

한국 연안수에서 총유기탄소 및 화학적 산소요구량 분포 특성

손주원* · 박용철 · 이효진
인하대학교 해양학과

Characteristics of Total Organic Carbon and Chemical Oxygen Demand in the Coastal Waters of Korea

JU WON SON*, YONG CHUL PARK AND HYO JIN LEE
Department of Oceanography, Inha University, Incheon 402-751, Korea

연안수에서 유기 화합물의 정량적인 특성을 파악하기 위하여 인천 연안 지역, 포항의 영일만을 포함한 형산강 지역 그리고 부산 연안 지역에서 시료를 채취하였다. 또한 강화도와 세어도에서 고정관측도 하였다. 연안수의 총유기탄소(TOC)와 염분과의 상관 관계 및 화학적 산소요구량(COD)과 염분과의 상관 관계를 이용하여 추정된 하천에서 연안역으로 유입되는 총유기탄소의 riverine end-member 값은 5.32 mg C/l, 화학적 산소요구량의 riverine end-member 값은 8.87 mg O₂/l로 나타났다. 고온 촉매 산화(HTCO) 방법을 이용하여 측정한 총유기탄소와 화학적 산소요구량을 비교한 결과 화학적 산소요구량은 총유기탄소의 약 47%를 반영하는 것으로 나타났다. 총유기탄소와 화학적 산소요구량에 대한 상관 관계식은 $COD(mg\ O_2/l) = 0.61 \times TOC(mg\ C/l) - 0.03$ ($R^2 = 0.66$)으로 이 관계식을 이용하면 기존에 보고된 화학적 산소요구량으로 총유기탄소를 추정하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

In order to improve our knowledge of the characteristics of organic compounds in coastal waters, water samples were collected from the Incheon coastal region, the Hyungsan River in Youngil Bay and the Busan coastal region. Also, mooring was carried out near the Kanghwa Island and Seo Island. In this study, the relationship between the total organic carbon (TOC) and salinity, chemical oxygen demand (COD) and salinity were evaluated and determined. Riverine end-member of TOC into the Korean coastal area and its COD estimated from these relationships were 5.32 mg C/l and 8.87 mg O₂/l, respectively. The oxidation efficiency of COD to TOC estimated using the high-temperature catalytic oxidation method was about 47%. The linear relationship between TOC and COD was derived as $COD(mg\ O_2/l) = 0.61 \times TOC(mg\ C/l) - 0.03$ ($R^2 = 0.66$). Therefore, it is possible to estimate total organic carbon using this equation from previously reported chemical oxygen demand.

Key words: Total Organic Carbon, Chemical Oxygen Demand, HTCO Method

서 론

해양 환경 내 유기 화합물은 하구역이나 연안에서의 생지화학적 과정 그리고 유기금속 착화합물이나 응집·침전과 같은 화학적 과정을 일으키는 특성을 보일 뿐만 아니라(Cauwet, 1984; Hedges and Keil, 1999), 대양에서 미생물에게 거대한 잠재적 에너지원으로 작용하는 특징을 갖기도 한다(Zweifel, 1999). 하구역이나 연안 지역에서 혼합에 기여하는 정도와 생지화학적 과정의 상대적인 크기에 따라 유기 화합물의 이동 기작은 보존적인(conservative) 것과 비보존적인(non-conservative) 성향으로 구분되며(Miller, 1999), 염분과의 확연한 상관 관계는 물리적인 작용이 유기 화합물의 분포에 영향을 줄 수 있다(Doval et al., 1999). 유기 화합물 중 용존유기탄소(DOC)는 탄소 순환에 있어 중요한 역할을

하는데, 이는 탄소 이동 기작 중 주요한 중간물이고, 해양의 탄소 모델의 핵심적인 요소이다(Packard et al., 2000). 용존유기탄소를 생성하는 과정들로 phytoplankton exudation(Karl et al., 1998), 미생물에 의한 입자유기물의 용해, zooplankton sloppy feeding, 그리고 benthic remineralization 등은 잘 알려진 사실들이며(Burdige et al., 1992; Druffel et al., 1992; Chen and Wangersky, 1993; Hygum et al., 1997), 강물로 유입된 용존유기탄소 중 하구역에서 제거 되는 양은 약 20%(범위 4-60%) 정도로 알려져 있다(Fox, 1991).

해양 연안 환경 내에서 중요한 작용을 하는 유기물에 대해 그 양을 측정하는 보편화된 방법은 알칼리 망간법에 의한 화학적 산소요구량(COD)이 있고(해양수산부, 1998), 용존유기화합물의 고유한 형광 특성을 이용한 형광 측정 방법(fluorescence measurement techniques) 그리고 최근에 부각된 고온 촉매 연소(high-temperature catalytic oxidation) 방법을 이용한 직접적인 탄소량 측정법이 있

*Corresponding author: juhaeshin@empal.com

다(Sugimura and Suzuki, 1988). 화학적 산소요구량은 간접적인 유기물량 지표로서, 크게 크롬 법과 망간 법이 있는데 일반적으로 크롬 법이 망간 법보다 유기물을 산화 시키는 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 하지만 크롬 법은 해수 내 할로겐 염의 간섭효과로 인하여 해수에 대해서는 사용되지 않고, 담수에서만 사용되고 있다. 해수에서는 상대적으로 효율이 낮은 망간 법을 사용하고 있는 실정이다(해양수산부, 1998). 용존유기물 고유의 형광 특성을 이용한 형광 측정 방법은 많은 연구자들이 지금까지 사용하고 있지만(Mopper and Schultz, 1993; Determann *et al.*, 1994; Park *et al.*, 1995; Sierra *et al.*, 1997; Mayer *et al.*, 1999), 이는 유기물 양을 간접적으로 나타내는 지표로 제한되기 때문에 정량적인 접근이 어려운 단점이 있다.

한국 연안수에서 유기물의 정량적인 특성을 연구하기 위하여 인천 연안지역, 포항의 영일만을 포함한 형산강 지역 그리고 부산 연안지역을 선정하였고, 강화대교와 새어도에서 고정 관측을 실시하였다. 고정 관측 지점을 포함한 인천 연안 지역은 조석과 조류의 영향이 큰 기수 해역으로(Chung and Shim, 1969), 한강수의 유입과 경기만을 통한 외해수의 유입으로 생지화학적 환경 특성이 크게 영향을 받으며 수괴 혼합이 활발하게 일어나고 있는 해역이다. 또한 인천시를 통과하는 수월천, 가좌천, 학익천과 같은 인근 지천을 통해 공업단지의 산업 폐수와 생활 하수가 유입되며(정, 1996), 시화호의 배수 갑문의 개폐에 따른 시화 공단내의 오염 폐수 영향을 받는 곳이기도 하다. 포항의 형산강 지역은 영일만으로 유입되는 주요 하천으로 인근 도시로부터 유입되는 생활하수의 오염 물질이 하천에서 정제되는 현상을 보이고 있다(남, 2001). 부산 연안 지역은 저염의 연안수와 쿠로시오 해류의 지류인 고염의 대마 난류가 혼합되는 곳으로, 낙동강을 통해 많은 양의 육상 기원 오염 물질이 유입되나, 비교적 해수 유동이 원활하여 정제 현상은 보이지 않는다.

