82	1.17	1.76
	Jiseok-cheon 2	4.95	0.44	2.12	7.09	1.96	3.59	3.72	1.11	2.01
	Hwasun-cheon	9.39	0.89	2.43	13.18	2.28	3.91	4.28	0.67	1.82
	Hwangnyong river 1	2.54	0.39	1.20	4.72	1.64	2.78	2.20	0.39	1.49
	Hwangnyong river 2	2.61	0.37	1.21	5.05	2.00	3.07	2.55	0.57	1.63
	Gomakwon-cheon 1	3.31	1.14	1.99	6.71	2.82	4.36	3.91	1.10	2.29
	Gomakwon-cheon 2	4.99	1.04	2.96	8.13	3.36	5.31	3.66	0.95	2.39
	Hampyeong-cheon 1	3.30	0.40	1.75	6.05	2.28	3.81	2.87	1.59	2.03
	Hampyeong-cheon 2	10.08	1.70	4.76	8.09	4.10	6.46	3.66	1.68	2.77
Main stream	Uchi	4.59	0.61	2.42	6.91	3.38	5.27	4.60	1.00	2.72
	Gwangju 2-1	15.99	3.57	7.15	11.33	6.29	7.95	4.59	2.48	3.38
	Gwangsan	9.60	1.12	4.51	10.21	3.16	6.59	4.02	1.74	2.98
	Yeongsanpo	6.66	1.54	4.03	9.13	4.32	6.66	3.91	2.12	2.87
	Donggang	5.22	1.00	3.61	8.45	4.00	6.38	3.61	2.12	2.79
	Mongtan	6.52	1.00	3.36	8.31	4.06	6.33	3.64	2.27	2.80

다른 하수처리장의 방류수보다 높은 농도이며 변화폭도 큰 것으로 나타났다. 무안의 경우는 1월과 3월의 높은 이상 자료를 포함 시 변화폭이 가장 컸는데, 이를 제외 하면 b에 속하게 되므로 겨울철에는 공공하수처리시설 관리에 관심이 필요하다. 영암에서 TOC 평균의 범위가 가장 낮았는데 분뇨와 축산폐수가 유입되고 있는 다른 처리 시설과 달리 일반하수와 생활하수를 처리함에 따라 원수의 유입농도가 낮은 영향으로 사료된다.

영산강 수계 지류와 본류에 대한 유기물질 분포에 대한 결과를 Table 4에 나타내었다. 영산강 수계에 유입되는 하천 지류의 평균 BOD는 2.22 mg/L(1.20~5.10 mg/L), COD는 4.03 mg/L(2.78~6.29 mg/L), TOC는 2.02 mg/L(1.49~2.77 mg/L)이었다. 전체적으로 황룡강의 농도가 낮고 함평천 하류 지점(함평천 2지점)의 농도가 높은 경향을 보였다. 함평천의 경우 함평천 상류에서 함평읍 정수장의 상수원수로 취수되고 함평읍을 경유하는 동안 공원조성 등에 필요한 생활용수로 이용됨으로 인하여 하류에서 충분한 수량과 농도 유지가 어려웠던 것으로 생각된다.¹⁴⁾

영산강 본류의 평균 BOD는 4.18 mg/L(2.42~7.15 mg/L), COD는 6.63 mg/L(3.16~6.46 mg/L), TOC는 2.92 mg/L(2.72~3.38 mg/L)이었다. 영산강 본류의 유기물질 농도는 오염원의 영향을 비교적 받지 않는 호소수 또는 영산강 지류 하천에 비해 높았다. 특히 본류 Gwangju 2-1 지점의 평균 BOD가 가장 높았는데 이는 영산강 본류의 유기물질이 광주 제1공공하수처리시설(Gwangju 1st)에 의한 영향과 함께 광주 시내를 경

유하면서 유입되는 비점오염원 등으로부터의 유기물질 배출량이 많다는 것을 예측할 수 있고 이것이 영산강 수계 유기물질 오염 부하량을 증가시키고 있는 큰 요인으로 여겨진다.

