

대청호와 금강하구연댐 퇴적물 중 유기물 함량

정용순 · 황종연*

충북대학교 화학과, 국립환경연구원 금강수질검사소

Organics Included in the Sediments from Daecheong and Keum-River Estuary Reservoirs

Yongsoon Chung and Jongyeon Hwang*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
*Keum-River Water Quality Research Laboratory, National Environmental Research Institute, Okcheon, 373-810, Korea

Organics included in the sediments taken from Daecheong (DCR) and Keum-River Estuary Reservoir (KRER) were analyzed. The analysis methods were loss by ignition (IG), measurement of organic carbons (Org-C), chemical oxygen demand (COD), and elemental analysis of C, H, N. Sediments were sampled with core sampler from the sediment surface to 35 cm. It was found that sediments taken in 1997 were more polluted than those from 1999 from the results of analysis of the surface sediments taken from June, 1997 to October, 1999. Especially, percentages of Org-C, COD, and C% (by elemental analysis) were larger in the fish nurseries existed area till 1997, Henam (HN) in DCR. Therefore, DCR was more polluted than KRER. It was also certificated with elemental analysis of the sediment samples in 1999 according to the depths. The values of IG, COD, and Org-C of the surface sediments taken from the two reservoirs in 1999 were 4.5~11%, 12,000~51,000 mg/kg, and 0.5~2.5%, respectively. The values of correlation coefficient (R2) from IG : COD, IG : Org-C, and Org-C : COD graphs were calculated as 0.554, 0.637, and 0.901, each other.

Key words: sediment, organic carbon, loss by ignition, COD, elemental analysis

1. 서 론

호소퇴적물은 주변의 외부토양에서 유입되는 유기물질과 호소의 자체에서 생성되는 유기물질로 구성되기 때문에 저층의 퇴적물의 구성성분을 이해하는 것은 호소의 수질 및 퇴적물을 이해하는 기본함수로 알려져 있다.¹⁾ 따라서, 적당한 시료채취방법 및 분석방법이 조화된다면 퇴적물 자체에 대한 연구만으로도 호소의 과거, 현재 및 미래에 대한 퇴적물의 침적과정을 예측할 수 있다. 그러므로 호소 퇴적물의 연구는 단기간의 수질자료의 축적과는 달리 장시간에 걸친 자료의 축적을 통하여 이루어진다고 할 수 있다. 퇴적물 코어의 정확한 해석은 호소의 역사를 밝혀내는 중요한 열쇠라고 할 수 있다. 초기의 퇴적학 분야에서는 단순한 호소의 생물상을 밝히는 자료만을 제공하였다. 그러나, 최근에는 퇴적층과 수층간의 물질교환 작용 및 모델링을 통하여 퇴

적층이 수질에 미치는 여러 가지 인자 및 수질을 예측하는 단계에까지 설명한다.

호소의 퇴적물은 불균일한 각각의 구성물질의 혼합물이며, 각각의 구성성분 상호간의 흡착과 분배, 유기물과 무기물 상호간의 착화합물 형성 등을 통하여 계속적으로 변화되고 있다. 퇴적물에 존재하는 여러 가지 무기 및 유기 화학종들에 대한 분류는 Kemp와 그의 공동연구자들에 의하여 구분된 분류 기준을 주로 인용하고 있다.²⁾ Kemp는 지표면에 많이 존재하는 Si, Al, K, Na, Mg 등을 주 원소(main elements), CaCO₃-C 등은 탄산염 원소(carbonate elements), 유기성 탄소(Org.-C), N, P 등은 영양 원소(nutrients elements), 그리고 Mn, Fe, S 등은 이동 원소(mobile elements)로 분류하였다. 지표면에 평균적으로 0.1% 이하 존재하는 Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Ag 등은 미량 원소(trace elements)로 분류하였다. 특히, 앞서 언급한

