

Original Article

해양환경에서 유기물 오염 관리 지표로서 총유기탄소(TOC)의 적용 가능성 연구

우준식¹ · 김태하² · 박미옥³ · 김혜미⁴ · 이용우⁵ · 김성길⁶ · 이효진^{7,†}

¹주지오시스템리서치 환경화학부 선임

²주지오시스템리서치 환경화학부 책임

³해양환경공단 해양수질처 과장

⁴해양환경공단 해양수질처 주임

⁵해양환경공단 해양수질처 차장

⁶해양환경공단 해양수질처 처장

⁷주지오시스템리서치 수석

Applicability of Total Organic Carbon (TOC) as a Organic Pollutant Management Indicator in Marine Environments

Junsik Woo¹, Taeha Kim², Mi-Ok Park³, Hyemi Kim⁴, Yong-Woo Lee⁵,
Seong-Gil Kim⁶, and Hyojin Lee^{7,†}

¹Senior Engineer, Department of Environmental Chemistry,
Geosystem Research Corporation, Gyeonggi 15807, Korea

²Principal Engineer, Department of Environmental Chemistry,
Geosystem Research Corporation, Gyeonggi 15807, Korea

³Senior Researcher, Marine Environment Monitoring Dept.,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

⁴Assistant Researcher, Marine Environment Monitoring Dept.,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

⁵Senior Researcher, Marine Environment Monitoring Dept.,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

⁶Team Manager, Marine Environment Monitoring Dept.,
Korea Marine Environment Management Corporation, Busan 49111, Korea

⁷Executive Director, Geosystem Research Corporation, Gyeonggi 15807, Korea

요 약

최근 국내 육상환경에서 유기물 오염 관리 지표를 COD(Chemical oxygen demand)에서 TOC(Total organic carbon)로 전환함에 따라 해양환경에서도 유기물 관리 지표 변경에 대한 필요성이 대두되고 있다. 해양환경에서 유기물 오염 관리 지표로 TOC의 적용 가능성을 파악하기 위해 현재 해양환경에서 사용되고 있는 유기물 관리 지표인 COD와 비교 평가가 필요하다. 본 연구에서는 해양에서 유기물의 산화 효율을 파악하기 위해 2013년부터 2020년까지 해양환경측정망의 TOC와 COD 자료를 이용하여 시공간적인 변화를 파악하였으며, TOC에 대한 COD의 관계식을 이용하여 COD의 산화 효율을 제시하였다. 표준화된 자료를 이용한 TOC에 대한 COD의 산화 효율은 4~23%로 나타나 해양환경공정시험기준에서 제시된 COD 산화 효율인 30~50%에 미치지 못하는 것으로 나타났다. 해양에서 TOC와 COD의 상관관계가 낮아 직접적인 변환은 적절하지 않아 보이며, 기존 COD 자료의 활용 및 기준안 설정을 위해서 국내 육상환경에서 사용된 퍼센타일(percentile, 백분위 수)을 이용하면 적용 가능한 것으로 나타났다. 해양에서 유기물 정량에 대한 산화 효율을 검토한 결과 COD 보다는 유기물 정량에 효율이 좋은 TOC가 적합한 것으로 나타났다. 또한 육상 환경의 폐수 배출 기준 및 분석 방법이 TOC로 설정되어, 육상-해양환경의 연속성 및 육상환경 관리체계의 연계성을 충족하기 위해 해양환경에서도 동일한 지표로 관리하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

[†]Corresponding author: hjlee@geost.com

Abstract – As the organic matter pollution management indicator used for domestic terrestrial environments has recently changed from chemical oxygen demand (COD) to total organic carbon (TOC), the organic matter management indicator used in marine environments needs to be reviewed. To understand its potential applicability as an organic matter pollution control indicator in marine environments, TOC needs to be compared and evaluated against COD, the organic matter management indicator currently used in marine environments. In this study, to understand the oxidation efficiency of organic matter in the ocean, we identified temporal and spatial changes in organic matter content using the TOC and COD data observed marine environments from 2013 to 2020. We calculated the oxidation efficiency of COD for TOC using standardized data, which was 4~23%, which did not reach the COD oxidation efficiency of 30~50% suggested in the standard methods for marine environment in Korea. Because the correlation between TOC and COD is low in the ocean, direct conversion is inappropriate, but TOC is applicable if the percentile used in the domestic land environment is used with the existing COD data and the standard. To ensure the continuity of the land-marine environment and the linkage with the land environment management system, and to examine the oxidation efficiency for quantitative organic matter, TOC is suitable as an indicator for managing organic matter pollution in marine environments.

Keywords: National marine environmental monitoring system(해양환경측정망), Organic pollutant management indicator(유기물 오염 관리 지표), Total organic carbon(총유기탄소), Chemical oxygen demand(화학적산소요구량)

1. 서 론

국내 육상환경에서는 2013년 환경정책기본법(하천, 호소)의 생활환경기준에 TOC(Total Organic Carbon)가 도입되어 최근까지 COD(Chemical Oxygen Demand)와 병행되어 사용하다가, 2016년 이후 TOC가 COD를 대체하였다(Son *et al.*[2021]). 이후 2020년 폐수 배출 사업장의 방류수 수질기준 및 배출허용기준이 COD에서 TOC로 전환되면서 육상환경에서는 유기물 오염 관리 지표를 TOC로 통합하여 사용하고 있다(Ministry of Environment[2019]).

육상환경에서 유기물 오염 관리 지표를 TOC로 전환하는 이유는 산업화, 경제성장, 인구의 도시집중화 등에 따라 과거 대표지표로 관리되었던 항목 이외에 다양한 성상의 물질들이 육상환경으로 유입되어 수계 특성이 변화되어, 기존의 관리 항목으로는 오염도를 평가하고 관리하는데 있어 어려움이 있기 때문이다(Ministry of Environment[2008]). 특히 과거와 다르게 최근 육상환경에서 생분해성 유기물보다 난분해성 유기물이 증가하는 현상이 나타나고 있어 COD로 측정할 수 없는 유기물에 대한 문제점이 나타나고 있다(Choi and Han[2006]).

육상 및 해양환경에서 유기물 농도를 분석하는 방법은 BOD (Biological Oxygen Demand), COD, TOC 등이 있으며 미국, 일본, 유럽 등에서는 환경에서 유기물을 측정하는 기준으로 BOD, COD, TOC를 같이 사용하고 있지만 최근 생·난분해성 유기물을 모두 분석할 수 있는 TOC로 전환되는 추세이다(Jung *et al.*[2016]; Leenheer and Croué[2003]). 또한 국외에서는 1960~1970년대부터 오염물질 관리를 위해 TOC의 지속적인 연구와 함께 모니터링이 이루어지고 있으며 규제기준으로 TOC를 도입하려고 하고 있다(US EPA[2010]; EU[1991]; Germany[2004]).

해양환경에서도 유기물 분해 특성에 따라 생분해성 유기물과 난분해성 유기물로 구분할 수 있다. 생분해성 유기물은 분해속도가 빠른 것이 특징으로 미생물에 의해 쉽게 분해되어 COD 분석법으로 측정 가능하며, 난분해성 유기물은 미생물에 의해 분해가 어려운 방

향속 구조 또는 이중결합으로 이루어져 있어 COD 분석법으로 측정이 어렵다(Hur *et al.*[2006]).

그럼에도 불구하고 해역이용영향평가, 해양환경영향평가 및 해양환경 정책의 이행평가 등에서 유기물 오염 지표 항목으로 COD를 이용하고 있는 실정이다(Park *et al.*[2021]). 이에 육상에서 해양으로 유입되는 난분해성 유기물의 증가와 유입되는 오염배출수의 유기물 오염 관리 지표 변화에 대응하기 위해 해양환경에서도 유기물 오염 관리 지표로 TOC 적용을 검토해야 하며, 선행적으로 COD와 TOC의 비교 검토가 필수적으로 수반되어야 한다.