3.2. 시료성상에 따른 유기물 지표간 비교

유기물 오염 지표인 BOD, COD를 탄소농도로 환산하여 유기물 산화율과 시료성상에 따른 유기물 지표간 농도율을 Table 5에 나타내었다. BOD와 COD의 산화율을 계산하기 위하여 유기물의 산소요구량을 탄소량으로 치환하였다.¹⁵⁾

BOD와 COD는 유기물이 소모되는 산소의 양을 측정하는 것으로 측정결과 도출된 산소의 양은 화학양론비(C/O₂ = 12/32)를 이용하여 곱하고 일반적으로 유기물 산화시 소비되는 산소(O₂)와 산화되는 탄소(C)의 몰비로 나누어 탄소의 양으로 환산하였으며 이를 BOD-C, COD-C로 표시하였다.^{15,16)}

호소수에 대한 유기물 지표간 비율을 t-분포표^{12,13)}를 이용하여 95% 신뢰구간(n=77)에서 비교한 결과 BOD/TOC는 0.74±0.06, COD/TOC는 1.95±0.08, COD/BOD는 3.14±0.37이었다. 다른 수계에 속한 소양호의 COD/TOC는 0.64±0.12, 춘천호 2.18±1.22, 의암호 2.18±1.05, 청평호 2.38±1.13, 대청호는 1.40±0.54의 분포로 지점별 편차가 커 수계별 COD, TOC의 연구가 필요한 것으로 나타났다.¹⁶⁾

호소수의 BOD-C/TOC(%)는 25.6%로 나타나 소양호, 청평호 등 다른 지역 호소(6.9~24.5%)에 비해 약간

Table 5. Ratio of BOD/TOC, COD/TOC, COD/BOD in different samples

Samples	Items	BOD/TOC	COD/TOC	COD/BOD	BOD-C/TOC (%)	COD-C/TOC (%)
Lake waters		0.74 ± 0.06	1.95 ± 0.08	3.14 ± 0.37	25.6	67.6
Sewage treatment Plants		0.48 ± 0.10	1.84 ± 0.09	6.96 ± 1.05	15.0	60.7
Youngsan river (branch)		1.13 ± 0.12	2.07 ± 0.08	2.68 ± 0.40	37.6	68.3
Youngsan river (main)		1.41 ± 0.17	2.28 ± 0.13	2.10 ± 0.34	48.7	76.1

높게 나타났다. COD-C/TOC(%)는 67.6%로 나타났는데 이는 다른 연구 자료에서 분석한 소양호(24.1%), 춘천호(81.8%), 청평호(89.3%)와 비교하여 낮거나 높아 호소에 따라 COD 분해율에 차이가 있음을 알 수 있었다.^{5,16,17)}

공공하수처리시설 방류수의 유기물 지표간 비율을 비교한 결과 BOD/TOC는 0.48±0.10, COD/TOC는 1.84±0.09, COD/BOD는 6.96±1.05(95% 신뢰수준, n=88)이었다. 이러한 결과는 공공하수처리시설 방류수가 생물학적 안정화 과정을 거쳐 방류되기 때문에 생분해성 유기물의 양이 적어¹⁸⁾ BOD/TOC가 낮게 나타났고, COD/BOD는 6.96로 매우 높았다. 공공하수처리시설 방류수의 BOD-C/TOC(%)는 15.0%로 낮았는데 이는 하수처리시설 방류수가 생분해성 유기물질의 양이 상대적으로 적기 때문이고 COD-C/TOC(%)는 60.7%로 나타났다. 이와같이 공공하수처리시설 방류수의 COD/TOC = 1.84±0.09로 매우 안정적인 수치를 보였고 COD와 TOC간의 상관성을 비교하여 유의적인 상관성을 보인다면 현재 하수처리시설 방류수의 유기물 지표인 COD를 TOC 항목으로 대체할 수 있을 것이라 판단된다.

영산강 수계 지류의 BOD/TOC는 1.13±0.12, COD/TOC는 2.07±0.08, COD/BOD는 2.68±0.40(95% 신뢰구간, n=99)이었고, 영산강의 수계 본류의 BOD/TOC는 1.41±0.17, COD/TOC는 2.28±0.13, COD/BOD는 2.10±0.34(95% 신뢰구간, n=66)이었다. 지류와 본류의 BOD-C/TOC(%)는 각각 37.6%, 48.7%로 한강 10.8%, 낙동강 22.2%, 금강 29.4%에 비하여 높은 수준으로 다른 수계에 비해 부영양화 상태인 것으로 나타났는데 김, 성 등의 기존 연구와 일치한다.^{16,17)}