분류방법에서 무기 이온들과 결합된 유기물들의 중요성에 대하여 언급하면서, 무기 이온 자체들만의 함유량보다는 이들과 결합되어 이동되는 유기물질들의 거동이 더 중요하다고 하였다. 일반적으로 퇴적층에 존재하는 많은 유기물질들 중 중요한 역할을 하는 것은 흙물질(humic matter)로 불리는 부식성 물질로서 pH는 5~6 정도로 알려져 있으며, 죽은 동·식물의 잔해 등으로 구성되어 있으며, 구성성분 대부분은 Org-C로 구성되어 있다. 수 중 동·식물들의 생체내 결합상태 및 인과 중금속간의 결합 등에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.³⁾ 또한, 흙 물질은 서서히 부식되는 과정에서 자체에 존재하는 많은 미생물들에게 에너지 공급원으로서의 역할 뿐만 아니라, 분해과정에서 카르복실, 메톡실, 페녹실, 퀴논, 케톤 등과 같은 작용기를 만들어 내고, 이때 생성되는 작용기들은 납, 카드뮴, 구리 이온 등과 킬레이트를 형성하여 금속 이온의 독성효과를 억제시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁴⁾

퇴적물의 유기물 함량 정도에 따라서 호소 오염 상태를 분류한 Hansen과 그의 공동 연구자들은 퇴적층에 존재하는 탄소, 질소, 수소, 산소의 함량을 분석하고, 각 성분 원소의 함량 비를 이용하여 퇴적층의 부식상태를 판단하는 기준을 마련하였다.⁵⁾ Hansen과 그의 공동연구자들은 탄소, 질소, 수소, 산소 이외의 용존 규산의 농도와 알칼리도의 상관관계를 조사하여 호소의 영양 상태를 파악하는 이론도 발표하였다. 유기물의 분해과정과 그 메커니즘(mechanism)에 관한 연구를 발표한 연구자는 Nikaido와 Lee 및 그의 공동 연구자들이었다.^{6,7)} 그러나 이들이 수행한 연구는 퇴적물 중 분해과정에 주안점을 두었고 호소의 오염 변화에는 비중을 두지 않았다.

본 연구는 본 연구자들의 전 연구⁸⁾에 이은 연구로서 대청호와 금강하구연담 퇴적물 중 Org-C, IG, 및 COD, 그리고 원소 분석(C, H, N의 %측정)에 의하여 유기물 함량을 측정하고 오염의 변화를 관찰한 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 기기 및 시약

퇴적물의 표면층과 깊이로 구별하여 유기물 함량 분포를 측정하기 위하여 가능한 한 퇴적물이 섞이지 않도록 퇴적물을 코아 시료 채취기 [Wild Co. 제품, U.S.A. 4.8 cm(i.d.)×50 cm(length)]에 의하여 채취하였다.⁹⁾ 강열 감량(IG) 을 측정할 때 사용한 전기로는

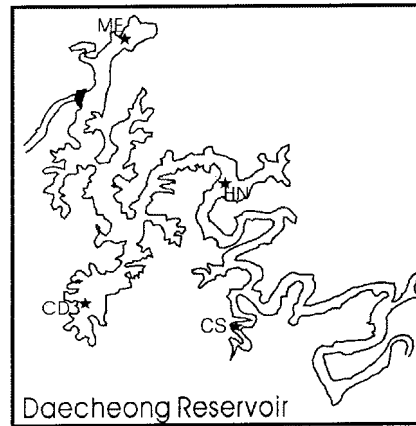


Fig. 1. Sampling sites in Daecheong reservoir.

M4800 전기로(Thermodyne Co., U.S.A.)였고, 퇴적물 중 유기물의 C, H, N 원소분석은 모델 EA-1110(Fison Co., Italy) 원소분석기로 측정하였다.

Org-C와 COD 측정에 사용한 $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, 디페닐아민-4-술폰산 나트륨염 및 몇 가지 산류와 염기류 시약들은 Aldrich, Merck 또는 Tokyo Kasai사에서 1급 내지 특급 시약을 구입하여 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 실험에 사용한 증류수는 수돗물을 1차 증류한 다음 Millipore 초순수 제조 장치를 통과시킨 것이었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 시료채취

시료채취 지점은 다음과 같다. 대청호는 문의면 소재지 취수탑 옆(ME), 대청호 중심부라 할 수 있는 추동리 앞(CD), 1997년까지 가두리 양식장이 많았던 보은군 회남면 소재지 앞(HN)과 상류로부터 호수로 강물이 흘러 들어오는 곳인 추소리 앞(CS)이었다. 금강 하구연담은 수문에서 위 쪽으로 100 m쯤 올라간 지점(K1)과 그로부터 500 m쯤 올라간 호수 중앙의 한점(K2)이었다. 본 연구자들의 전 발표 논문⁸⁾의 시료 채취 지점과 동일하나 전 연구보다 CS 지점 한 곳을 추가하였다(Fig. 1.). 시료는 1997년부터 1999년까지 6월과 10월 년 2회 채취하였다.