해양환경에서 COD와 TOC의 비교 검토는 Son *et al.*[2003]이 하구역에서 COD와 TOC의 상관관계를 제시하였으며, Cho *et al.*[2014]은 다양한 자료처리 기법을 이용하여 COD와 TOC의 최적회귀모형을 제시한 바 있다. 하지만 COD와 TOC의 상관관계를 이용하여 전환식을 제시하는 경우 지역적으로 국한되어 있다. 최근 Park *et al.*[2021]에 의하면 마산만 내 COD의 산화 효율이 낮아, COD 분석을 통한 유기물 농도가 과소 평가될 우려가 있음을 제시하였다. 이렇듯 COD와 TOC의 대한 비교 검토는 일부 지역으로 국한되어 있어, 국내 연안 해역에 대한 전반적인 비교 검토가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 해양환경측정망에서 생산된 COD와 TOC의 자료를 이용하여, 생·난분해성 유기물에 대한 산화 효율을 검증하고, 기존 COD 자료 활용 및 신설될 TOC 기준안 설정을 위한 적용 방법을 제시하여, 해양환경에서 유기물 오염 관리 지표로 TOC 적용 가능성에 대해 검토하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1 연구 방법

본 연구에서 사용된 자료는 해양수산부에서 운영중인 해양환경측정망의 2013~2020년 자료를 활용하였으며, 조사정점 및 시료 정보는 해양환경정보포털(www.meis.go.kr)에서 제공하고 있다. 해양환경측정망은 우리나라 연안 및 근해역의 해양환경 상태와 오염원

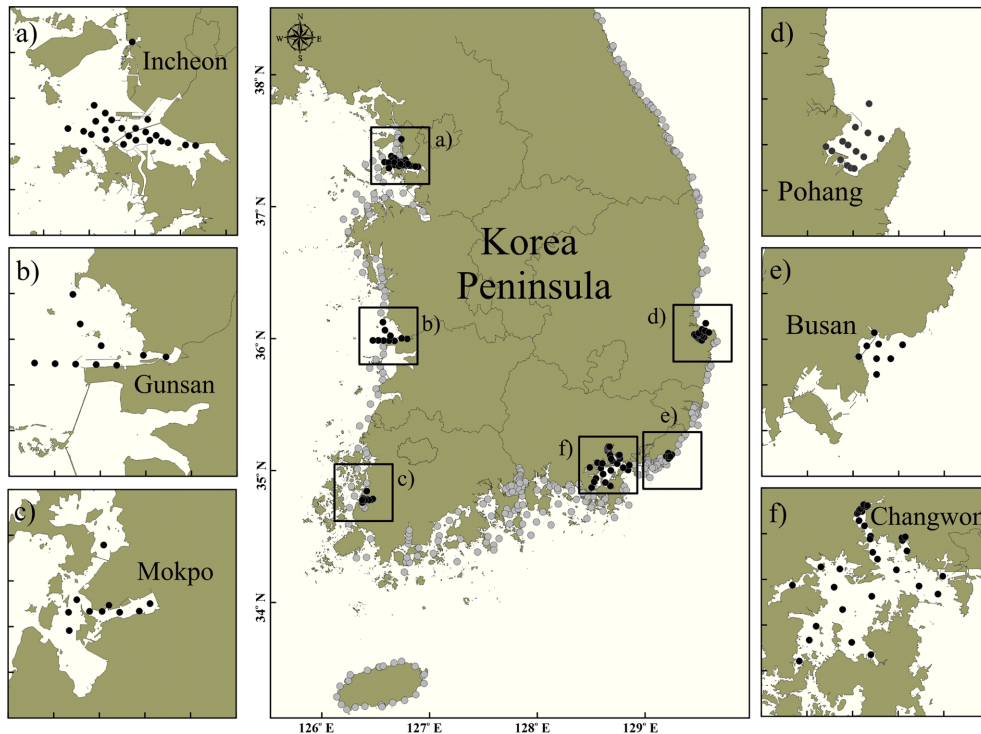


Fig. 1. A map showing the sampling locations in major coastal regions in Korea by the Korea Marine Environment Management Corporation.

에 대한 조사를 정기적으로 실시하여 해양환경 현황을 종합적으로 파악함으로써 국가해양환경관리 및 보전정책 수립을 위한 국가 기본 자료로 활용하기 위한 목적으로 수행되고 있다. 이번 연구에서는 해양환경측정망에서 수행된 자료 중 COD와 TOC가 동시에 분석된 자료(인천 연안 13정점, 시화호 내측 10정점, 군산 연안 10정점, 목포 연안 10정점, 마산만 19정점, 진해만 14정점, 부산 연안 8정점, 영일만 14정점)를 이용하였다(Fig. 1). 조사 방법으로는 해양환경조사선을 이용하여 연 4회(2월, 5월, 8월, 11월)조사를 수행하였으며, 로제트채수기(rosette sampler)를 이용하여 표층과 저층에서 해수 시료를 채취하였다.

2.2 분석 방법

분석 방법은 해양환경공정시험기준(National Institute of Fisheries Science[2021])에 따라 분석하였다. COD는 시료를 알카리성으로 하여 산화제인 과망간산칼륨으로 산화반응 시킨 후(60분간, 100 °C 중탕) 소비되는 과망간산칼륨의 양으로부터 산소량을 계산하였다. TOC는 DOC와 POC 농도의 합으로 계산하였다. 해수 1,000 mL를 미리 전처리한 GF/F 여과지(직경 47 mm)로 여과하였으며, 여과된 시료 약 100 mL는 DOC로, 걸러진 여과지는 POC로 분석하였다. DOC는 TOC-5000A(TOC-L, Shimadzu Co., Japan)를 이용하여 측정하였으며, POC는 무기탄소를 제거하기 위해 10N HCl로 훈증(acid fuming)하여 건조 후 tin capsule에 싣 다음 CHNs analyzer(Flash 2000, Thermo Scientific, USA)로 분석하였다.

2.3 표준화 방법

자료의 표준화 방법은 사분위수 범위에 따른(Inter Quartile Range : IQR) 이상치(outlier)를 제거한 다음 COD와 TOC의 비로 Z-값(Z-Score)을 계산하여 자료를 선별하였다.

사분위수 범위는 원자료로부터 얻어진 5가지 요약 수치(five-number summary)인 최솟값(minimum), 제 1사분위(Q_1 , 25%), 제 2사분위(Q_2 , 중앙값), 제 3사분위(Q_3 , 75%), 최댓값(Maximum)으로 구성된다. 또한 자료가 $Q_1-1.5 \times IQR$ 및 $Q_3+1.5 \times IQR$ 범위 이외일 경우 이상치로 정의한다(Lyman and Longnecker[2001]). 여기서 IQR(interquartile range)은 Q_3-Q_1 이다

Z-값은 자료의 평균과 표준편차를 이용하여 측정치가 평균에서 얼마만큼 차이가 나는지를 수치화하여 판단하는 방법이다. Z-값의 방정식은 다음과 같이 계산되었다.

$$X_D = \mu \pm (z \times \sigma)$$

여기서 X_D 는 COD/TOC의 비의 개별 원시 점수(95% 신뢰 구간의 상한 또는 하한에 기반), μ 는 평균, σ 는 표준 편차, z 는 정규분포의 97.5 퍼센트 지점에 해당되는 수(=1.96)이다. COD와 TOC 비는 이론적으로 일정한 비율을 가지며, 유기물의 구성에 따라 일정 비율로 달라지기에 분석의 오차를 파악할 수 있는 COD와 TOC의 비를 기준으로 계산하였다.

2.4 TOC 환경기준 설정 방법

TOC 환경기준 설정방법은 육상환경과의 연계성을 유지하기 위

해 Ministry of Environment[2008]와 National Institute of Environmental Research[2011] 연구에서 사용된 COD 자료를 이용한 퍼센타일(percentile, 백분위수) 분석을 기준으로 설정하였다.

퍼센타일 분석은 규준집단에서 특정값의 위치를 백분위로 표시하는 것이며, 분포 특성을 최소, 최대, 평균 중심의 평가 방법이 아닌 전체자료에 대한 분포를 살펴보고 적절성을 파악하는데 사용한다. 그리고 퍼센타일 분석은 낮은 농도에서 높은 농도로 분석이 되기 때문에 일반 통계분석과 반대의 결과가 나타난다. 따라서 기준 10 percentile은 낮은농도를 기준으로 했을 때 낮은 농도쪽으로 90 percentile을 의미하는 것으로 전환하여 표기하였다.

퍼센타일 분석은 전반적인 수질을 나타낼 수 있을 뿐 아니라 다양한 측정값을 갖는 오염지표 요소의 농도값을 조합할 수 있는 장점이 있어 영국, 독일, 유럽, 미국 등에서 기준 설정시 사용되고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 국내 연안해역 유기물의 시공간적 분포 특성

해양환경측정망의 인천 연안, 시화호, 군산 연안, 목포 연안, 마산만, 진해만, 부산 연안, 영일만에서 TOC와 COD의 분포 특성을 파악하기 위해 box whisker plot으로 Fig. 2에 제시하였다.

인천 연안에서 TOC는 조사 시기에 따라 약 1~2개의 이상치를 보였으며 이는 육상의 영향인 것으로 판단된다. 이상치를 제외하면 약 2~4 mg/L의 범위를 보였다. COD 농도는 1~3 mg/L의 범위에 분포하였으며, TOC에 비해 낮은 수준을 유지하였다. 시화호의 경우 유기물의 농도가 춘계(평균 TOC: 3.14 mg/L, 평균 COD: 2.49)와 하계(평균 TOC: 3.58 mg/L, 평균 COD: 3.19)에 높고, 추계(평균 TOC: 2.79 mg/L, 평균 COD: 2.01)와 동계(평균 TOC: 2.87 mg/L, 평균 COD: 2.50)에 상대적으로 낮은 계절적인 변동 특성이 나타났다. 또한 과거에는 유기물의 농도가 큰 변동 폭(TOC: 1.5~10.3 mg/L, COD: 1.0~7.0 mg/L)을 보였으나, 최근 들어 변동 폭도 줄어들고(TOC: 1.4~5.1 mg/L, COD: 0.7~5.5 mg/L) 농도 역시 상대적으로 낮아지는 경향을 보였다.