영산강 지류와 본류의 COD-C/TOC(%)도 각각 68.3%, 76.1%로 한강 수계 46.7%, 낙동강 수계 40.6%, 금강 수계 46.0%와 비교하여 높은 수치를 보였으나 다른 수계의 자료가 하천의 지류와 본류를 구분하지 않아 비교의 어려움이 있었다.^{5,16,17)} 이와같이 영산강 수계가 다른 수계에 비하여 TOC에 대한 BOD, COD의 비가

높은 이유는 부영양화와 관련이 있는 것으로 생각되는데 부영양수역에서는 식물성 플랑크톤의 유기물이 큰 비중을 차지하기 때문이다. 영산강은 설치된 여러 개의 보로 인하여 갈수기에는 유속이 느려져 식물성 플랑크톤이 번성할 수 있는 물리적 조건을 가지고 있고, 인의 농도가 높아서 일사량만 충분하면 조류의 번성에 최적인 조건을 가지고 있다. 수중 생태계의 유기물의 기원은 육상식물 기원과 수중조류 기원의 두가지로 나눌 수 있는데 육상기원의 유기물은 대부분 오랜 시간 미생물의 분해를 거치고 남은 난분해성 유기물이며, 식물성플랑크톤 세포는 생분해성이 높은 유기물이다. 따라서 부영양화 할수록 BOD/TOC의 비가 커질 것으로 예상할 수 있다.^{5,16,17)}

또한 하천수의 오염물질 거동에 영향을 주는 강수량에 따른 계절적 특성을 고려하여 강우기와 비강우기에 대한 TOC에 대한 COD를 비교한 결과 영산강 지류의 경우 강우기(6~9월)의 COD/TOC = 1.94, 비강우기의 COD/TOC = 2.19로 강우기의 비율이 약간 낮았다. 영산강 본류의 강우기 COD/TOC = 2.22, 비강우기는 2.38로 지류와 마찬가지로 강우기의 비율이 낮았다. TOC에 대한 BOD는 지류의 경우 강우기(6~9월)의 BOD/TOC = 0.76, 비강우기는 1.34로 영산강 본류의 강우기 BOD/TOC = 1.23, 비강우기는 1.52로 강우기의 비율이 낮았다. 2005년 6월부터 9월까지 강우기 중 지점의 TOC에 대한 BOD, COD의 상관비는 0.76, 1.60이고 강우기 전 BOD/TOC = 1.26, COD/TOC = 2.06, 강우기 후에는 0.99, 2.07로 각각 나타나 본 연구결과와 유사한 경향을 보였다.¹⁴⁾ 이러한 결과로 하천의 유기물 오염도 지표 평가는 강우기와 비강우기를 구분한 계절적 특성과 본류와 지류의 지역적 특성을 고려한 연구가 필요함을 알 수 있었다.

3.3. 시료성상에 따른 유기물 지표간 상관관계

호소수, 공공하수처리시설 방류수, 하천수에서 측정된 유기물 지표간 상관관계는 엑셀을 이용하여 분석하였으며 회귀공식을 구하여 다른 변수의 값을 예측해 보

Table 6. Results of regression among BOD, COD and TOC in different samples

Samples	Items (y : x)	Eq. of regression	R	n	p
Lake waters	BOD : TOC	$y=0.5960x + 1.0710$	0.741	77	< 0.01
	COD : TOC	$y=0.3406x + 0.6303$	0.894	77	< 0.01
Sewage treatment plants	BOD : TOC	$y=0.0238x + 3.6605$	0.029	88	-
	COD : TOC	$y=0.5297x + 0.2094$	0.798	88	< 0.01
Youngsan river (branch)	BOD : TOC	$y=0.2283x + 1.5040$	0.541	99	< 0.01
	COD : TOC	$y=0.3406x + 0.6370$	0.840	99	< 0.01
Youngsan river (main)	BOD : TOC	$y=0.1130x + 2.4514$	0.465	66	< 0.01
	COD : TOC	$y=0.2069x + 1.5727$	0.534	66	< 0.01

았다(Table 6). Correl 함수 상관계수 값은 1에 가까울수록 강한 양의 상관성이 있으며, -1에 가까울수록 강한 음의 상관성을 가지며 0에 가까울수록 상관성이 없다.

호소수의 유기물 지표간 상관관계를 살펴보면 COD에 대한 TOC 상관계수는 0.894(n=77)로 강한 상관관계를 보여주었으며, BOD에 대한 TOC 상관계수도 0.741로 나타나 매우 유의한 상관성을 보였다(Fig. 3).