한 지점에서 시료를 채취할 때는 50 m 간격으로 4개의 시료를 채취하여 분석한 다음 평균값을 얻어 실험값으로 하였다. 채취한 시료 컬럼은 외부로부터의 공기 유입을 차단하여 빠른 시간 내에 실험하거나 냉동실로 옮겨 보관하고 실험하였다.

2.2.2. IG, Org-C 및 COD의 측정

IG는 다음과 같이 측정하였다. 건조시킨 시료 5.0 g 을 550~600°C에서 2시간 강열하고 강열 전·후의 질량차로부터 감소된 퍼센트를 계산하였다.

Org-C는 다음과 같은 과정으로 측정하였다. 중크롬 산칼륨 표준용액에 의한 산화·환원 적정법으로 결정하였다. 즉, 60°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 시료 1.0 g을 500 mL 콘니칼 플라스크에 넣고, 1.0 N K₂Cr₂O₇ 수용액 100 mL, 그리고 c-H₂SO₄ 20 mL를 서서히 저으면서 가한다. 약 1시간 놓아둔다. 여기에 c-H₃PO₄ 10 mL와 0.1% sodium diphenylamine-4-sulfonate수용액 2방울을 지시약으로 가하고 0.50 N ammonium ferrous sulfate 수용액으로 적정한다. Org-C의 양은 %-농도로 계산하였다.

COD는 다음과 같이 시료를 KMnO₄수용액으로 파괴시키고 남은 KMnO₄를 간접 요오드법 적정으로 측정하는 역적정법을 사용하였다. 60°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 시료 1.0 g을 500 mL 메스플라스크에 넣고 0.10 N KMnO₄수용액 100 mL와 1:1 황산 10 mL를 가하고 끓인다. 식힌 다음 증류수로 표선까지 뽀한다. 그리고 거른다. 거른액 100 mL를 250 mL 콘니칼 플라스크에 취하고 10%(wt/v) KI수용액 10 mL를 가한다. 이 액을 0.10 N Na₂S₂O₃ 수용액으로 적정하였다.

2.2.3. 원소분석을 위한 시료 준비

60°C 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 시료 소량을 주석 캡슐(tin capsule)에 준비하면 시료 자동주입장치에 의하여 기체크로마토그래프 시스템에 주입된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료채취

본 연구의 연구대상으로 한 호소는 중부권 최대의 상수원인 대청호이며 금강하구연택을 비교 연구대상으로 하였다. 대청호는 흘러 들어온 물의 체류시간이 약 116일로 알려져 체류시간이 방류에 의하여 매우 짧은 금강하구연택보다 퇴적물이 더 쌓일 것으로 예측되고 있다. 시료 채취 지점으로 선정한 ME와 CD는 청주와 대전으로 송수되는 수돗물의 취수장이 있는 곳이고, HN은 1997년까지 가두리 양식장이 많았던 지역이다. CS 지역은 대청호로 유입되는 하천 중 가장 오염 부하량이 큰 지점으로 알려져 있다.

코아시료 채취기는 퇴적물이 섞이지 않도록 컬럼으

로 채취할 수 있는 기기이다.⁹⁾ 이것은 깊이 별 퇴적물 중 유기물의 양을 측정함으로써 호소 오염의 과거와 현재(역사성)를 설명하는데 유용하다.

시료를 채취하는 지점에서는 각각 4개의 시료를 채취하였음을 앞의 실험방법에서 설명하였다. 그 4개 시료를 분석한 값을 평균하여 실험값으로 하였음도 앞에 설명하였거니와 연구 특성상 절대값보다 상대적인 경향성을 중요시하여 설명하였다.