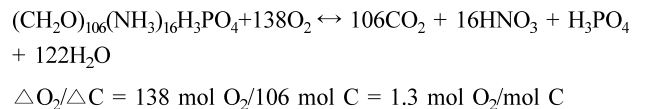
군산 연안의 TOC는 0.2~22.8 mg/L(평균 4.3 mg/L), COD는 0.7~6.7 mg/L(평균 2.5 mg/L) 범위이며 목포 연안은 TOC가 1.2~11.6 mg/L(평균 3.3 mg/L), COD는 0.8~5.6 mg/L(평균 2.2 mg/L)이고 영일만은 TOC가 0.9~16.2 mg/L(평균 2.9 mg/L), COD는 0.4~3.4 mg/L(평균 1.5 mg/L)범위로 나타났다. 군산 연안, 목포 연안 및 영일만은 인천 연안 및 부산 연안(평균 TOC: 2.6 mg/L, 평균 COD: 1.9 mg/L)에 비해 상대적으로 높은 유기물 농도를 보였으며, 농도의 변화폭이 큰 것으로 나타났다. 이러한 특징은 세 지역 모두 하천의 영향을 받고 있어, 육상으로부터 유입되는 높은 농도의 유기물과 외측 해역에 존재하는 상대적으로 낮은 농도의 유기물 분포 특징으로 판단된다. Woo *et al.*[2014]에 의하면 해역 주변에 하천이 존재할 경우 1차적으로 담수를 통한 육상 유기물이 직접 공급되고, 2차적으로 영양염 공급으로 인해 자생 유기물이 증가하여 해역의 유기물 증가에 두 가지 요인이 있음을 제시하였다.

마산만 하계에 TOC 농도는 1.3~61.4 mg/L(평균 3.7 mg/L), COD 농도는 0.3~10.0 mg/L(평균 3.0 mg/L)이며, 진해만에서는 TOC는 1.4~25.5 mg/L(평균 3.0 mg/L), COD는 0.7~7.9 mg/L(평균 2.7 mg/L)범위로 나타났다. 마산만 동계에 TOC는 1.0~9.0 mg/L(평균 3.2 mg/L), COD는 0.3~7.8 mg/L(평균 2.2 mg/L)이며, 진해만에서 TOC는 0.9~7.5 mg/L(평균 2.4 mg/L), COD는 0.7~3.0 mg/L(평균 1.6 mg/L)범위로 나타났다. 마산만과 진해만의 유기물의 농도는 하계에 높고 동계 낮은 특징을 보이고 있으며, 인근에 위치한 부산 해역(평균 TOC: 1.8 mg/L, 평균 COD: 1.2 mg/L)에 비해 상대적으로 높은 농도를 보였다. 하계에 유기물 농도의 증가는 육상으로부터 유기물 공급, 만내의 자생 유기물 기원, 원활하지 않은 해수 유통 및 만내 체류시간의 증가 등이 영향을 미쳤을 것으로 보고된 바 있다(Park *et al.*[2018]).

대부분의 지역에서 TOC보다 COD가 낮은 농도 수준을 보였다. COD 분석은 유기화합물의 조성에 따라 유기물의 분해 속도가 달라지고, TOC 분석은 고온산화방식으로 유기물의 분해 속도에 의존하지 않기 때문에, TOC 농도에 비해 COD 농도가 낮게 나타날 수 있다(Yuya *et al.*[2012]). 이러한 이유로 COD가 해역의 유기물 농도를 과소평가할 우려를 범할 수 있으며(Park *et al.*[2021]), 이에 따라 TOC에 대한 COD의 산화 효율에 대한 검증이 필요한 것으로 판단된다.

3.2 유기물 정량에 대한 효율성 검증

유기물 정량에 대한 효율성을 검증하기 위해 TOC를 기준으로 COD의 산화 효율을 제시하였다. 유기물에 대한 산화 효율은 유기물의 구조 및 기원에 따라 다양하게 나타난다(Lai *et al.*[2011]). 해수 중 TOC에 대한 COD의 유기물 산화 효율을 추정하기 위해서 Son *et al.*[2003] 및 Park *et al.*[2021]이 제시한 이론적산소요구량(TOD: Theoretical Oxygen Demand)을 구하였다. 해수 중 유기물의 조성비는 redfield ratio를 따른다고 가정하였을 때(Redfield *et al.*[1963]; Baker *et al.*[1999]), TOC에 대한 유기물의 TOD 관계식은 아래와 같이 유기물 산화-환원 반응식으로부터 산출할 수 있다.



반응식에서 보면 1 mol의 탄소량을 산화시키는데 필요한 산소량은 1.3 mol이다. 실제로 육상 수계에서 487개의 유기화합물질을 대상으로 이론적인 산소요구량과 이론적인 총유기탄소를 구하여 산소와 탄소의 몰비를 구한 결과 1.24로 나타났다(Choi *et al.*[2015]).

식 (1)에서 도출된 TOD 상관식(TOD=1.3×TOC)와 각 해역별 COD와 TOC의 몰농도 사이의 관계식(COD=a×TOC+b)의 기울기 값을 통해 TOC에 대한 COD의 산화 효율(a/1.3)을 추정하였다(Table 1, Fig. 3).

해양환경에서는 식물플랑크톤의 성장과 사멸에 따라 수층에 공급되는 유기물의 차이가 나타날 수 있기에 산화 효율을 표층과 저

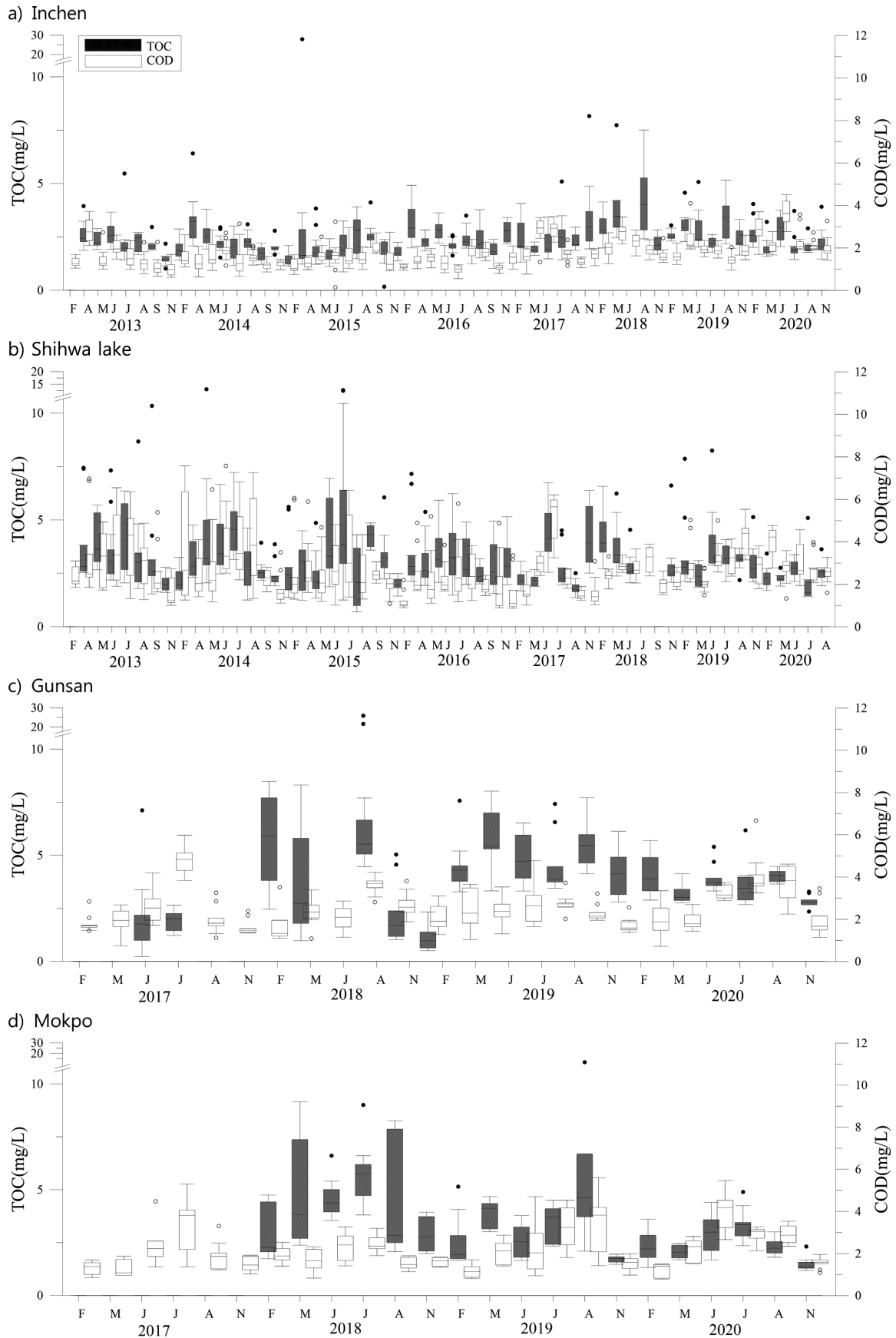
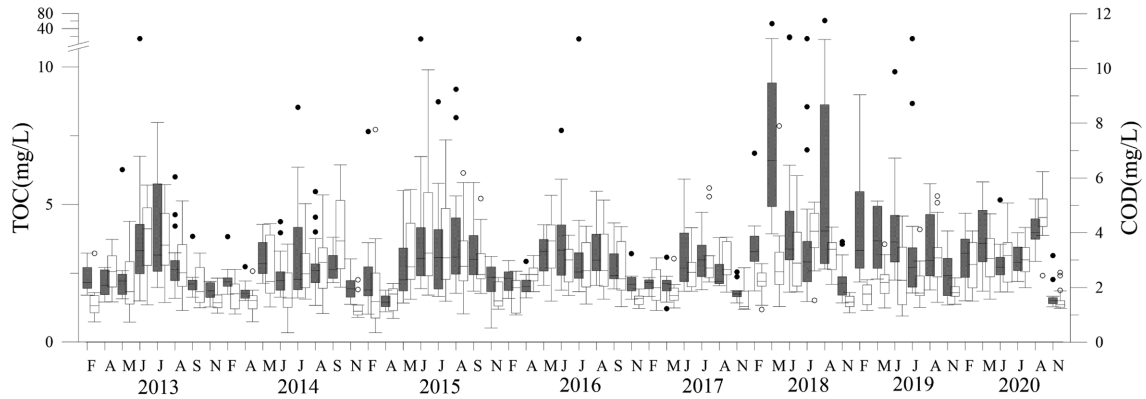
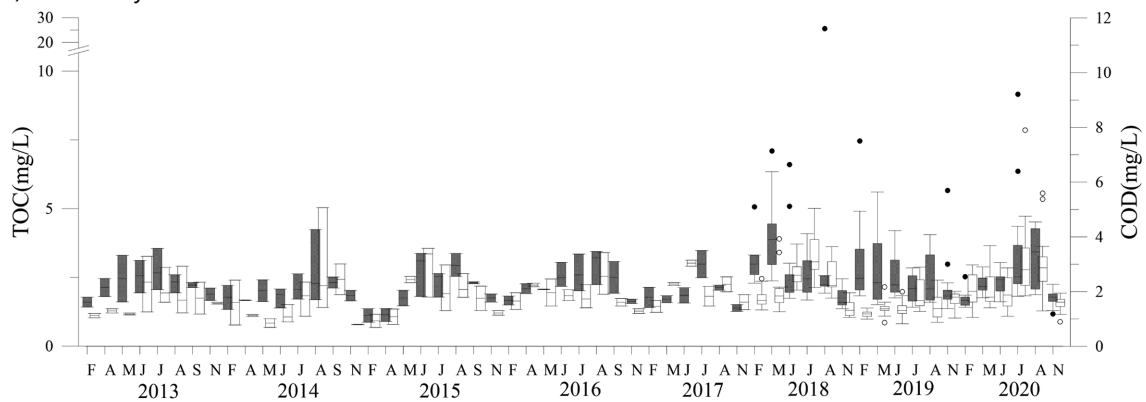