공공하수처리시설 방류수의 유기물 지표간 상관관계를 살펴보면 BOD에 대한 TOC 상관계수는 0.029(n=88)로 상관성이 없는 것으로 나타났으나, COD에 대한 TOC 상관계수는 0.798로 강한 상관관계를 보이며 유의적인 것으로 나타났다(Fig. 4). 이는 공공하수처리시설 방류수의 유기물 지표에 대한 평가시 TOC에 대한 BOD 상관관계가 매우 낮지만 TOC는 현재 COD를 대체할 수 있음을 나타낸다.

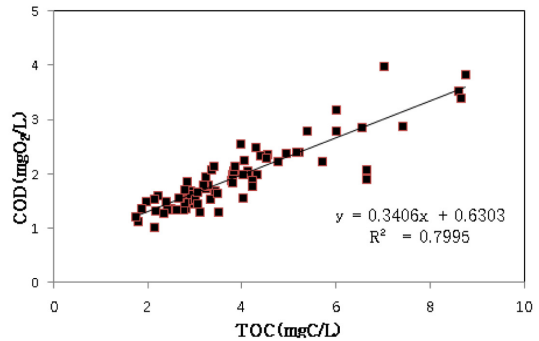
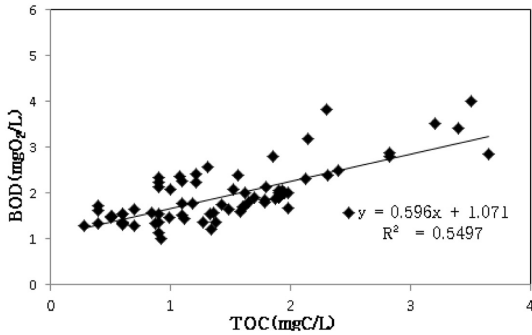


Fig. 3. Regression analysis TOC, COD and BOD in lake samples.

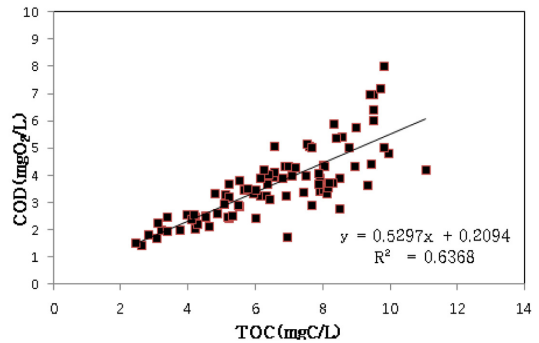
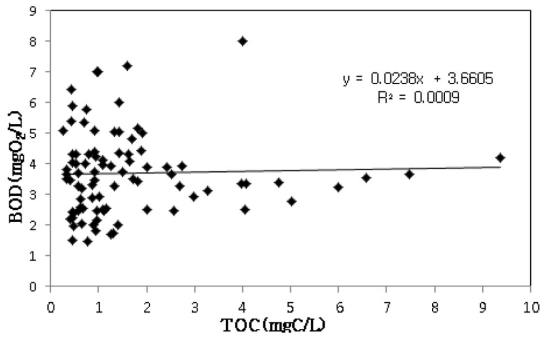


Fig. 4. Regression analysis TOC, COD and BOD in sewage treatment plant samples.

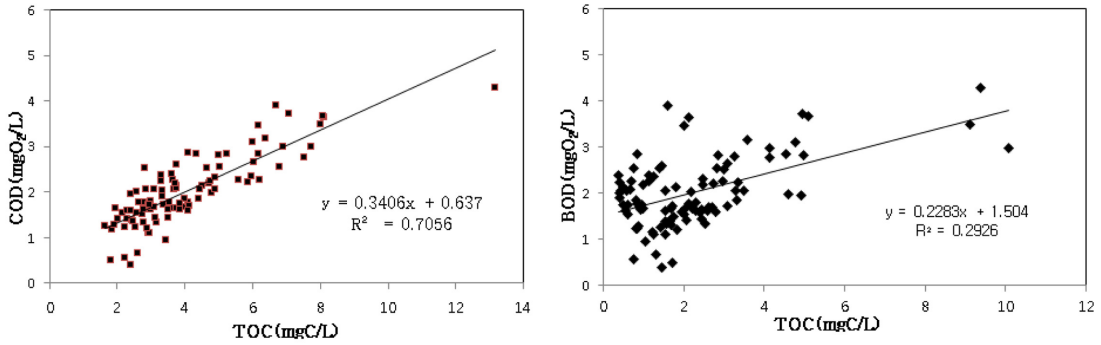


Fig. 5. Regression analysis TOC, COD and BOD in Youngsan river (branch).