3.2 호소 퇴적물 표면층의 유기물 함량

유기물 함량은 IG, Org-C, COD, 그리고 원소분석에 의하여 결정하였다. IG는 측정이 비교적 간편하고 유기물은 고온에서 연소하여 이산화탄소, 수증기, 질소산화물로 되어 날아가므로 그것에 토대를 둔 것이다.

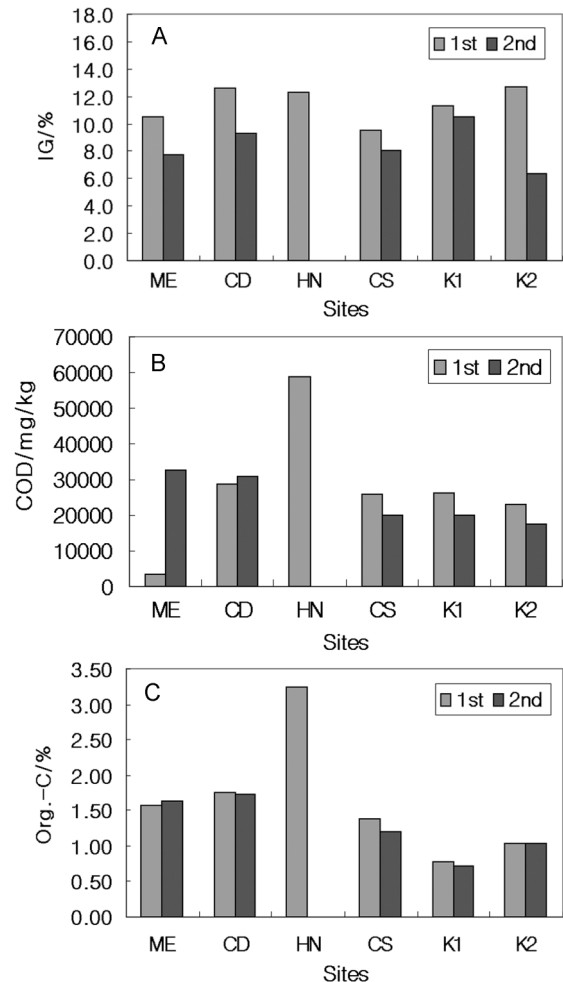


Fig. 2. Concentrations of organics with measuring IG(%) (A), Org-C(%) (B), and COD(mg/kg)(C) from the samples taken at DCR and KRER in 1997.

Org-C는 산성 수용액에서 센 산화제인 중크롬산칼륨에 의하여 탄소가 이산화탄소로 산화된다는 것에 토대를 두고 있다. 탄소 성분을 가진 유기물들이 호소로 유입되면 이들은 식물성 플랑크톤과 물고기의 먹이 등으로 소모된다. 그 외 남는 것들은 호소 밑에 가라앉아 퇴적된다. 퇴적된 것 중 일부는 미생물에 의해 분해 된다.

표층수의 분석에 의한 호수의 오염상태를 설명하는 것은 계절 별, 심도 별 시료채취를 수회 수행해야 가능하다. 그러나 퇴적물의 분석에 의한 오염 상태의 설명은 그 정확도는 낮을지라도 단 1회의 시료 채취에 의하여 가능하고 더구나 오염 상태의 수 년 간의 변화 현상을 설명하는 것이 가능하다는 장점이 있다. Fig. 2.는 1997년 채취한 퇴적물 표면의 IG(A), COD(B), 그리고 Org-C(C) 측정 결과를 나타낸 것이다. 1st와 2nd로 표시한 것은 1997년 6월과 10월에 채취한 시료의 분석 값을 각각 나타낸 것이다. 1997년 가두리 양식장을 폐쇄할 당시에 채취한 시료였으므로 가두리 양식장이 집중되어 있던 보은군 회남면소재지 앞의 시료 채취 지점, HN에서의 Org-C와 COD값이 다른 지점에서 채취한 시료의 2배 정도나 된다. 그러나 IG값은 다른 지점과 비슷한 값으로 나타난 것은 시료를 550~600°C 정도로 강열할 때 Org-C가 파괴되지 않는 것으로 생각되었다. 이것은 Fig. 3(A)에서 IG ↔ Org-C관계의 그래프에서의 상관계수 값(R^2), 이 0.637로서 COD ↔ Org-C의 그래프(Fig. 3(B))에서의 R^2 값 0.901보다 작은 것으로도 알 수 있다.