Fig. 2. Seasonal variations of COD and TOC box-whisker plot in seawater of major coastal regions during 2013~2020.

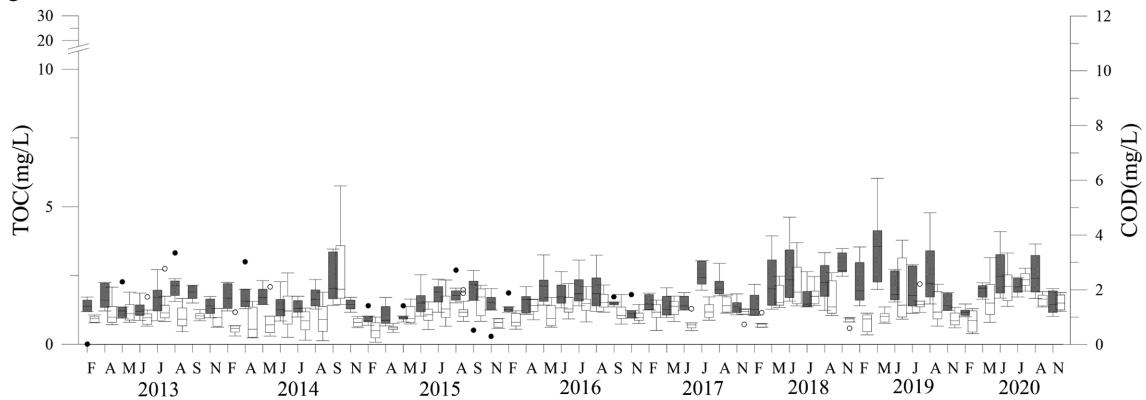
e) Masan Bay



f) Jinhea Bay



g) Busan



h) Youngil Bay

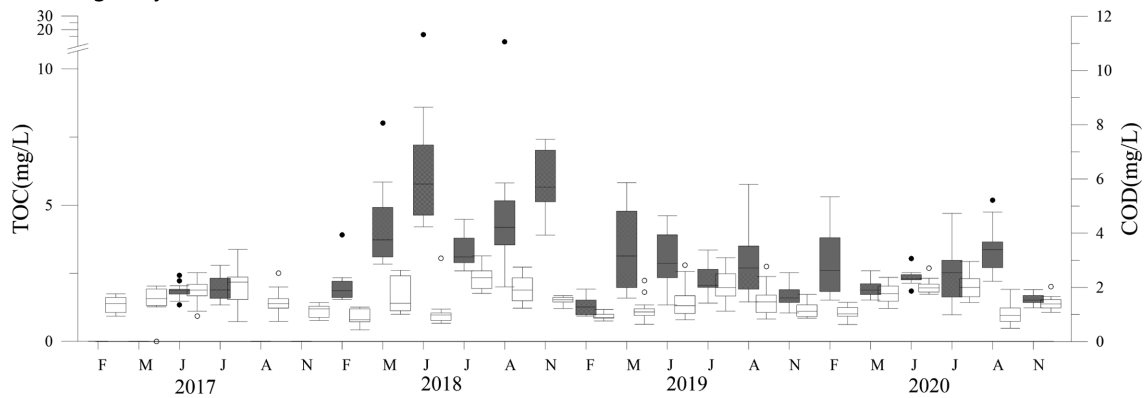


Fig. 2. (continued)