본 연구에서는 연안 환경 유기물의 특성 중 화학적 산소요구량과 총유기탄소(TOC)의 지역별 분포 특성 및 두 항목 사이의 상관관계를 규명하고, 해수에서 유기물 양을 측정함에 있어 화학적 산소요구량의 효율성과 총유기탄소를 통해 탄소 값으로 대변되는 유기물의 절대 농도를 파악하려 한다.

재료 및 방법

본 연구의 현장 조사는 인천 지역의 경우, 1999년 9월과 12월 그리고 2000년 1월과 4월에 21개소의 정점에서 표층수를 채수하였고, 형산강 지역에선 2000년 3월 염분 구배에 따라 19군데의 정점을 설정하여 표층수를 채수하였다. 부산 연안 지역은 1999년 5월 8개소의 정점에서 채수하였는데, 정점 4와 8은 수심별로 그 외 지역은 표층수를 채수하였다(Fig. 1). 한편 1999년 12월 강화대교에서 09시45분부터 17시15분까지 30분 간격으로, 2000년 2월 새어도에서 09시30분부터 16시30분까지 30분 간격으로 고정 관측을 실시하였다. 채취된 해수 중 화학적 산소요구량과 총유기탄소 분석을 위한 시료는 실험실용 세척제(Ultra-Clean)와 염산(10% HCl)으로 처리한 후 초순수(Milli-Q)로 세척한 125 ml HDPE sample bottle에 넣은 다음 -20°C 이하에서 냉동 보관 후 실험실로 옮겨 분석하였다.

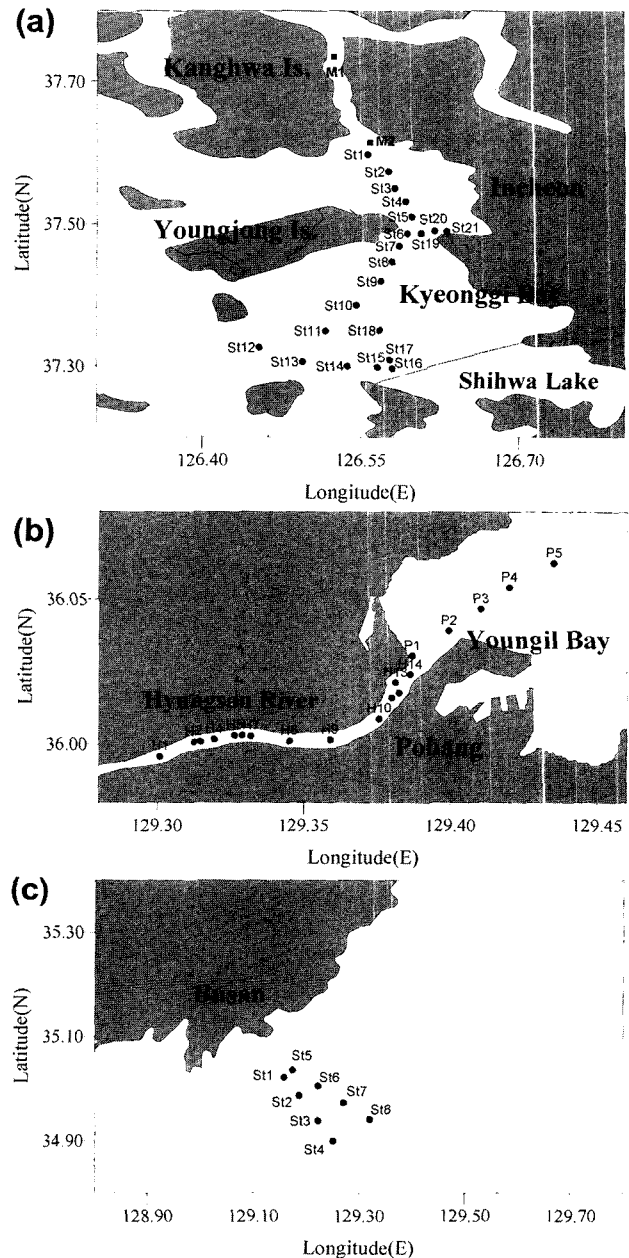


Fig. 1. Map showing sampling stations in the study areas. (a) Incheon coastal, (b) Hyungsan River, (c) Busan coastal.

화학적 산소요구량(COD, Chemical Oxygen Demand)

시료를 알칼리성으로 하여 과망간산칼륨 과잉량을 넣고 수욕(100°C)에서 60분간 가열 반응시킨 후, 요오드화칼륨 및 황산을 넣어 소비되고 남은 과망간산칼륨에 의하여 유리된 요오드의 양으로부터 산소의 양을 측정하였다(해양수산부, 1998).

총유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)

실험실로 옮겨온 시료는 Sugimura와 Suzuki(1988)의 방법에 따라 측정하였다. HTOCO(high-temperature catalytic oxidation)/NDIR(non-dispersive infrared gas analysis)의 방법(Sugimura and Suzuki, 1988)으로 TOC-5000A(Shimadzu)의 auto sampler를 이용하여 측

정하였으며, carrier gas는 초순도 O₂ gas(CO, CO₂, Hydrocarbon 1 ppm 이하)를 사용하였고, Milli-Q 초순수를 UV를 조사하여 산화시킨 후 분석용 배경시료로 사용하였다. 표준시료로서는 potassium hydrogen phthalate를 UV-oxidize 시킨 Milli-Q 초순수에 녹여 400 mg C/l을 만든 뒤 희석하여 사용하였다. 분석은 시료에 2N HCl 처리 후 탈기 시켜 무기탄소를 제거한 뒤 측정하는 NPOC(Non-Purgeable Organic Carbon)의 방법으로 측정하였으며, flow rate는 150 ml/min, sparging flow rate는 120 ml/min, 그리고 sparging time은 5분의 조건으로 분석하였다.

TOC-5000A를 이용하여 총유기탄소를 측정할 때 주의 해야 할 사항으로는 배경시료에 대한 보정이다. 일반적으로 TOC analyzer의 배경시료 보정은 두 부분으로 구성되어 있는데, 첫 번째로는 기기 바탕값(instrument blank)으로 이는 combustion tube 안에 넣는 백금 촉매(Pt on aluminum oxide) 자체의 탄소 값이고, 두 번째로는 초순수로 표준 용액(standard solution)을 만드는 과정에서 자체적으로 갖는 탄소 값을 의미한다(Benner and Strom, 1993). 표준시료 측정시에는 기기 바탕값과 배경시료 바탕값이 모두 측정치에 포함되나, 시료 측정시에는 기기 바탕값만 측정치에 포함되므로 반듯이 이 두 바탕값을 구하여 보정을 해 주어야만 한다. 본 연구에서 측정된 기기 바탕값은 0.242 mg C/l이고, 배경시료 바탕값은 0.311 mg C/l이다. 한편 다른 연구 결과에서의 바탕값과 비교해 보면 Cauwet(1994)은 기기 바탕값으로 0.2 mg C/l을 제시하였고, Guo *et al.*(1995)은 0.12 mg C/l 이상의 바탕값이 HTCO 방법에 있어 일반적인 현상이라고 하였다.