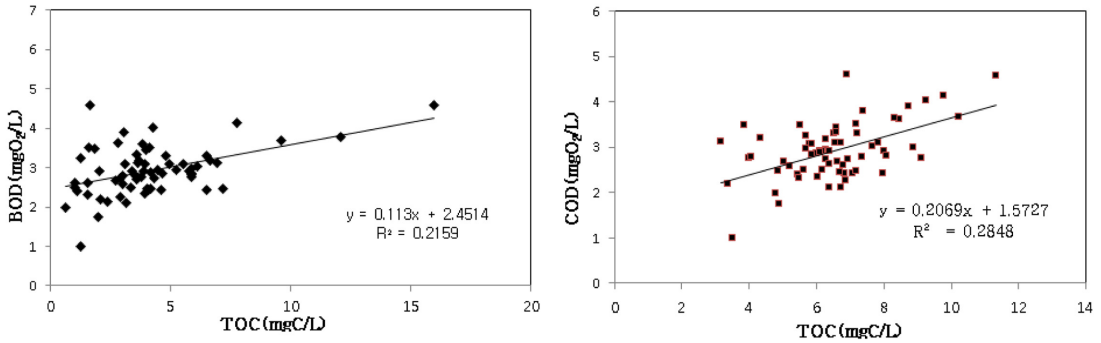


Fig. 6. Regression analysis TOC, COD and BOD in Youngsan river (main).

유기물 오염이 상대적으로 낮은 영산강 지류 하천수에 대한 유기물 지표간 상관관계를 살펴보면 BOD에 대한 TOC 상관계수는 0.541, COD에 대한 TOC의 상관계수는 0.840(n=99)로 COD에 대한 TOC의 상관성이 매우 높았다(Fig. 5). 이는 부산지역 하천의 TOC와 COD, BOD의 상관관계가 0.900, 0.588로 나타난 연구결과와 유사성을 보였다. 또한 2008년 금강수계에 대한 분석결과는 TOC와 COD, BOD의 관계가 각각 0.921, 0.839로 보고되었으며, 2007~2010년 오염총량측정자료 결과 TOC와 COD, BOD의 상관관계는 0.92, 0.83을 보이는 등 기존 연구¹⁸⁻²⁰⁾를 통한 여러 수계 자료를 종합하여 볼 때 TOC가 COD, BOD와 유의적인 상관성을 보임을 알 수 있었다.

영산강 본류 하천수에 대한 유기물 지표간 상관관계를 살펴보면 BOD에 대한 TOC 상관계수는 0.465, COD에 대한 TOC의 상관계수는 0.534(n=99)로 COD에 대한 TOC의 상관성이 지류에 비해서 낮았다(Fig. 6). 이와같이 영산강 본류의 유기물 지표간 상관관계는

호소수, 공공하수처리시설 방류수와 다른 경향을 보였는데 영산강 본류는 풍부한 질소와 인 농도로 인하여 일차생산이 활발히 일어나 부영양화된 수역이다.^{21,22)} 이로 인하여 상대적으로 빈영양수역인 호소수와 비교하여 유기물 지표간 상관관계가 낮게 나타난 것으로 생각된다. 또한 TOC는 용존유기탄소(DOC)와 입자성유기탄소(POC)로 구성되어 있는데 수계 내에서 POC는 생물학적으로 분해가 용이하고 대부분 침강되어 제거되기 때문에 DOC가 더 중요한 환경적인 의미를 갖는다. 즉, DOC는 POC보다 이용성이 떨어지기는 하지만 박테리아에 흡수되어 상위 먹이연쇄로 에너지를 공급한다. 일반적으로 하천이나 호소에서 POC는 총유기탄소의 10~17%에 불과한 것으로 알려져 있으며 대부분 DOC의 형태로 존재하며 DOC가 높은 호소를 상수원으로 사용하여 수돗물을 정수처리 후 염소소독 과정을 거쳐 발암물질인 총트리할로메탄(THMs)를 생성함으로 수질관리에 있어 더 중요한 의미를 갖는다.²³⁻²⁵⁾ 영산강 본류에서 BOD, COD에 대한 TOC의 상관계수가 낮은 것은