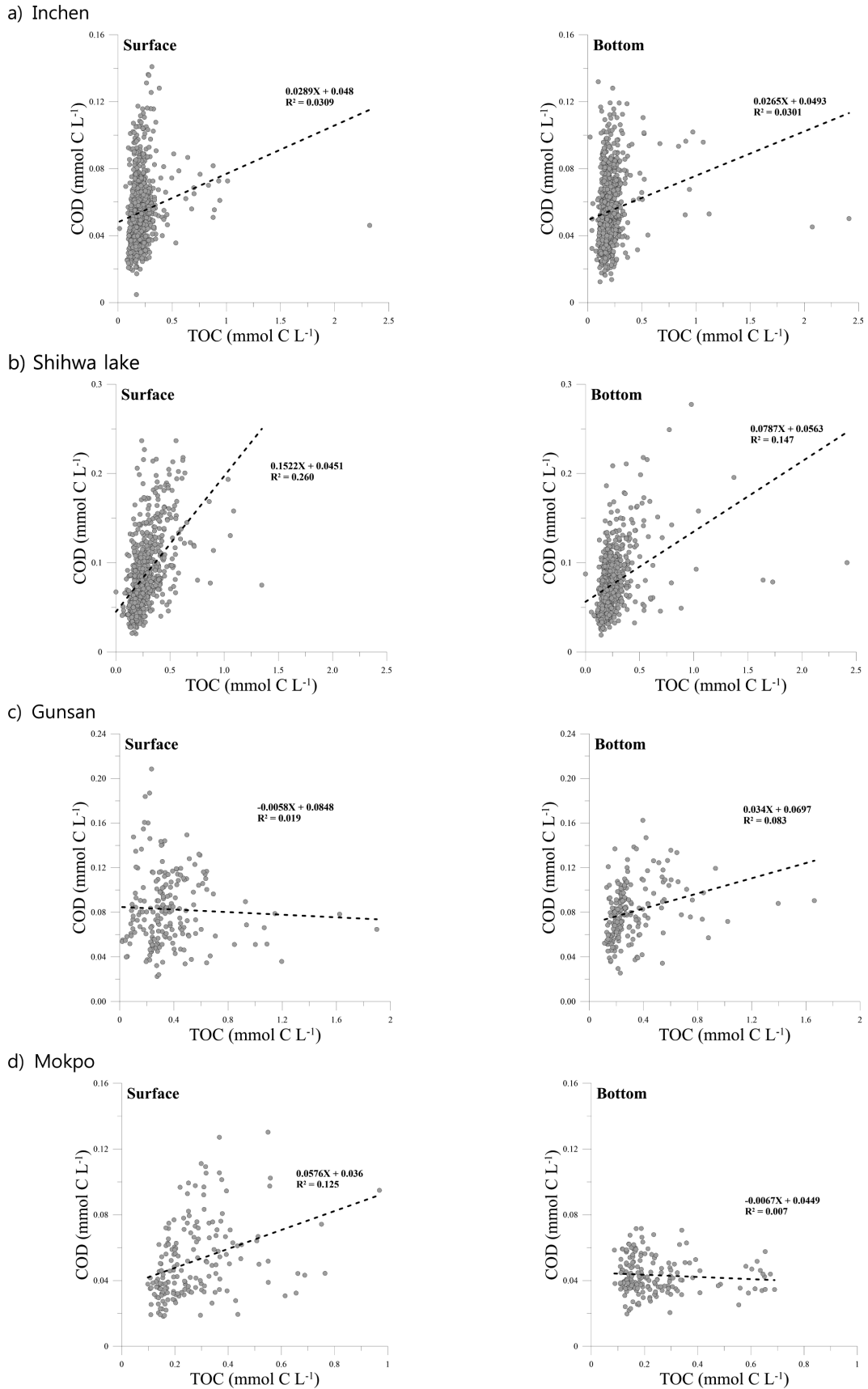
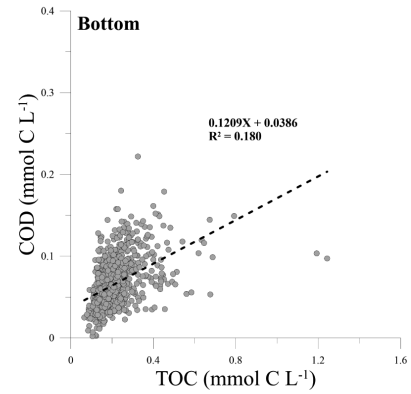
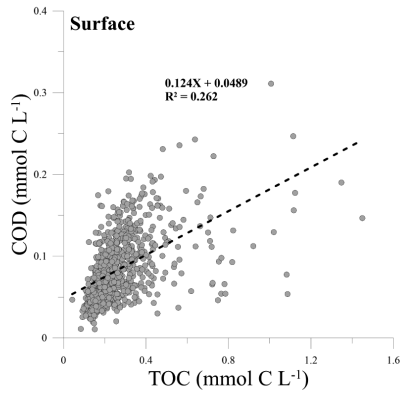
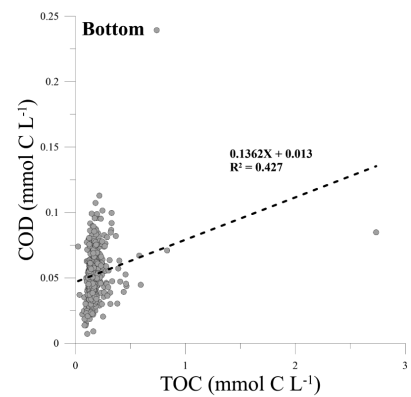
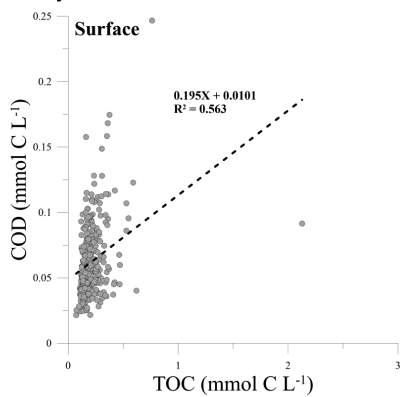


Fig. 3. Correlation of TOC (mmol/L) vs. COD (mmol/L) in surface and bottom seawaters of major coastal regions during 2013~2020.

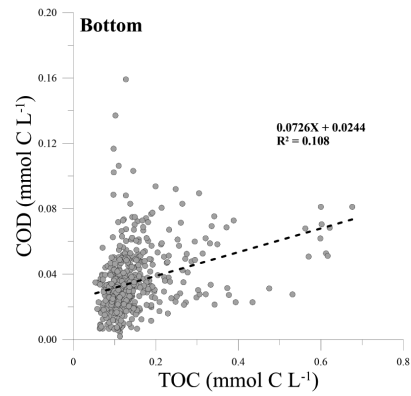
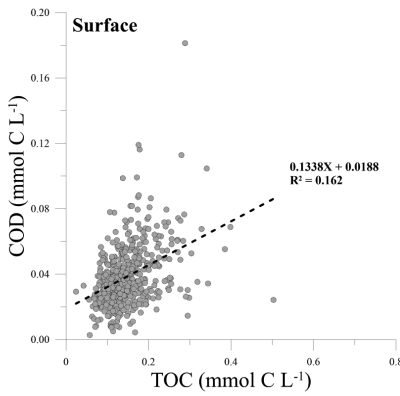
e) Masan Bay



f) Jinhea Bay



g) Busan



h) Youngil Bay

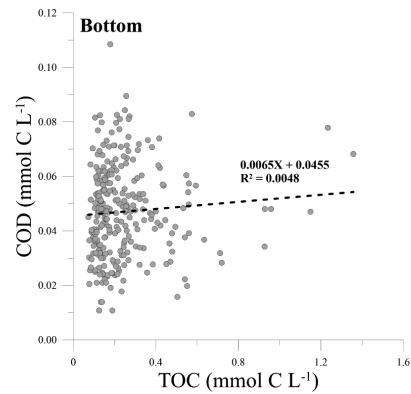
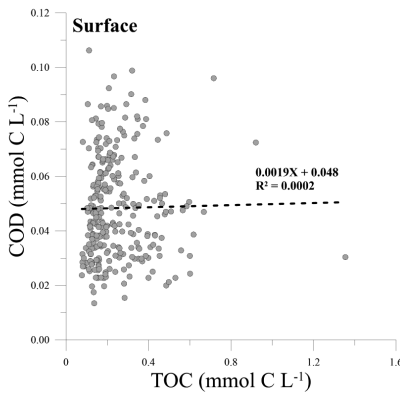


Fig. 3. (continued)

Table 1. COD oxidation efficiency in surface and bottom seawaters of the study area

Sampling area	Surface			Bottom		
	Slope	Oxidation efficiency rates	Determination coefficient (R ²)	Slope	Oxidation efficiency rates	Determination coefficient (R ²)
Inchen	y=0.0289x+0.048	2%	0.031	y=0.0265x+0.049	2%	0.030
Shihwa lake	y=0.1552x+0.045	12%	0.260	y=0.0787x+0.056	6%	0.147
Gunsan	y=-0.0058x+0.085	0%	0.019	y=0.0340x+0.070	3%	0.083
Mokpo	y=0.0576x+0.036	4%	0.125	y=-0.0067x+0.045	-1%	0.007
Masan Bay	y=0.1240x+0.049	10%	0.265	y=0.1209x+0.039	9%	0.180
Jinhea Bay	y=0.1950x+0.010	15%	0.563	y=0.1362x+0.013	10%	0.427
Busan	y=0.1338x+0.019	10%	0.163	y=0.0726x+0.024	6%	0.108
Youngil Bay	y=0.0019x+0.048	0%	0.001	y=0.0065x+0.046	1%	0.005

층으로 구분하여 제시하였다. 각 지역별 산화 효율은 인천 연안의 경우 표층에서 2%(R²=0.03), 저층에서 2%(R²=0.03)이며, 시화호는 표층에서 12%(R²=0.26), 저층에서 6%(R²=0.15)로, 군산 연안은 표층에서 0%(R²=0.02), 저층에서 3%(R²=0.08)로, 목포 연안은 표층에서 4%(R²=0.13), 저층에서 -1%(R²=0.01)로 나타났다. 마산만의 경우 표층에서 10%(R²=0.26), 저층에서 9%(R²=0.18)이며, 진해만 표층에서 15%(R²=0.56), 저층에서 9%(R²=0.18), 부산 연안 표층에서 10%(R²=0.16), 저층에서 6%(R²=0.11), 영일만 표층에서 0%(R²=0.01), 저층에서 1%(R²=0.01)의 산화 효율을 보였다. TOC에 대한 COD의 산화 효율은 대부분의 지역에서 수층별로 다르게 나타났으며, -1~15%(평균 6%)로 낮게 나타났다. 또한 상관계수는 0.01~0.43(평균 0.15)로 유의한 상관관계가 나타나지 않았다. COD는 수중의 환원성물질, 금속이온, 이황산이온 등에 영향을 받기 때문에 수층 유기물의 성상에 따라 측정값의 오차가 발생할 수 있다(National Institute of Environmental Research[2011]). 해역별 및 수층별로 정확한 산화 효율을 추정하기 위해서는 지역에 존재하는 유기물의 성상(자생 유기물, 난분해성 유기물 등)에 대한 추가적인 조사가 필요하다(Eom *et al.*[2012]; Park *et al.*[2018]).