결과 및 토의

총유기탄소 및 화학적 산소요구량의 분포 특성

인천 연안 환경: 인천 연안역에서 1999년 9월 총유기탄소는 1.06~9.20 mg C/l, 화학적 산소요구량은 1.17~28.99 mg O₂/l 범위를 보였고, 12월의 총유기탄소는 1.94~5.92 mg C/l, 화학적 산소요구량은 1.36~2.96 mg O₂/l 범위를 나타냈다. 2000년 1월의 경우, 총유기탄소는 1.68~3.77 mg C/l, 화학적 산소요구량은 1.73~5.89 mg O₂/l 범위를 보였으며, 4월에는 각각 1.32~5.77 mg C/l, 1.71~8.83 mg O₂/l 범위를 나타냈다(Table 1). 유기물의 절대 함량을 지시해 주는 총유기탄소의 수평적인 분포는 전반적으로 외해역(정점 12, 13)으로 갈수록 감소하는 양상을 보였는데(Fig. 2), 이는 연안수에 존재하는 유기탄소가 강을 통한 유입에 크게 영향 받고 있음(Zweifel, 1999)을 지시해 준다. 정점 20과 21에 해당되는 인천 북항은 1999년 9월에 총유기탄소가 9.2 mg C/l로서 매우 높게 측정되었는데(Table 1), 이 지역이 지리적으로 반 폐쇄적이어서 외해수와 혼합이 제한적이고, 직접적으로 한강수의 영향을 받아 다른 정점들에 비해 높은 값을 보인 것으로 사료된다. 이러한 양상으로 미루어 보건대 북항 내 저층수에 상당량의 유기물 축적 현상이 진행중인 것으로 판단된다. 물론 항 근처에 위치한 가좌천을 통한 생활하수의 유입(김, 1994) 또한 이곳에 유기물 축적 현상을 일으키는 한 원인으로 생각된다. 한편, 모든 시기(9월, 12월, 1월 그리고 4월)에 걸쳐 시화호 방조제 일대에서도 총유기탄소가 높게 측정되었는데, 이는 시화호수 방출에 의한 영향으로 사료된다. 송도 LNG terminal 근방에 위치한 정점 18에서도 높은

Table 1. Concentrations of COD and TOC in the study areas.

St	Incheon coastal area											
	September, 1999			December 1999			January, 2000			April, 2000		
	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)
1	20.9	2.59	6.30	17.7	2.77	2.08	29.9	3.41	2.21	22.0	5.39	2.63
2	24.3	2.75	2.18	22.4	2.40	2.86	30.8	2.77	1.85	23.2	3.95	2.39
3	24.8	2.72	2.01	26.0	2.16	2.00	31.5	3.01	1.93	24.1	2.75	2.19
4	25.6	2.35	2.11	27.8	1.81	4.10				25.1	2.91	2.05
5	26.1	2.35	3.63	29.1	1.84	2.73	31.5	2.45	1.83	25.5	2.51	2.01
6	26.2	3.23	3.07	29.3	1.92	2.30	31.4	2.37	1.90	26.9	2.67	2.04
7	26.5	3.36		29.9	1.65	1.94	31.7	2.29	1.96	29.0	2.99	2.02
8	26.8	2.88	2.06	30.0	1.76	1.98	32.3	1.73	1.74	29.3	2.83	1.89
9	27.0	1.92	2.86	30.1	1.76	2.53	32.2	1.89	1.77	29.5	3.15	2.04
10	27.4	1.79	1.06	30.2	1.60	5.59	32.3	1.81	1.80	29.6	2.75	1.58
11	28.5	1.71	2.35	30.6	1.36	2.49	32.2	2.05	1.89	30.1	3.23	2.20
12	27.8	2.03	3.60	30.5	1.44	2.02	32.6	1.81	1.74	30.4	1.71	1.32
13	27.8	1.87		30.4	1.49	2.54	32.3	1.97	1.68	30.1	3.31	1.84
14	24.8	3.15	3.51	30.3	1.60	5.92	32.2	2.21	1.94	30.3	3.39	1.96
15	24.6	2.72	2.33	30.2	1.68	2.09	31.8	2.37	2.02	30.2	2.91	1.93
16	26.8	2.19	1.81	30.1	1.76	1.96	31.7	2.13	1.76	30.2	3.31	2.21
17				30.1	2.00	3.28	31.8	2.53	2.21	29.7	4.27	2.72
18				29.3	1.84	2.64	30.8	4.13	2.87	29.4	4.59	2.96
19	21.9	2.51	3.19	28.6	1.76	5.24	28.2	4.77	3.16	27.8	2.91	1.82
20	20.5	3.47	3.03	27.8	2.96	2.91	27.7	5.89	3.77	27.1	1.95	2.07
21	20.7	28.99	9.20	28.1	2.83	3.80	29.2	5.41	3.70	22.7	8.83	5.77

Table 1. Continued.

Kanghwa Is.				Seo Is.				Hyungsan River				Busan coastal area				
December, 1999				February, 2000				March, 2000				May, 1999				
Time	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	Time	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	St.	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)	St.	Depth (m)	Sal. (psu)	COD (mg/l)	TOC (mg/l)
9:45	15.3	8.64	3.92	9:30	18.7	3.28	3.37	H1	0.2	9.60	6.07	1	0	34.2	1.58	1.51
10:15	12.7	8.40	3.81	10:00	18.4	2.96	3.31	H2	3.9	9.28	6.05	2	0	34.3	1.10	1.61
10:45	11.0	7.36	3.64	10:30	18.5	2.40	3.01	H3	7.7	5.76	3.39	3	0	34.4	1.18	1.60
11:15	9.6	8.56	3.82	11:00	19.8	2.08	3.28	H4	9.0	5.60	5.02					
11:45	8.4	7.92	4.45	11:30	19.3	1.52	2.92	H5	12.7	4.80	5.17	4	0	34.5	1.24	1.54
12:15	7.4	6.64	3.98	12:00	20.2	1.68	4.13	H6	15.5	5.33	4.88		10	34.6	1.53	1.57
12:45	7.3	5.44	3.47	12:30	22.8	2.40	3.78	H7	17.6	5.12	3.62		20	34.5	1.13	1.50
13:15	9.1	7.52	3.76	13:00	25.5	2.48	3.62	H8	20.3	8.88	6.11		30	34.5	1.08	1.69
13:45	11.6	7.44	4.08	13:30	28.1	2.88	3.30	H8	23.4	5.20	3.96		50	34.5	1.10	1.42
14:15	16.7	7.92	3.50	14:00	29.4	3.12	3.12	H9	21.4	33.12	12.64		75	34.4	0.78	1.27
14:45	17.9	8.32	3.94	14:30	29.8	3.20	2.91	H10	28.6	4.80	2.76		105	34.3	1.10	1.44
15:15	16.6	6.56	3.67	15:00	30.3	2.96	2.62	H11	29.5	3.44	3.44					
15:45	16.1	5.52	3.73	15:30	30.3	2.48	2.42	H12	28.8	5.04	3.03	5	0	33.6	1.58	1.85
16:15	16.3	5.36	3.48	16:00	30.3	2.80	2.45	H13	30.4	3.04	2.28	6	0	33.8	1.10	1.64
16:45	16.5	4.40	3.33	16:30	29.9	2.88	2.33	H14	29.5	2.72	2.62	7	0	33.5	0.94	1.35
17:15	16.1	3.92	2.81													
								P1	30.4	2.32	2.89	8	0	34.1	1.02	1.56
								P2	32.6	1.84	1.88		10	34.6	1.18	1.43
								P3	33.0	1.76	1.74		20	34.6	1.45	1.68
								P4	33.6	1.52	1.60		30	34.3	1.10	1.51
								P5	33.8	0.96	1.88		50	34.5	0.94	1.55
													75	34.4	0.62	1.48
													120	34.3	0.94	1.40