가두리 양식장에서 물고기들이 빨리 자라나게 하기 위하여 그 곳에 던져 준 먹이와 성장 촉매제 중에서 물고기가 먹지 못하고 침전된 것과 물고기 배설물이 쌓인 것이기 때문에 COD값과 Org-C%값이 큰 것이다. 본 연구자들의 전 연구에서 퇴적물중 인의 함유량도 같은 결과였다. ME, CD, CS, K1, 그리고 K2에서 IG값은 4.0~12.5%, COD값은 20,000~33,000 mg/kg, 그리고 Org-C%값은 0.50~1.8%이나 HN에서는 12.4%, COD값은 62,000 mg/kg, 그리고 Org-C는 3.3%이다.

Fig. 3.은 시료 중 IG, Org-C, COD의 측정값으로부터 그들 사이의 관계를 그래프로 그린 것이다. 이 그래프들로부터 상관계수 값(R^2)을 계산한 결과 IG와 Org-C의 그래프(A)는 0.637, COD와 Org-C의 경우 (B)는 0.901, 그리고 지면 관계상 나타내지는 않았으나 IG와 COD의 경우는 0.554이었다. 이들 값들로부터 COD와 Org-C의 관계가 이들 중 상관성이 가장 높음을 알 수 있다. 두 방법이 모두 IG와는 다르게 종류는 다르나 센 산화제를 사용하여 측정했다는 것이 같기 때문이라

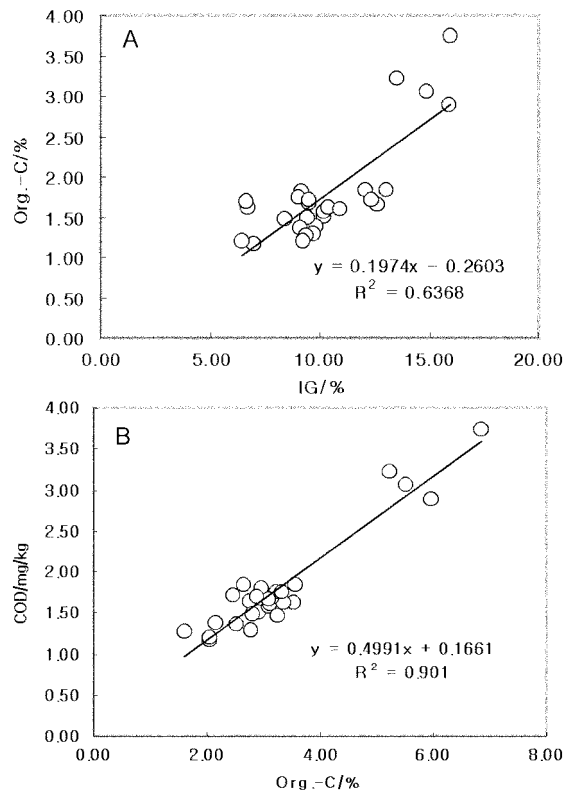


Fig. 3. Plots of IG vs Org-C(A) and Org-C vs COD(B).

고 생각된다. Mackereth¹²⁾와 Digerfeldt¹³⁾의 연구에서도 이러한 결과를 보고한 바 있다.

Table 1.에는 1997년도부터 1999년까지의 퇴적 표면 시료의 IG, Org-C, 그리고 COD 측정 결과를 나타낸 것이다. Table에서 볼 수 있는 바는 1997년과 1998년 시료 중에서 HN에서 채취한 시료가 Org-C와 COD 값이 가장 높다는 것이고 1997년보다는 1998년의 시료는 약간 감소하였으나 1999년에는 다른 지역과 같은 값으로 되었다는 것이다. 이러한 현상은 1997년 가두리 양식장이 폐쇄되면서 1997년에는 그 값이 크게 나타났으나 폐쇄된 다음 다른 채취 지점과 같이 퇴적물이 쌓이면서 1998년에는 시료 중 Org-C와 COD값이 약간 감소된 것이고 1999년에는 가두리 양식장에 주었던 사료와 성장 촉진제가 묻히면서 퇴적물 표면 시료에 포함되지 않기 때문이다. 그러므로 1999년 HN에서 채취한 시료는 다른 지점에서 채취한 시료의 Org-C나 COD값이 유사하다. Org-C, COD와는 다르게 IG값은 1997년과 1998년 표면 시료 모두 HN시료 채취 지점이나 다른 채취 지점 모두 5~13%로 비슷한 것은