해양환경에서는 시기 및 계절별 유기물의 종류가 달라질 수 있기에 다양한 오차 및 변수를 제거하기 위해 자료를 표준화하여 제시하였다(Table 2, Fig. 4). 표준화된 자료를 이용한 TOC에 대한 COD의 산화 효율은 인천 연안의 경우 표층에서 16%(R²=0.50), 저층에서 16%(R²=0.56)이며, 시화호 표층에서 23%(R²=0.78), 저층에서 22%(R²=0.77), 군산 연안 표층에서 10%(R²=0.32), 저층에서 13%(R²=0.55)로, 목포 연안 표층에서 12%(R²=0.57), 저층에서 4%(R²=0.15)로 나타났다. 마산만의 경우 표층에서 22%(R²=0.79), 저층에서 22%(R²=0.74)이며, 진해만 표층에서 20%(R²=0.71), 저층에서 21%(R²=0.70), 부산 연안 표층에서 17%(R²=0.65), 저층에서 14%(R²=0.63), 영일만 표층에서 10%(R²=0.45), 저층에서 7%(R²=0.25)의 산화 효율을 보였다. 원자료를 이용한 산화 효율과는 달리 표준화된 자료에서는 표층과 저층에서 유사한 산화 효율을 보였으며, 이는 수층별로 유기물의 구성이 유사한 것을 의미한다.

표준화된 자료를 이용한 산화 효율은 기존보다 산화율 및 상관계수가 높아졌으나, 여전히 산화 효율은 낮은 수준으로 나타났다. 특

히 주변에 큰 하천이 존재하는 군산 연안, 목포 연안, 영일만의 경우 상대적으로 더 낮은 수준의 산화 효율을 보였으며, 상관계수 역시 타 해역에 비해 낮은 수준이었다. 이는 하천에서 공급되는 유기물 중 난분해성 물질들이 상대적으로 많이 존재하기 때문에 판단된다(Price *et al.*[1974]). 반대로 시화호, 마산만 및 진해만 같은 반폐쇄성 만이나 인공 구조물로 막혀 있는 지역의 경우 산화 효율 및 상관계수가 높게 나타났다. 이러한 지역은 해수 유동이 원활하지 않는 해역으로 만내 체류시간이 증가하여 분해되기 쉬운 자생 유기물이 증가하였으며(Park *et al.*[2018]), 이에 따라 산화 효율이 상대적으로 높아진 것으로 판단된다.

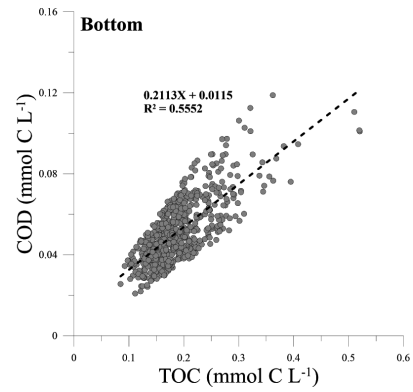
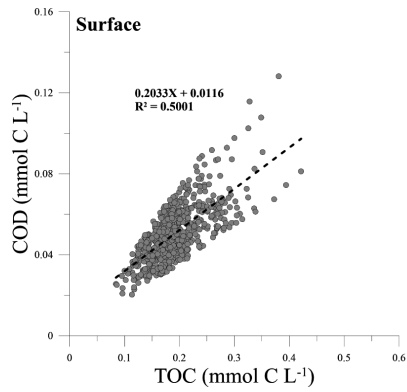
Son *et al.*[2003]이 제시한 인천 연안, 형산강 하구, 부산 연안에서 추정된 COD의 산화 효율은 약 47%였으며, 이를 바탕으로 TOC와 COD에 대한 상관관계식인 $COD(mg\ O_2/L) = 0.61 \times TOC(mg\ C/L) - 0.03$ (R²=0.66)을 제시하였다. 또한 Cho *et al.*[2014]은 동일한 자료로 최적 회귀함수인 $TOC(mg/L) = 0.44 \times COD(mg/L) + 1.53$ (R²=0.47)을 제시하였다. 이렇듯 산화 효율이 높은 해역의 자료를 이용하면 전환식을 제시할 수 있으나, 일부 지역에 국한되어 있는 것으로 나타났다.

본 연구에서 표준화된 자료를 이용하여 최대 산화 효율을 제시하였으며, 약 23%로 나타났다. 이러한 산화 효율은 해양환경공정시험기준에 제시한 30~50%에 미치지 못하는 것으로 나타났다(National Institute of Fisheries Science[2021]). 이러한 이유로 유기물 관리 지표인 COD는 낮은 산화율로 인해 유기물 오염도가 저평가될 우려가 크기 때문에 유기물 관리지표로 사용하는데 한계가 있다(Choi and Kang[2018]). COD는 유기물을 화학적인 방법으로 산화시키는 데 필요한 산소요구량을 측정함으로써 수중에 존재하는 유기물을 간접적으로 측정하는 한계를 가지고 있는 것에 반하여 TOC는 유기물을 직접 측정함으로써 기존 생분해성 유기물 위주의 관리정책을 보완하고, 난분해성 유기물을 포함한 총유기물이 공공수역에 미치는 영향을 직접적으로 평가하는데 활용이 가능하다(Leenheer and Croue[2003]; Visco *et al.*[2005]).

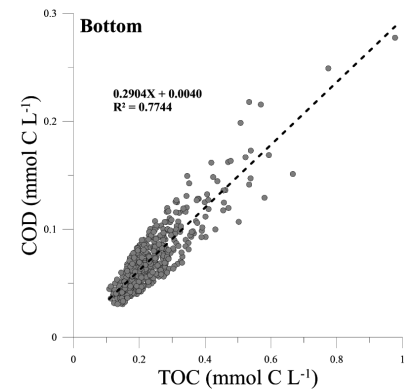
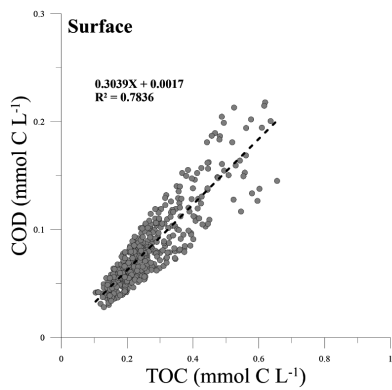
3.3 기존 자료 활용 및 기준안 설정에 대한 방안

현재 국내 해양환경에서 진행되고 있는 해역이용영향평가, 해양

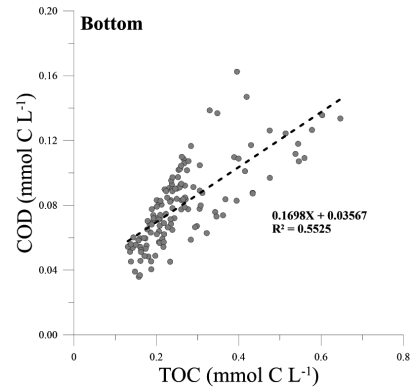
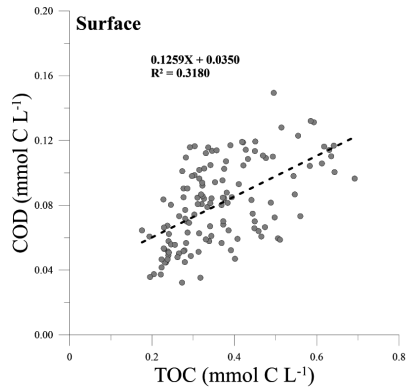
a) Inchen



b) Shihwa lake



c) Gunsan



d) Mokpo

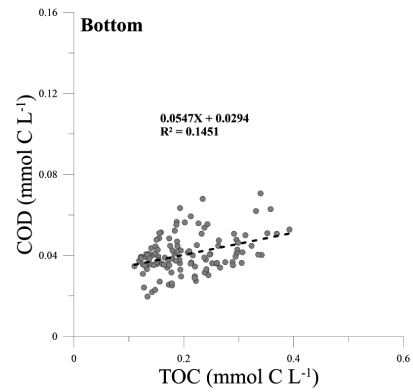
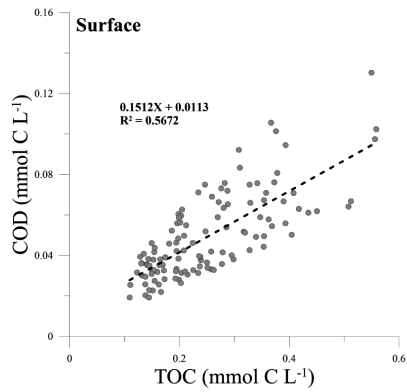
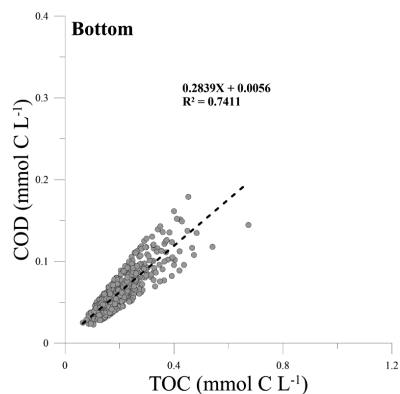
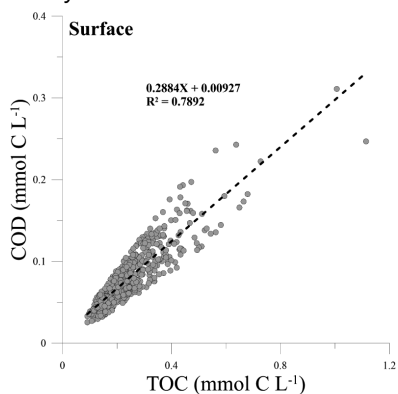
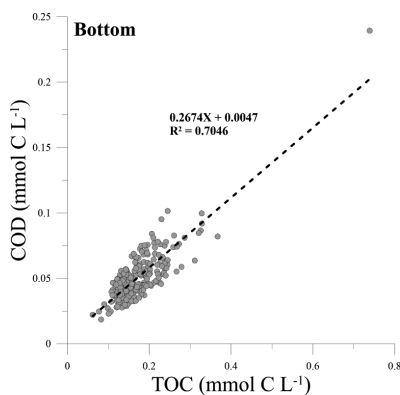
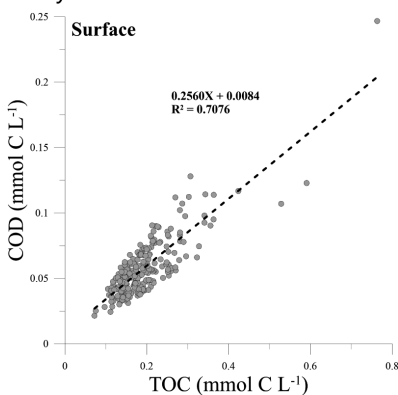