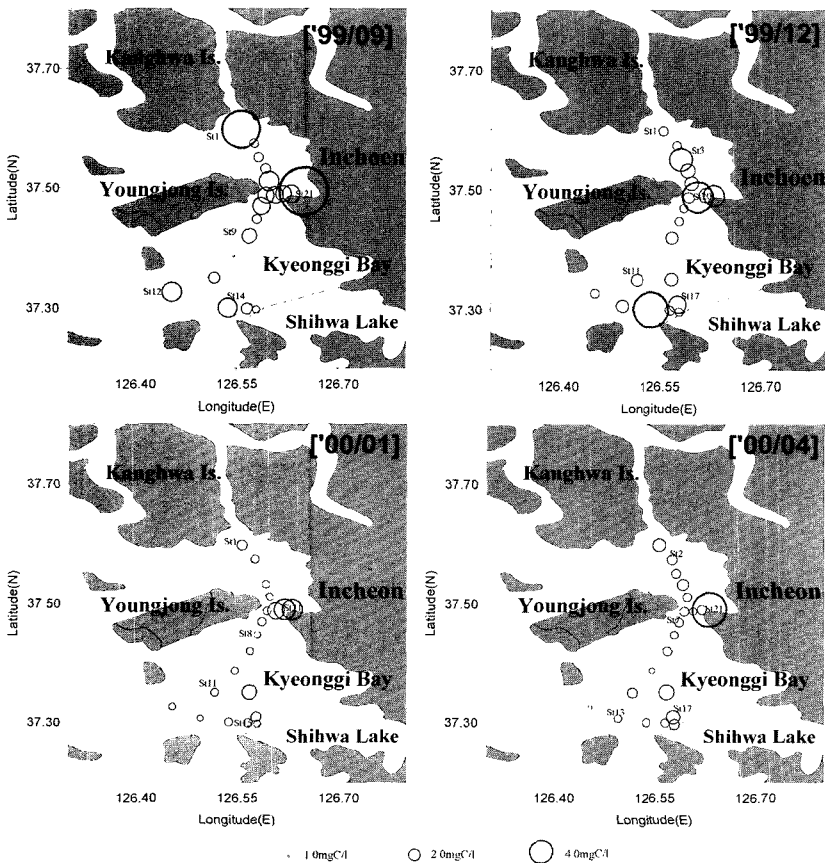


Fig. 2. Horizontal distributions of TOC (mg C/l) in the Incheon coastal area.

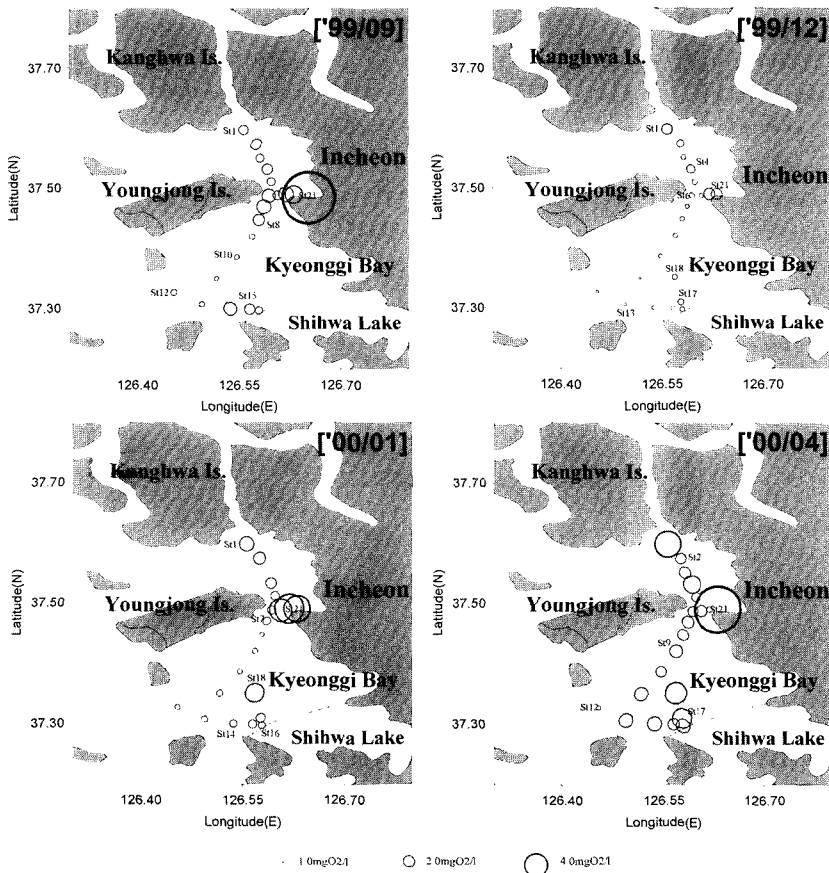


Fig. 3. Horizontal distributions of COD (mg O₂/l) in the Incheon coastal area.

총유기탄소 값이 측정돼 LNG terminal로부터 추가적인 유기물 유입이 있는 것으로 판단된다. 유기물 함량의 간접 지표인 화학적 산소요구량의 분포 또한 총유기탄소의 분포와 유사한 경향을 보였다(Fig. 3).

인천 연안수에서 염분 값에 대한 화학적 산소요구량과 총유기탄소의 분포를 살펴보면, 계절적으로 다소 차이를 보였지만, 전반적으로 염분이 증가할수록 감소하는 양상을 나타냈다(Fig. 4). 1999년 9월은 R² 값이 화학적 산소요구량과 총유기탄소에서 각각 0.31과 0.26으로 다소 낮은 값을 보였는데, 이는 가을철에도 여전히 일차 생산이 일어나므로 그 영향 때문에 낮은 값을 보인 것으로 해석된다. 이러한 특성은 2000년 4월에 더욱 뚜렷하게 나타났다(Fig. 4). 4월 염분에 대한 화학적 산소요구량과 총유기탄소 사이의 R² 값은 각각 0.07과 0.11로 9월에 비해 더 낮았는데, 4월은 일차 생산이 왕성한 시기로서 이러한 특성이 반영되어 낮은 R² 값을 갖는 것으로 생각되며, 특히 염분 값이 높은 지역에서 높은 화학적 산소요구량과 총유기탄소 값을 보여 일차 생산에 의한 유기물 증가(Karl et al., 1998) 영향을 잘 나타내 준다. 한편 1999년 12월 염분에 대한 화학적 산소요구량은 R² 값이 0.83로서 염분이 증가할수록 감소하는 전형적인 양상을 보이고 있는 반면, 총유기탄소는 R² 값이 0.02로 상반된 결과를 보였다. 이 시기 총유기탄소의 수평적인 분포를 살펴 보면(Fig. 2), 시화호 방조제 주변에서 매우 높은 값을 나타냈다. 따라서 12월에 총유기탄소와 염분과의 상관관계가 낮은 것은 이러한 외부 유기물 유입에 의한 것으로 판단

되며, 화학적 산소요구량은 이러한 외부 유기물 유입을 제대로 지시해 주지 못하는 한계성을 드러낸다고 볼 수 있다. 2000년 1월 화학적 산소요구량 및 총유기탄소는 염분 증가에 따라 보편적으로 감소하는 양상을 잘 보였다.