Table 1. IGs, CODs, and Org-Cs of the samples taken from 1997 to 1999.

| Sampling Sites | IG/% | | | COD/mg/kg | | | Org.-C/% | | |
|----------------|------|------|------|-----------|--------|--------|----------|------|------|
| | 1997 | 1998 | 1999 | 1997 | 1998 | 1999 | 1997 | 1998 | 1999 |
| ME | 9.5 | 9.1 | 10.4 | 31,000 | 32,100 | 30,900 | 1.70 | 1.60 | 1.30 |
| CD | 11.0 | 10.9 | 10.0 | 28,500 | 29,700 | 39,000 | 1.76 | 1.70 | 1.60 |
| HN | 12.4 | 10.3 | 8.3 | 63,000 | 58,900 | 39,000 | 3.40 | 3.00 | 1.70 |
| CS | 8.6 | 8.8 | 7.9 | 23,000 | 22,800 | 34,000 | 1.40 | 1.30 | 1.60 |
| K1 | 10.9 | - | - | 23,000 | - | - | 0.75 | - | - |
| K2 | 9.5 | - | - | 20,100 | - | - | 1.10 | - | - |

550~600°C로 가열할 때 유기물들이 모두 분해되지 않았기 때문이라 생각된다. Org-C와 COD가 HN지점에서 큰 값으로 나타난 것은 두 측정 방법이 셀 산화제에 의한 적정이라는 동일한 방법을 사용한 것이고 이러한 셀 산화제에 의해서는 어떠한 유기물도 모두 분해되기 때문이다. 이러한 것은 또한 위의 상관계수 값 설명에서도 언급하였다.

3.3. 퇴적물의 깊이별 원소분석

HN과 ME 지점에서의 코어 시료 채취기로 시료를 채취하여 깊이별로 시료를 절단하여 깊이에 따라 C, H 그리고 N의 함량을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 가로축은 표면으로부터 채취 지점까지의 깊이를 나타낸 것이고, 세로 축은 퇴적물 중의 C, H, N 함유량 %를 나타내었다. ME 지점에서 채취한 시료는 원소분석에 의한 C의 함유량만을 나타내어 HN에서의 값과 비교하였다. H와 N의 함량은 C보다 상대적으로 작은 값이기 때문에 생략한 것이다. HN에서의 시료보다 ME의 시료가 상대적으로 C의 함량이 대단히 적고

CD, CS, 및 K1, K2에서 채취한 시료들도 ME에서의 시료와 비슷한 값이었다. 그러므로 그들 값을 그래프에 나타내는 것을 생략하였다. HN에서의 시료를 분석한 결과에서 시료 중 C의 함량은 세 개의 봉우리로 나타났는데 표면으로부터 12 cm에 첫 번째, 22 cm와 29 cm에 두 번째와 세 번째의 봉우리가 나타남을 볼 수 있다. 12 cm에서의 가장 큰 봉우리는 1997년 가두리 양식장이 폐쇄될 당시 이전에 쌓인 물고기 먹이 때문에 나타난 것으로 생각되고, 22와 29 cm의 봉우리는 그 전에 쌓인 물고기의 먹이 때문에 나타나는 것으로 생각된다. 오래된 것들은 미생물에 의하여 분해되어 감소한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 앞에서 시료의 IG, Org-C 그리고 COD를 HN 지점에서 1997년으로부터 1999년까지 년도별로 표면 시료의 Org-C와 COD를 측정하였을 경우(Table 1.) 1997년과 1998년의 값이 대단히 크나 1999년에는 새로 쌓인 퇴적물이므로 다른 지점과 비슷한 값이 된 것과 같다. 또한 본 연구의 전 연구⁸⁾에서 깊이별 인과 망간의 분석한 결과와 같다.