Fig. 4. Correlation of standardized TOC (mmol/L) vs. standardized COD (mmol/L) in surface and bottom seawaters of major coastal regions during 2017–2020.

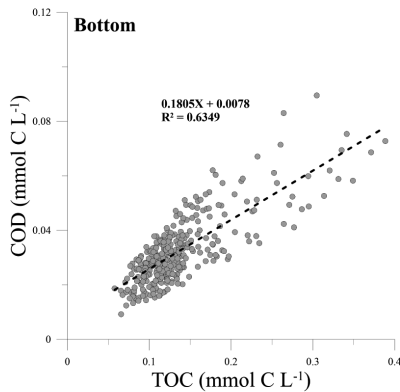
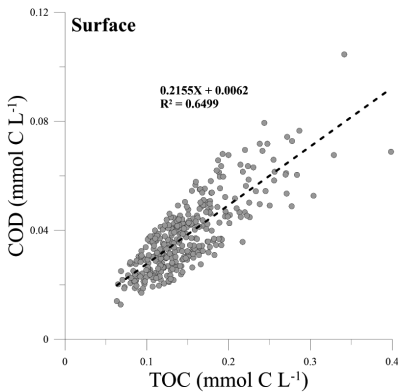
e) Masan Bay



f) Jinhea Bay



g) Busan



h) Youngil Bay

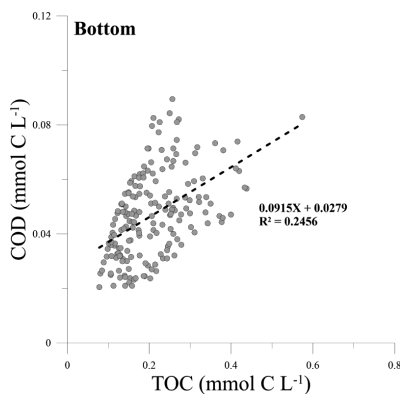
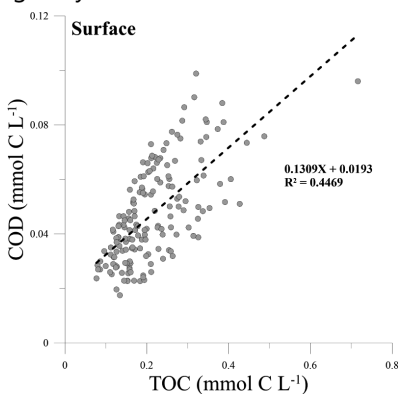


Fig. 4. (continued)

Table 2. Standardized COD oxidation efficiency in surface and bottom seawaters of the study area

Sampling area	Surface			Bottom		
	Slope	Oxidation efficiency rates	Determination coefficient (R ²)	Slope	Oxidation efficiency rates	Determination coefficient (R ²)
Inchen	y=0.2033x+0.012	16%	0.500	y=0.2113x+0.012	16%	0.555
Shihwa lake	y=0.3039x+0.002	23%	0.784	y=0.2904x+0.004	22%	0.774
Gunsan	y=0.1259x+0.035	10%	0.318	y=0.1698x+0.036	13%	0.553
Mokpo	y=0.1512x+0.011	12%	0.567	y=-0.0547x+0.029	4%	0.145
Masan Bay	y=0.2884x+0.001	22%	0.789	y=0.2839x+0.006	22%	0.741
Jinhea Bay	y=0.2560x+0.008	20%	0.708	y=0.2674x+0.005	21%	0.705
Busan	y=0.2155x+0.006	17%	0.650	y=0.1805x+0.008	14%	0.635
Youngil Bay	y=0.1309x+0.019	10%	0.447	y=0.0915x+0.028	7%	0.246

환경영향평가 및 해양환경 정책을 결정하는 평가 등에서는 COD를 해양의 유기물 오염 관리 지표로 사용하고 있으며, 최근에는 TOC를 COD와 함께 분석하여 제공하고 있다. 그러나 과거 분석된 COD 자료를 활용하고, 연안오염총량관리제도에서 기준 목표로 사용하고 있는 COD에 대한 대처방안이 필요한 것으로 판단되며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 국내 육상환경에서 기준설정(Choi and Han[2011])으로 사용된 퍼센타일 분석 방법을 적용하였다.

COD와 TOC의 자료 분포도는 왼쪽으로 치우쳐 분포하는 비정규 분포를 따르고 있으며, 지역적으로 최대 빈도 농도의 구간이 차이를 보여 지역적인 배경농도의 차이로 판단된다. 이렇게 지역적인 특성을 가지고 있는 자료를 이용하여 퍼센타일 분석을 수행하였으며, 자료는 연안 전체 8,126개, 마산만 2,466개, 부산 연안 1,081개 및 시화호 3,242개를 이용하였다(Table 3).

퍼센타일 분석 시 적정수준의 기준값 설정으로 국가별 관리목적 및 여건에 따라 환경기준 체계가 상이 하나, 미국의 경우 유기물질 달성 평가 시 75 percentile 이상 만족하면 달성으로 평가하고 있다(US EPA[1997]; US EPA Office of Water[2009]). 연안 전체 자료에 대한 75 percentile은 TOC가 1.78 mg/L, COD가 1.29 mg/L로 제시하고 있으며, 시화호의 경우 TOC가 1.96 mg/L, COD가 1.40 mg/L로 나타났다. 부산 연안의 경우 TOC가 1.28 mg/L, COD가 0.80 mg/L로 타 해역에 비해 상대적으로 낮은 값을 보였으며, 마산만의 경우 TOC가 1.82 mg/L, COD가 1.46 mg/L로 조사되었다. 자료의 지역적인 특성이 퍼센타일 분석 결과 동일하게 나타나, 지역적인 특성이 잘 반영된 것으로 나타났다. 하지만 외국의 적정수준 퍼센타

일인 75 percentile의 경우 국내 목표 기준(연안오염 총량관리 해역)과 차이를 보여 국내 환경에 적합하지 않았으며, 국내 환경에 적합한 퍼센타일 기준에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

연안오염총량관리제도는 수질 목표 기준을 COD로 설정하고 있으며, 마산만의 경우 1차 시행시(2007~2011년) 목표는 2.5 mg/L, 2차(2012~2016년)는 2.2 mg/L, 3차(2017~2021년)는 2.1 mg/L로 설정하여 관리해오고 있다(Ministry of Oceans and Fisheries[2018]). 시화호의 경우는 2차 시행 시(2018~2022년) COD 목표는 상류에서 5.7 mg/L, 하류에서 3.1 mg/L, 3차(2023~2027년)는 상류에서 4.4 mg/L, 하류에서 3.1 mg/L로 설정되었다(Ministry of Oceans and Fisheries [2021]). 수질 목표 기준으로 설정된 COD 기준을 TOC로 전환하기 위해 COD의 퍼센타일 등급수준과 비교하여 적정수준을 찾는 방법은 가장 적절한 방법이며, 이미 국내 육상환경 및 영국, 독일 등 여러 나라에서 쓰이고 있다(Choi and Han[2011]). COD 퍼센타일 등급 수준으로 전환된 TOC의 농도는 마산만 3차 COD 목표인 2.1 mg/L의 경우 TOC는 2.43 mg/L이며, 시화호 3차 COD 목표인 3.1 mg/L는 TOC 3.63 mg/L로 나타났다.