고정 관측 지점: 강화 대교 지점에서 총유기탄소는 2.81~4.45 mg C/l 범위를 화학적 산소요구량은 3.92~8.64 mg O₂/l 범위를 보였고, 세어도 지점에서는 총유기탄소의 경우 2.33~4.13 mg C/l, 화학적 산소요구량은 1.52~3.28 mg O₂/l 범위를 나타냈다(Table 1). 한강수의 영향이 큰 강화 대교 지점에서의 총유기탄소 및 화학적 산소요구량은 세어도 지점보다 높게 나타나며, 염분이 증가할수록 전반적으로 감소하는 경향을 보였다.

염분과의 상관 관계를 살펴보면, 강화 대교 지점에서 화학적 산소요구량은 R²=0.05, 총유기탄소는 R²=0.17로 상당히 낮은 상관 계수 값을 보였고, 세어도 지점에서의 결과 또한 0.22와 0.35로 강화대교에 비해 다소 높아졌으나 여전히 낮은 값을 나타냈다(Fig. 6). 이 지역은 한강수의 유입을 제외하면 특별한 외부적인 유기물 유입이 없는 곳으로, 결국 낮은 상관 계수 값을 갖는 것은 지역적인 특성으로 판단되는데, 강화 대교와 세어도 지역의 물리적 환경은 유속이 빠른 지역으로 수괴 혼합이 활발하게 일어나고 또한 저층으로부터 화학 종의 용출이 일어나는 특성이 있다. 특이한 점은 화학적 산소요구량보다 총유기탄소의 분포가 보다 안정적이라는 것이다. 화학적 산소요구량은 유기물 산화 뿐만 아니라 암모니아나 황화수소 같이 환원된 형태의 무기물을 산화 시키는데 산소가

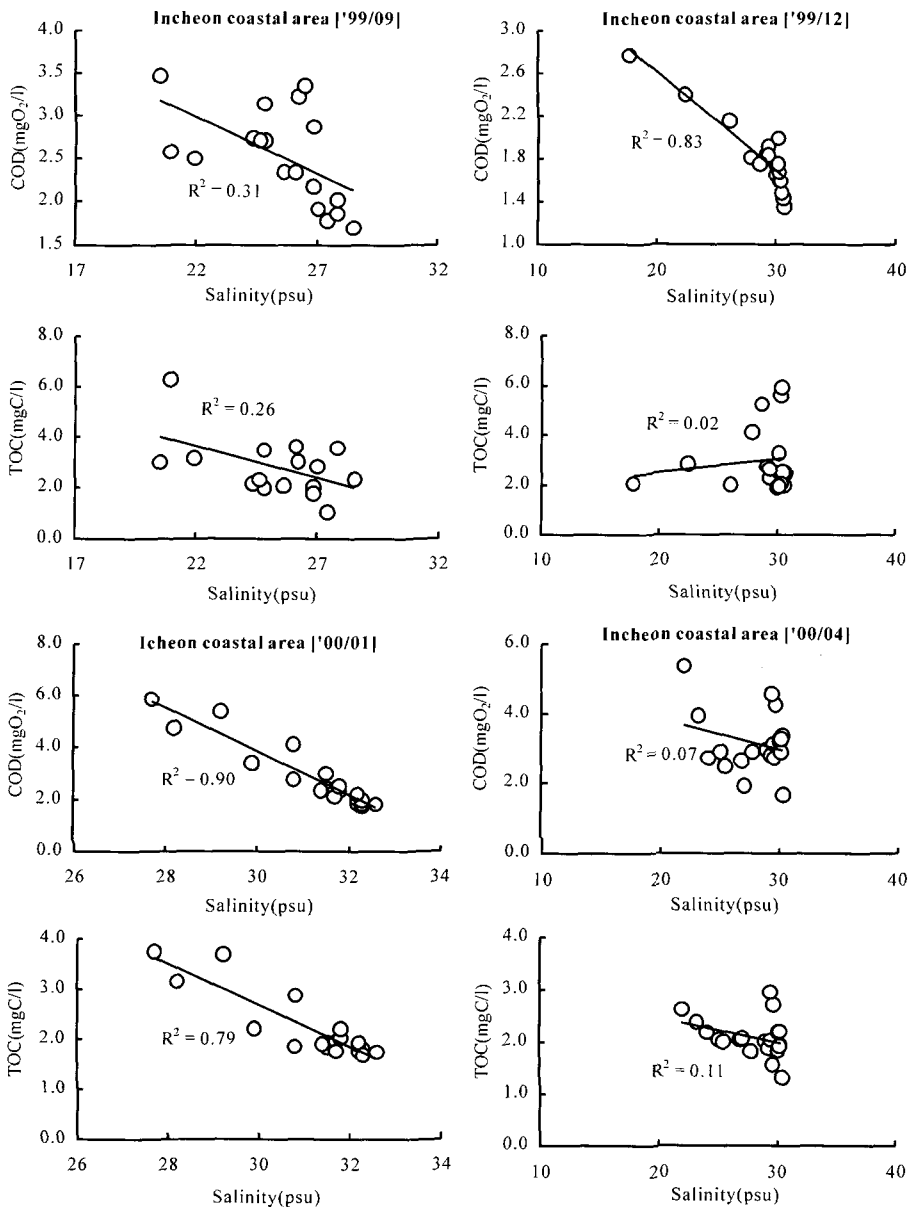


Fig. 4. Linear regressions of salinity (psu) vs. COD (mg O₂/l) and TOC (mg C/l) in the Incheon coastal area.

소비(Baker *et al.*, 1999)되는 것으로 알려져 있다. 따라서 Fig. 6에 나타난 바와 같이 강화도 및 세어도 고정 관측 지점에서 화학적 산소요구량이 크게 분산된 형태를 보이는 것은 이러한 영향 때문으로 판단되고, 또한 유기물량을 나타내는데 그 한계성을 드러낸다고 볼 수 있다. 그러나 유기물의 절대 함량을 나타내는 총유기탄소는 보다 좋은 상관 관계를 보이며, 강화 대교 지점과 세어도 지점 사이에 시간적인 차이(1999년 12월과 2000년 2월)가 있음에도 불구하고 연속성을 보이는 것으로 나타났다(Fig. 6).

형산강 지역 및 부산 연안 환경: 형산강 지역에서 총유기탄소는 1.60~12.64 mg C/l 범위를 보였다. 부산 연안역에서는 각각 1.27~1.85 mg C/l와 0.62~1.58 mg O₂/l 범위를 나타냈는데(Table 1), 대마난류의 영향을 받는 부산 연안역에서 총유기탄소 값을 통해 간접적으로 대마난류의 유기탄소 값을 추정 할 수 있었다(약 1.5 mg

C/l; 정점 4와 8의 평균값). 이 값은 입자유기탄소(POC)를 감안하면, 전형적인 해양 표층에서의 용존유기탄소(DOC) 값 0.84~0.96 mg C/l(Guo *et al.*, 1995)와 비교할 만 하다. 형산강에서 총유기탄소 및 화학적 산소요구량의 수평적인 분포를 살펴보면(Fig. 5), 육상 지역에서 높고 해양으로 갈수록 점진적으로 감소하는 전형적인 양상을 보였다. 조사기간 중 적조현상이 뚜렷이 관측되었던 정점 H9에서 총유기탄소는 12.63 mg C/l, 화학적 산소요구량은 33.12 mg O₂/l로 매우 높은 값이 측정되었는데, 수중보가 있는 이 지점을 지나 서부터 급격히 감소하는 양상을 보여 수중보에 의해 해수 순환이 제한되고 있는 것으로 해석된다.