DOC량과 POC량의 농도 비율에 의한 것으로 생각되며, 영산강 수계가 외부로부터 관리되지 않고 있는 유수지, 농배수로 등 비점오염원에 의한 난분해성 유기물과 강우기에 유입되는 토사 등이 지속적으로 유입되고 있는 결과로 보이므로 향후 영산강 수계의 난분해성 유기물에 대한 수질관리가 필요할 것으로 생각된다.²⁶⁻²⁸⁾

3.4. 유기물 평가항목 기준 및 방류수에 대한 적용가능성 제시

환경정책기본법의 환경기준(2012. 11월 개정)은 유기물질 평가항목으로 기존의 BOD, COD항목 외에 TOC 항목을 생활환경 기준에 새롭게 추가하였다.³⁾

호소의 경우 등급까지는 COD/TOC는 1.0의 기준을 적용하였고 등급 이상은 1.25~1.33을 적용하였다. 그러나 영산강 상류 호소의 경우 COD/TOC는 1.95 ± 0.08 로 나타나 상당부분 유기물질 농도가 저평가 되어 난분해성 유기물질에 대한 대책이 필요할 것으로 생각된다. 연구 결과를 기초로 할 때 호소수의 경우 현재 제시된 TOC의 환경기준을 Ia등급은 현재의 기준인 2 mg/L에서 1 mg/L 이하, Ib등급은 2 mg/L 이하, II등급은 3 mg/L 이하, III등급은 4 mg/L 이하로 강화하여 관리할 필요가 있다(Table 7).

하천수의 TOC 기준을 살펴보면 Ia등급은 COD와 TOC가 2 mg/L 이하이고 Ib, II, III등급은 각각 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L 이하로 COD/TOC는 1.0~1.4을 적용하였다.

그러나 영산강 지류와 본류 하천수의 COD/TOC도 호소의 경우보다 높은 각각 2.07 ± 0.08 , 2.28 ± 0.13 로 나타나 하천수의 유기물질 농도가 저평가 되어 난분해성 유기물질에 대한 대책이 필요할 것으로 생각되나, 하천수에 대한 조사대상이 영산강 수계 지천과 본류에 한정하여 조사했으므로 향후 다른 수계에 대한 BOD, COD, TOC 항목에 대한 지속적인 조사가 필요하며 수계별 수질특성을 반영한 유기물질 지표의 적용이 필요

할 것으로 생각된다.

공공하수처리시설 방류수에 대한 TOC 기준의 적용가능성을 제시하고 수질관리정책에 필요한 기초자료 확보를 위해 방류수의 TOC 항목과 다른 유기물 평가항목 지표간 산화율과 상관성을 분석한 결과 공공하수처리시설 방류수에서 BOD-C/TOC가 15.0%에 그치고 있어 공공하수처리시설 방류수의 BOD 기준의 실용성은 매우 낮은 것으로 조사되었다. 이는 하수처리장 방류수가 생물학적 처리과정을 거침으로 생분해성 유기물질의 양이 감소되어지기 때문으로 생각된다. 그러나 COD-C/TOC가 60.7%에 이르고 COD와 TOC 항목간의 상관계수가 0.798로 높아 공공하수처리시설 방류수에 대한 TOC 적용 가능성을 보여주었다.

우리나라의 수질오염공정시험기준은 사회적, 법적 구속력을 갖고 있기 때문에 새로운 수질항목이 채택되기 위해서는 실험 방법의 적합성과 실질적 검증을 통한 과학적 근거가 뒷받침되어야 한다. 현재 적용되고 있는 방류수의 수질오염공정시험기준은 일일하수처리용량 50 이상 공공하수처리시설 방류수의 수질기준의 경우 BOD 10 mg/L 이하, COD 40 mg/L 이하이다.⁸⁾ 공공하수처리시설 방류수에 대한 실험결과 COD/TOC 비율은 1.84 ± 0.09 로 나타났고, COD와 TOC의 상관계수는 0.798로 높은 상관성을 보였으므로, 향후 공공하수처리시설 방류수에 대한 TOC 기준을 20 mg/L으로 적용할 수 있을 것이다.