4. 결 론

대청호에서 4지점, 금강하구연택에서 2지점을 선정 1997년으로부터 1999년까지 호소 밑 퇴적물을 코어시료채취기로 채취하여 표면의 IG, Org-C 그리고 COD를 측정하고 1999년 채취한 시료를 깊이별로 C, H, 그리고 N을 측정된 결과 다음과 같은 재미있는 결과를 발견하였다.

1. 1997년과 1998년에 채취한 HN 지점에서의 표면 퇴적물 시료는 그 Org-C와 COD값이 다른 지점 값의 거의 두 배나 되었으나 1997년 가두리 양식장이 폐쇄되어 물고기의 먹이와 성장축매, 배설물들이 덮임으로서 1999년 값은 다른 지점에서의 값과 유사하였다.

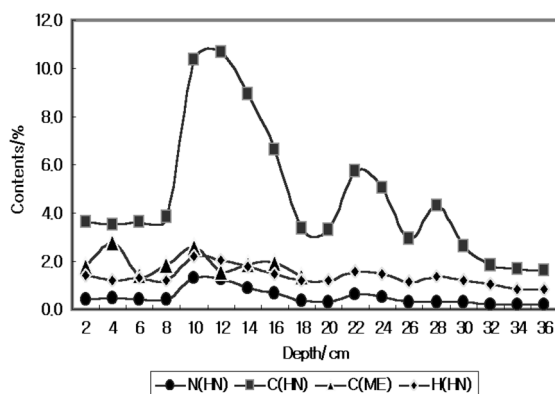


Fig. 4. Plots of C, H, and N percentages vs depth(cm), of the sediment samples from HN and ME taken in 1999.

2. 분석값의 상관관계를 그래프로 그려 비교한 결과 Org-C값과 COD는 측정방법이 같은 산화제를 사용했기 때문에 좋은 상관계수 값($R^2=0.901$)을 얻을 수 있었다.

3. 시료의 깊이별 C, H, N 원소분석 결과에서도 HN 지점 시료의 12 cm 깊이에서 C의 가장 큰 함량(약 10%)를 나타냈고 4 cm까지는 다른 지점에서의 값보다 약간 높은 약 3.5%였다. 4 cm까지는 1997년 가두리 양식장이 폐쇄된 다음 새로 쌓인 퇴적물임이 위의 연도별 Org-C와 COD측정 결과와 같다.

감사의 글

본 연구는 충북대학교 연구활성화 연구보조비와 국립환경연구원 연구지원비로 수행하였습니다. 연구자들은 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) D. J. Roberts, T. Lindell, and H. Kvarnas, "Environmental Factors Governing Regional Lake Water Quality Differences", **1982**, 32, Natl. Swed. Environmental Port Board, S.N.V. P.M. 1621, Uppsala.
- 2) T. Kemp and J. Dell, *J. Fish Res. Board Can. Spectr. Issue*, **1976**, 33, 440-462.
- 3) B. Gjessing, "Physical and chemical characteristics of aquatic humus", **1976**, 8, 120, *Ann Abor Sci., Ann Abor*.
- 4) M. Schnitzer, "Metal-organic matter interactions in soils and waters", Faust S. J, Hunter J. V. ed., *Organic Compounds in Aquatic Environment*, **1971**, 297-315, Marcel Dekker, New York.
- 5) K. Hansen, *J. Sediment Petrol.*, **1959**, 29, 38-46.
- 6) M. Nikaido, *Jpn. J. Limnol.*, **1978**, 39, 15-21.
- 7) C. Lee, Y. Kwon, D. Park, and B. Kim, *J. Korean Environmental Tech.*, **1995**, 17(7), 661-674.
- 8) J. Hwang, W. Chung, and Y. Chung, *J. Korean Soc. for Environmental Analysis*, **2001**, 4(2), 85-91.
- 9) P. G. Sly, *Bottom Sediments Sampling*, (12th Conference on the Great Lakes), **1969**, 883-889, Ann Arbor ed., New York.
- 10) E. J. Mackereth, "Some chemical observations on post-glacial lake sediments", **1966**, 167-213, *Philos Trans R. Soc., London*, 250.
- 11) G. Digerfeldt, *The post-glacial development of Lake Trumen*, **1972**, 1-104., *Folia Limnol. Scand.*, 16.