형산강 지역 및 부산 연안에서의 염분 값에 따른 화학적 산소요구량과 총유기탄소와의 상관 관계를 살펴보면, 두 지역 모두 염분 값이 증가할수록 감소하는 경향을 보였는데, 형산강 지역이 부산 연안에 비해 감소하는 경향이 보다 뚜렷하였다(Fig. 5). 부산

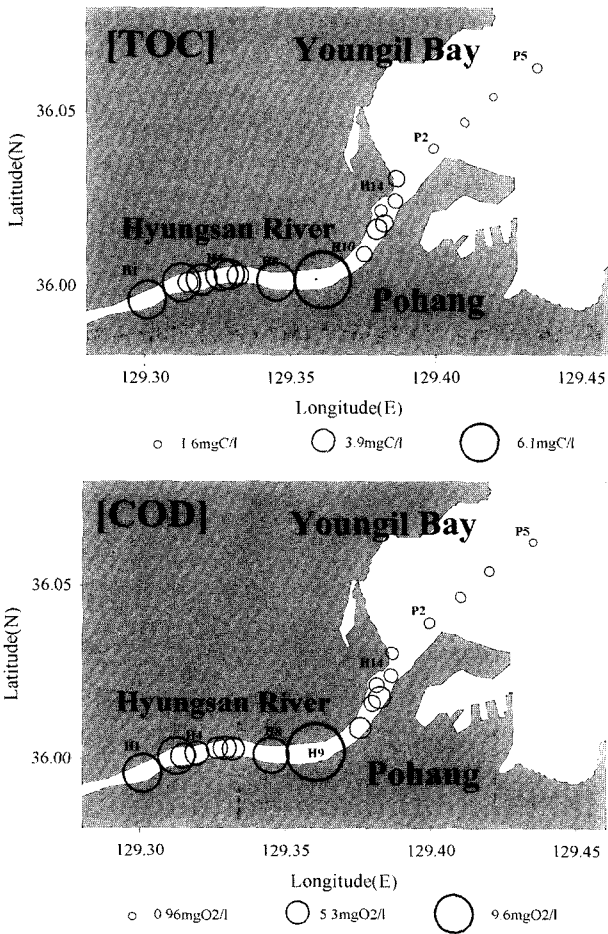


Fig. 5. Horizontal distributions of TOC (mg C/l) and COD (mg O₂/l) in the Hyungsan River.

연안 지역에서 R² 값이 화학적 산소요구량의 경우 0.001, 총유기탄소의 경우 0.03으로 매우 낮은 상관 계수 값을 보였는데, 이것은 고염 해역(>34.5 psu)인 정점 4와 8의 수심에 따른 유기물 함량이 20 m 부근의 클로로필 최대(SCM) 수심에서 높게 나타나는 것을 고려할 때 일차 생산자의 체외 분비(extracellular release)에 따른 유기물 증가(Biersmith and Benner, 1998; Karl *et al.*, 1998; Aota and Nakajima, 2001)로 인하여 낮은 상관 관계를 갖는 것으로 사료된다. 이러한 부분을 제외하면 총유기탄소와 염분과의 관계가 좁은 염분 범위지만 감소하는 경향을 볼 수 있다.

총유기탄소와 화학적 산소요구량의 상관 관계

모든 조사지역의 염분 값에 대한 총유기탄소와 화학적 산소요구량과의 상관 관계는 대체로 보존적 특성을 보였는데(Fig. 7) 관계식은 다음과 같다.

$$\text{TOC}(\text{mmol C/l}) = -0.0086 \times \text{Salinity}(\text{psu}) + 0.44, R^2 = 0.66 \quad (1)$$

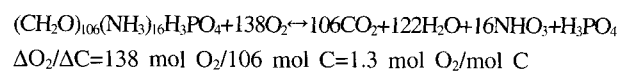
$$\text{COD}(\text{mmol O}_2/\text{l}) = -0.0068 \times \text{Salinity}(\text{psu}) + 0.28, R^2 = 0.62 \quad (2)$$

위의 관계식에서 일반적으로 한국 연안역으로 유입되는 하천에

서의 총유기탄소와 화학적 산소요구량의 riverine end-member 농도 값을 추정해 볼 수 있는데, 총유기탄소는 5.28 mg C/l, 화학적 산소요구량은 8.96 mg O₂/l의 농도 값을 얻을 수 있다. 총유기탄소와 염분과의 관계에서 얻은 식 (1)은 Bates and Hansell(1999)이 Chesapeake Bay에서 얻은 관계식 $\text{TOC} = -0.011 \times \text{Salinity} + 0.47$ 과 매우 유사하고 end-member 농도(5.63 mg C/l) 또한 본 연구에서 얻은 riverine end-member 농도 5.28 mg C/l와 매우 유사한 것으로 나타났다.

염분에 따른 총유기탄소와 화학적 산소요구량과의 상관 계수 값을 살펴보면 각각 0.66과 0.62로 수치상으로 별 차이를 보이지는 않으나, 화학적 산소요구량에 있어서는 염분 30 psu 이상에 자료가 편중되어 있기 때문에 해석된다(Fig. 7). 실질적으로는 분산정도가 화학적 산소요구량이 총유기탄소에 비하여 더욱 크게 나타나는 양상을 볼 수 있다. 이러한 분산된 양상을 보이는 것은 앞서 언급했듯이 화학적 산소요구량이 유기물 뿐만 아니라 다른 환원된 무기성분(예, 황화수소나 암모니아 등)을 산화하는 데에도 산소가 소비되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 오염해역과 같이 산화과정이 덜 진행된 시료의 경우 비록 경향은 유사할지 모르나 현재 환경을 평가하는데 사용되는 화학적 산소요구량으로 유기물의 양을 간접적으로 나타내고자 하는 해석은 다소 무리가 있을 수 있다.

한편 화학적 산소요구량이 총유기탄소 함량을 얼마나 대변하는지 또한 총유기탄소와는 어떠한 상관 관계를 갖는지 알아보기 위하여 모든 조사 해역에서 측정된 총유기탄소 값과 화학적 산소요구량 사이의 상관 관계식을 유도하였다(Fig. 8). 자연 수괴에 존재하는 유기물의 조성이 Redfield ratio에 따르는 것으로 가정했을 때(Redfield *et al.*, 1963; Broecker and Peng, 1982; Baker *et al.*, 1999), 총유기탄소에 대한 유기물의 이론적 산소요구량(TOD, Theoretical Oxygen Demand)의 상관 관계식은 다음의 Redfield ratio의 유기물 산화·환원 반응식으로부터 구하였다.