4. 결 론

영산강 수계에 위치한 호소수, 공공하수처리시설 방류수, 하천수를 대상으로 하여 유기물질 지표항목인 BOD, COD, TOC에 대한 변화 특성과 분포 비율 특성을 파악한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 오염원의 영향을 거의 받지 않는 영산강 수계 상류 7개 호소수의 평균 BOD, COD, TOC농도는 각각

Table 7. The Grade of organic matter Items in stream water, lake water (Unit: mg/L)

Grade	Lake water				Stream water		
		COD	TOC	Recomanded TOC	BOD	COD	TOC
Excellent	Ia	2	2	1	1	2	2
Good	Ib	3	3	2	2	4	3
Goodish	II	4	4	3	3	5	4
Ordinary	III	5	5	4	5	7	5
Baddish	IV	8	6	6	8	9	6
Bad	V	10	8	8	10	11	8
Very bad	VI	10	8	8	10	11	8

1.46 mg/L, 3.85 mg/L, 1.97 mg/L이었고, 95% 신뢰수준(n=77)에서 BOD/TOC는 0.74 ± 0.06 , COD/TOC는 1.95 ± 0.08 , COD/BOD는 3.14 ± 0.37 로 나타났다.

2. 영산강 수계로 방류되는 공공하수처리시설 방류수의 평균 BOD, COD, TOC 농도는 각각 1.63 mg/L, 6.59 mg/L, 3.70 mg/L이었고, 95% 신뢰수준(n=88)에서 BOD/TOC는 0.48 ± 0.10 , COD/TOC는 1.84 ± 0.09 , COD/BOD는 6.96 ± 1.05 로 나타났다. 이는 공공하수처리시설 방류수가 생물학적 안정화 과정을 거침에 따른 결과로 여겨지며 유기물에 대한 지표로 TOC 항목의 적용 가능성이 높음을 보여준다.

3. 영산강 지류 하천수의 평균 BOD, COD, TOC는 각각 2.22 mg/L, 4.03 mg/L, 2.02 mg/L이었고, 95% 신뢰수준(n=99)에서 BOD/TOC는 1.13 ± 0.12 , COD/TOC는 2.07 ± 0.08 , COD/BOD는 2.68 ± 0.40 으로 나타났다.

4. 영산강 본류 하천수의 평균 BOD, COD, TOC는 각각 4.18 mg/L, 6.53 mg/L, 2.92 mg/L이었고, 95% 신뢰수준(n=66)에서 BOD/TOC는 1.41 ± 0.17 , COD/TOC는 2.28 ± 0.13 , COD/BOD는 2.10 ± 0.34 로 나타났다. 영산강의 지류와 본류에서 BOD, COD/TOC 비율이 1.41, 2.28로 높게 나타난 것은 영산강 수계가 부영양화된 수역의 특성을 띠고 있으며, 일차생산에 의한 식물성 플랑크톤의 유기물이 큰 비중을 차지하기 때문인 것으로 보인다.

5. 호소수의 TOC에 대한 COD 항목간 상관관계는 0.894로 강한 상관성을 보였으므로 호소의 경우 COD/TOC=1.95 비율로 정량화가 가능한 것을 나타냈다. 그러므로 호소수의 경우 현재 제시된 TOC에 대한 환경기준을 Ia등급은 2 mg/L에서 1 mg/L 이하, Ib등급은 2 mg/L 이하, II등급을 3 mg/L 이하, III등급은 4 mg/L 이하로 강화하여 관리할 필요가 있다.