반응식에서 보면 알 수 있듯이, 1 mol의 탄소를 포함한 유기물을 산화 시키는데 필요한 산소는 1.3 mol이다. 측정 자료로부터 얻은 총유기탄소와 화학적 산소요구량 사이의 관계식은 다음과 같다.

$$\text{COD}(\text{mmol O}_2/\text{l}) = 0.61 \times \text{TOC}(\text{mmol C/l}) - 0.03, R^2 = 0.66 \quad (3)$$

여기서 이론적인 상관 관계식과 측정 자료에서 얻은 상관 관계식의 기울기 값을 통해 화학적 산소요구량의 평균적인 유기물 산화 효율을 계산할 수가 있는데, 약 46.9%(0.61/1.3)의 효율을 보여 앞서 제시한 화학적 산소요구량 측정방법의 한계성을 명확하게 보여주고 있다. 이는 화학적 산소요구량 측정방법에 쓰이는 강산화제가 여전히 상당부분의 자연 유기물 중 유기-금속 배위결합물이나 resonance energy에 의하여 안정화된 방향족 유독 화합물과 같은 유기물 부분을 산화하는데 한계가 있기 때문이다(Price *et al.*, 1974). 상관 관계식에서 작게나마 나타나는 절편 값 -0.03은 강산화제가 유기물 이외에 환원된 무기물을 산화 시키는 데 소비된 결과로 해석된다.

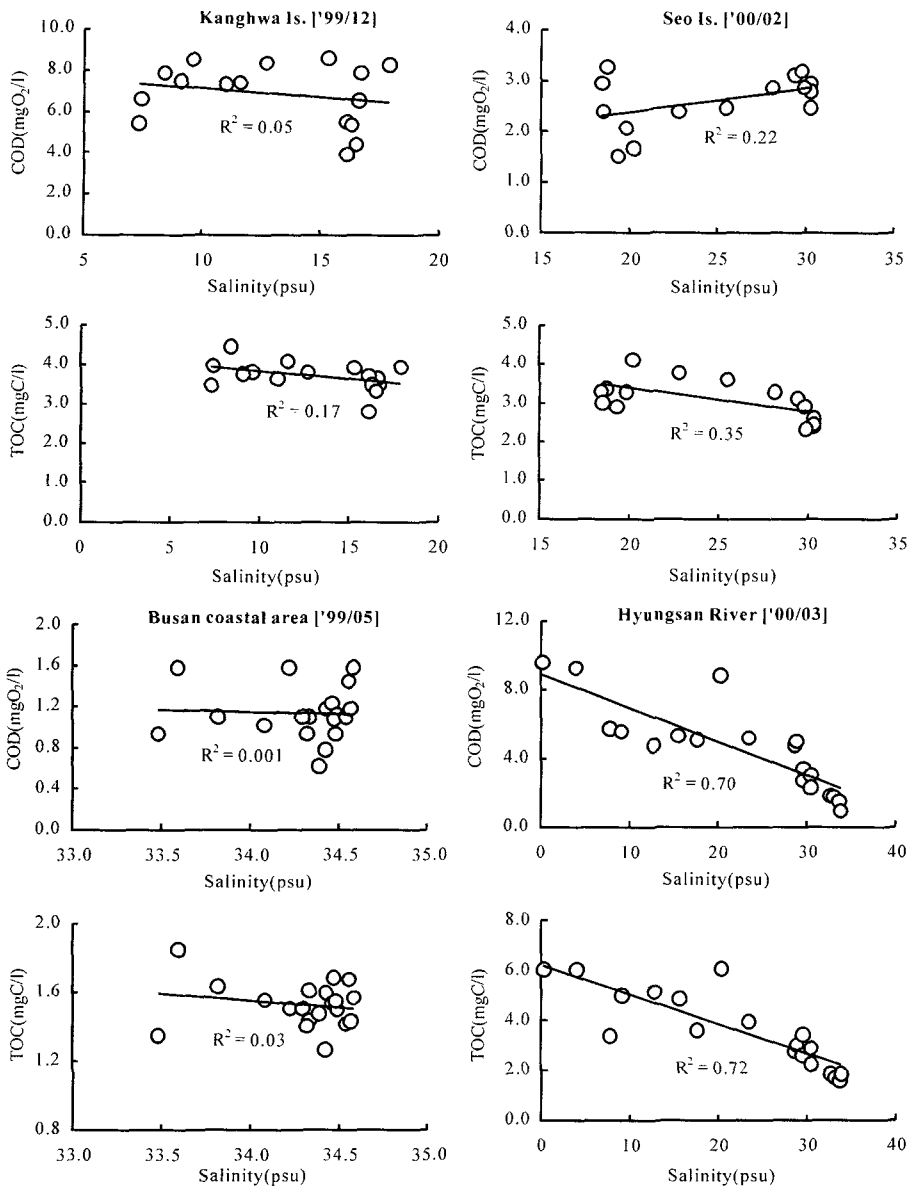


Fig. 6. Linear regressions of salinity (psu) vs. COD (mg O₂/l) and TOC (mg C/l) in the mooring stations, Busan coastal area and Hyungsan River.

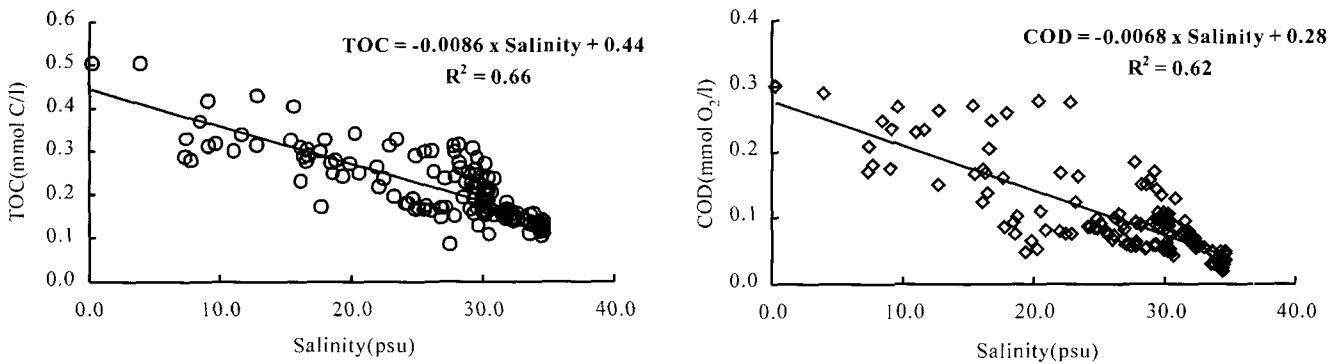


Fig. 7. Linear regressions of salinity (psu) vs. COD (mmol O₂/l) and TOC (mmol C/l) in the study areas (Inchon coastal area, Kanghwa Is., Seo Is., Hyungsan River and Busan coastal area).

결론적으로 이러한 관계로부터 지금까지 기존의 방법으로 측정하여 보고된 화학적 산소요구량은 실제적으로 존재하는 총유기탄

소 함량에 대해 대략적으로 47% 정도만을 대변해 주고 있음을 알 수 있다. 따라서 화학적 산소요구량 자료를 이용하여 탄소수지 수

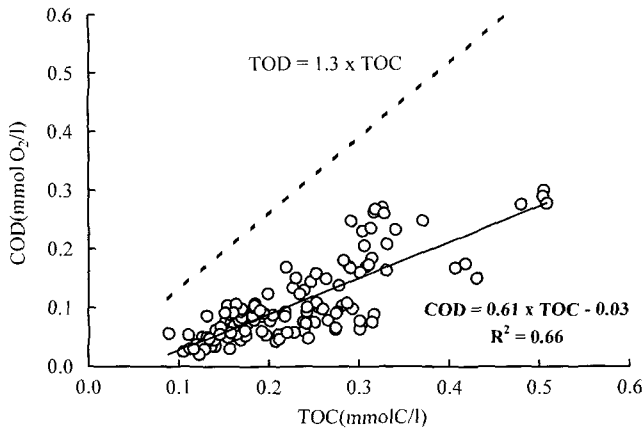


Fig. 8. Relationship between TOC (mmol C/l) vs. COD (mmol O₂/l) in the coastal waters of Korea. Dashed line denotes relationship between TOC and theoretical oxygen demand (TOD).

질모형을 구축하기 위해서는 화학적 산소요구량을 유기탄소 값으로 전환하여야 하기 때문에, 기존의 측정된 화학적 산소요구량으로 탄소 값을 구하고자 할 때는 관계식 (3)이 중요한 기여를 할 것으로 사료된다. 아울러 차후 직접적인 유기탄소의 측정이 불가할 경우에 화학적 산소요구량을 이용하여 실질적인 유기물 함량을 구하기 위해서는 기존의 화학적 산소요구량 측정방법의 낮은 산화효율을 고려하여야 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2000년 “연안저서환경 평가기술” G-7 과제 및 과학기술부 한국과학재단 지정 인하대학교 서해연안환경연구센터(RRC)의 지원에 의한 것입니다. 본 논문의 세밀한 심사와 의견을 주신 두 분의 심사위원께 감사 드립니다.

참고문헌

김성준, 1994. 인천연안 기수해역의 영양염과 미량금속의 생지화학적 동태에 관한 연구. 석사학위논문, 인하대학교, 인천, 4-6 pp.
 남선미, 2001. 영일-온산만 기수역에서의 용존 유, 무기물 및 다환 방향족 탄화수소의 분포 특성. 석사학위논문, 인하대학교, 인천, 3 pp.
 정경호, 1996. 한국 연안 해역의 해양 기저생산력 결정 요인에 관한 연구. 박사학위논문, 인하대학교, 인천, 5 pp.
 해양수산부, 1998. 해양환경공정시험방법, 33-34 pp.
 Aota, Y. and H. Nakajima, 2001. Mutualistic relationships between phytoplankton and bacteria caused by carbon excretion from phytoplankton. *Ecol. Res.*, **16**: 289-299.
 Baker, J.R., M.W. Milke and J.R. Mihelcic, 1999. Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals. *War. Res.*, **33**(2): 327-334.
 Bates, N.R. and D.A. Hansell, 1999. A high resolution study of surface layer hydrographic and biogeochemical properties between Chesapeake Bay and Bermuda. *Mar. Chem.*, **67**: 1-16.

Benner, R. and M. Strom, 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. *Mar. Chem.*, **41**: 153-160.
 Biersmith, A. and R. Benner, 1998. Carbohydrates in phytoplankton and freshly produced dissolved organic matter. *Mar. Chem.*, **63**: 131-144.
 Broecker, W.S. and T.H. Peng, 1982. Tracers in the sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York, 134 pp.
 Burdige, D.J., M.J. Alperin, J. Homsteas and C.S. Martins, 1992. The role of benthic fluxes of dissolved organic carbon in oceanic and sedimentary carbon cycling. *Geophysical Res. Letters*, **19**: 1851-1854.
 Cauwet, G., 1984. Automatic determination of dissolved organic carbon in seawater in the sub-ppm range. *Mar. Chem.*, **14**: 297-306.
 Cauwet, G., 1994. HTOCO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation. *Mar. Chem.*, **47**: 55-64.
 Chen, W. and P.J. Wangersky, 1993. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of marine dissolved organic carbon and its comparison with the UV photo-oxidation method. *Mar. Chem.*, **42**: 95-106.
 Chung, Y.H. and J.H. Shim, 1969. A study on the brackish water type of the Han River estuary. *Kor. J. Botany.*, **12**(B): 35-42.
 Determann, S., R. Reuter, P. Wagner and R. Willkomm, 1994. Fluorescent matter in the eastern Atlantic Ocean. Part I: method of measurement and near-surface distribution. *Deep Sea Res. I*, **41**(4): 659-675.
 Doval, M.D., F.F. Perez and E. Berdalet, 1999. Dissolved and particulate organic carbon and nitrogen in the Northwestern Mediterranean. *Deep Sea Res. I*, **46**: 511-527.
 Druffel, E.R.M., P.M. Williams, J.E. Bauer and J.R. Ertel, 1992. Cycling of dissolved and particulate organic matter in the open ocean. *J. of Geophysical Res.*, **97**: 15639-15659.
 Fox, L.E., 1991. The transport and composition of humic substances in estuaries. In: Organic Substances and Sediments in Water, Vol. I, edited by Baker, R.A., Humics and Soils, Lewis Publishing, Chelsea, MI, pp. 129-162.
 Guo, L., P.H. Santschi and K.W. Warnken, 1995. Dynamics of dissolved organic carbon (DOC) in oceanic environments. *Limnol. Oceanogr.*, **40**(8): 1392-1403.
 Hedges, J.I. and R.G. Keil, 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences. *Mar. Chem.*, **65**: 55-65.
 Hygum, B.H., J.W. Petersen and M. Sondergaard, 1997. Dissolved organic carbon released by zooplankton grazing activity-a high quality substrate pool for bacteria. *J. of Plankton Res.*, **19**: 97-111.
 Karl, D.M., D.V. Hebel, K. Bjorkman and R.M. Letelier, 1998. The role of dissolved organic matter release in the productivity of the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnol. Oceanogr.*, **43**: 1270-1286.
 Mayer, L.M., L.L. Schick and T.C. Loder III, 1999. Dissolved protein fluorescence in two Maine estuaries. *Mar. Chem.*, **64**: 171-179.
 Miller, A.E.J., 1999. Seasonal investigations of dissolved organic

- carbon dynamics in the Tamar Estuary, U.K. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **49**: 891–908.
- Mopper, K. and C.A. Schultz, 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Mar. Chem.*, **41**: 229–238.
- Packard, T., W. Chen, D. Blasco, C. Savenkoff, A.F. Vezina, R. Tian, L. St-Amand, S.O. Roy, C. Lovejoy, B. Klein, J. C. Therriault, L. Legendre and R.G. Ingram, 2000. Dissolved organic carbon in the Gulf of St. Lawrence. *Deep Sea Res. II*, **47**: 435–459.
- Park, Y.C., S.K. Son, K.H. Chung and K.H. Kim, 1995. Characteristics of fluorescent organic matter and amino acids composition in the East Sea. *J. of Oceanol. Soc. Korea*, **30**(4): 341–354.
- Price, K.S., G.T. Waggy and R. Conway, 1974. Brine shrimp bioassay and seawater BOD of petrochemicals. *J. Water. Poll. Control. Fed.*, **46**: 63–77.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum and F.A. Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: *The sea*, Vol. 2, edited by Hill, M.N., Wiley-Interscience, New York, pp. 26–76.
- Sierra, M.M.S., O.F.X. Donard and M. Lamotte, 1997. Spectral identification and behaviour of dissolved organic fluorescent material during estuarine mixing processes. *Mar. Chem.*, **58**: 51–58.
- Sugimura, Y. and Y. Suzuki, 1988. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Mar. Chem.*, **24**: 105–131.
- Zweifel, U.L., 1999. Factors controlling accumulation of labile dissolved organic carbon in the Gulf of Riga. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **48**: 357–370.

2003년 5월 26일 원고접수

2003년 8월 21일 수정본 채택

담당편집위원: 이동섭