6. 공공하수처리시설 방류수에 COD/TOC는 1.84 ± 0.09 이었고, COD에 대한 TOC의 상관계수는 0.798로 높은 상관성을 보여 일일하수처리용량 50 m³ 이상 공공하수처리시설 방류수에 대한 COD 기준 40 mg/L에 서 TOC 20 mg/L로 대체 적용할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 국립환경과학원 “환경분야 시험·검사의 국제적 적합성 기반 구축” 사업에 따른 국고보조금이 일부 지원되어 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 국립환경과학원 물환경정보시스템, <http://water.nier.go.kr>; 2014년 1월.
2. 환경부, “정책결정자를 위한 수질관련 기준 비교분석”, **2000**, 1-185.
3. 환경정책기본법 시행령 제2조 환경기준별표, 시행 **2013.1.1.**, 대통령령 제24203호, **2012.11.27.**, 일부개정.
4. 김창수, 임병진, 이재관, 이준배, 최광수, 김재령, 이재윤, “답수 중의 총유기탄소 분석법 연구”, *국립환경과학원보*, **2005**, 27, 55-64.
5. 김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김법철, “한강수계 주요 하천과 호수내 TOC와 DOC분포 및 BOD와 COD의 산화율 비교”, *Journal of Korea Society on Water Quality*, **2007**, 23, 72-80.
6. 서희정, 강영주, 민경우, 이경석, 서광엽, 김승호, 백계진, 김성준, “하천수와 하수처리장 방류수의 유기물 분포 및 분해 특성”, *Analytical Science & Technology*, **2009**, 23, 36-44.
7. 국립환경과학원 영산강물환경연구소, “영산강수계 지류·지천 수질모니터링 2년차 보고서”, **2012**. 3-139.
8. 환경부, “수질오염공정시험기준”, **2011**.
9. Shimadzu, “Total organic carbon analyzer user manual”, **2000**, 1-20.
10. 이윤진, 윤재섭, 박준석, 남상호, “자연수 및 먹는물 중의 생물학적 분해가능한 용존유기탄소의 측정방법 개선에 관한 연구”, *대한위생화학지*, **2001**, 16, 35-41.
11. ISO, “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements”, **1993**, 1-105.
12. NGGIP, “2006 Guidelines for National GHG Inventories”, **2006**, 2, 1-29.
13. NIST, “Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results”, *NIST Technical Note*, **1993**, 1297.
14. 박혜영, 이종기, 하훈, 이호범, 김양기, 박찬오, 박송인, “TOC를 이용한 유기물질의 상관성 연구”, *전라남도보건환경연구원보*, **2006**, 17, 88-100.
15. 류동경, 배상득, 장재용, 박제철, 류재근, “낙동강수 수질 오염총량관리 대상물질에 관한 연구 - TOC 유기물 중심으로”, *한국물환경학회·대한상하수도학회 공동 춘계 학술발표회 논문집*, **2006**, 1181-1188.
16. 김법철, 정성민, 장창원, 김재구, “호수와 하천에서 유기물 오염도의 지표로서 BOD, COD와 TOC의 비교 및 분해율 산정”, *대한환경공학회지*, **2007**, 29, 640-643.
17. 성진욱, 김형진, 박제철, “합천호의 TOC 분포 특성”, *한국환경과학회지*, **2011**, 20, 711-719.
18. 최성화, 김경선 등, “부산지역 하천의 총유기탄소와 유기물 오염지표와의 상관관계에 관한 연구”, *부산시보건환경연구원보*, **2013**, 23, 124-133.

19. 지주연, 태은아, 최지영, 김상욱, 전태완, “금강수계 TOC와 BOD 및 COD 상관관계 비교”, *대한상하수도학회 · 한국물환경학회 2010 공동추계학술발표회 논문집*, **2010**, 557-582.
20. 최지용, 한대호, “유기물 수질지표로서 TOC 환경기준 설정에 관한 연구”, *서울도시연구*, **2011**, **12**, 173-184.
21. 민경우, 정원삼, 이대행, 서광엽, 김승호, 백계진, 문용운, “하수처리 방류수 BOD₅ 중 NOD 기여율에 관한 연구”, *한국환경분석학회지*, **2011**, **14**, 12-19.
22. 이순화, 김용환, 신동락, “낙동강 하천수중 용존유기물질의 특성”, *대한환경공학회지* **2003**, 701-708.
23. 류동경, “수질오염총량관리 수질항목의 기초연구 - 낙동강 TOC를 중심으로”, *금오공과대학교 대학원 석사학위논문*, **2005**, 1-64.
24. Thurman E. M., “Organic Geochemistry of natural water”, *Kluwer academic publishers*, Dordrecht. The Netherlands, **1985**, 1-489.
25. Wetzel R. G. “Limnology, Lake and River Ecosystems”, *Elsevier Academic press*, **1984**, 3rd edition, 1-985.
26. 장창원, 김재구, 김동환, 김범철, 박주현, “금강수계에서 수중 유기탄소의 분포와 분해속도”, *환경물환경학회지*, **2008**, **24**, 174-179.
27. 윤영삼, 유재정, 신찬기, “시기별 낙동강 본류의 용존유기물 분해특성”, *대한상수도학회 한국물환경학회 공동 추계학술대회 논문집*, **2006**, **17**, 784-790.
28. 안양기, “하수처리수의 TOC, COD 상관관계에 관한 연구”, *금오공과대학교 산업대학원 석사학위논문*, **2009**, 1-42.