해양환경에서 TOC 기준안 설정에 대해서는 반드시 추가적인 연구가 필요하며, 본 연구에서는 퍼센타일 분석을 이용한 기준안 설정에 대한 적용 가능성을 제시하였다. 연안오염총량관리제도의 중장기 로드맵에 TOC의 도입방안에 대한 검토가 계획되어 있으며(Ministry of Oceans and Fisheries[2021]), 앞으로 TOC의 자료가 축적되면 실제 자료를 바탕으로 적합한 기준을 설정할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 3. Percentile of COD and TOC by a) Korea coast, b) Masan Bay, c) Busan coast and d) Shihwa lake

Area		100%	95%	90%	85%	80%	75%	70%	65%	60%	Median	Average
Korea coast	TOC	0.17	1.26	1.43	1.56	1.68	1.78	1.88	1.97	2.07	2.27	2.71
	COD	0.06	0.79	0.96	1.08	1.20	1.29	1.39	1.49	1.58	1.78	2.01
Masan Bay	TOC	0.29	1.42	1.55	1.65	1.74	1.82	1.91	2.01	2.11	2.30	2.72
	COD	0.07	0.99	1.15	1.27	1.37	1.46	1.56	1.68	1.77	1.97	2.23
Busan coast	TOC	0.29	0.95	1.05	1.14	1.21	1.28	1.32	1.37	1.42	1.54	1.76
	COD	0.06	0.40	0.56	0.66	0.73	0.80	0.85	0.90	0.95	1.06	1.18
Shihwa lake	TOC	0.17	1.48	1.68	1.80	1.89	1.96	2.04	2.12	2.20	2.37	2.76
	COD	0.15	0.97	1.11	1.22	1.31	1.40	1.50	1.59	1.69	1.89	2.11

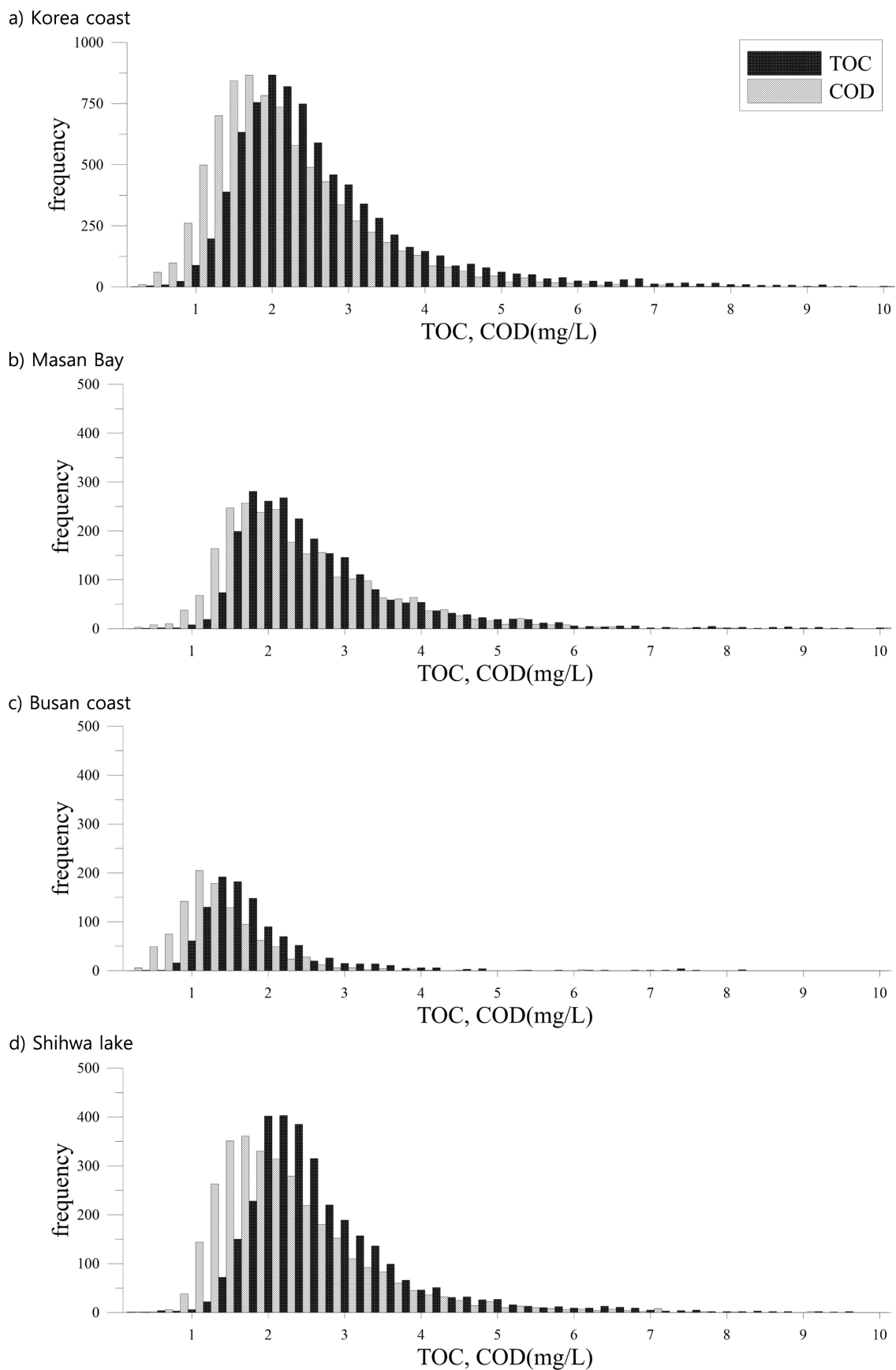


Fig. 5. Distribution of COD and TOC data by a) Korea coast, b) Masan Bay, c) Busan coast and d) Shihwa lake.

4. 결 론

최근 국내 육상환경에서 유기물 오염 지표 기준을 COD에서 TOC로 전환함에 따라 해양환경의 유기물 관리 지표 변경에 대한 필요성이 대두되고 있다. 해양환경에서 유기물 오염 관리 지표 변경을 위해서는 TOC와 COD의 분석 효율이 검증되어야 한다.

본 연구에서는 해양에서 유기물 분석 효율을 파악하기 위해 2013년부터 2020년까지 해양환경측정망의 TOC와 COD 자료를 이용하여 시공간적인 변화를 파악하였으며, TOC에 대한 COD의 관계식을 이용하여 COD의 산화 효율을 제시하였다. TOC에 대한 COD의 산화 효율은 -1~15%(평균 6%)로 낮았으며, 결정계수(R²) 역시 낮은 수준으로 나타났다. 해양환경에서는 시기 및 계절별 유기물의 종류가 달라질 수 있어, 오차 및 변수를 제거하기 위해 원자료를 표준화하여 산화 효율을 제시하였다. 표준화된 자료에서 산화 효율은 4~23%(평균 16%)로 나타났으며, 해양환경공정시험기준에서 제시된 COD 산화 효율인 30~50%에 미치지 못하는 것으로 나타났다. 해양에서 TOC와 COD의 상관관계가 낮고, COD의 산화 효율이 낮게 나타나 직접적인 변환은 불가능한 것으로 나타났다. 이러한 이유로 현재 유기물 관리 지표인 COD는 간접적으로 유기물 양을 측정하는 방법론적 문제와 유기물 오염도를 저평가할 우려가 크기 때문에 유기물 관리 지표로 사용하는데 한계가 있다.

기존 COD 자료의 활용 및 기준안 설정을 위해서 국내 육상환경에서 기준설정 시 사용된 퍼센타일 분석을 적용하였으며, 수질 목표 기준으로 설정된 COD를 TOC로 전환하기 위해 COD의 퍼센타일 등급수준과 비교하여 적정수준을 파악하였다. 또한 퍼센타일을 이용한 방법이 기준안 설정에 대해 적용 가능한지 검토하였으며, 기존 COD 자료 활용 및 기준안 설정 연구에 대해서는 앞으로 추가적인 연구가 필요하다.

앞으로 해양 유기물 오염 관리 지표로 TOC 전환에 대해서는 중장기적인 계획이 수반되어야 하며, 우선적으로 해양환경공정시험기준에 TOC 분석 방법이 신설되어야 한다. 그리고 국내 연안에서 양질의 COD와 TOC의 자료를 축적하여 보다 정밀한 기준안이 설정되어야 한다. 해양환경에서 유기물 정량에 대한 효율성을 검토한 결과 COD보다 TOC가 적합하였으며, 육상과 해양의 유기물 관리체계 연계성을 유지하기 위해 해양환경에서 유기물 오염 관리 지표는 TOC로 전환하여 관리하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 2022년 정부(해양수산부)의 재원으로 해양수산과학기술진흥원-해양유해물질오염원 추적기법개발 사업 지원을 받아 수행되었습니다(KIMST-20220534).

References

[1] Baker, J.R., Milke, M.W. and Mihelcic, J.R., 1999, Relationship

between chemical and theoretical oxygen demand for specific class of organic chemicals, *War. Res.*, 33(2), 327-334.

[2] Cho, B.J., Cho, H.Y. and Kim, S., 2014, Outlier detection and treatment for the conversion of chemical oxygen demand to total organic carbon, *J. Kor. Soc. Coast. Oce. Engin.*, 26(4), 207-216.

[3] Choi, J.Y., and Han, D.H., 2011, Development of water quality standard for TOC as organic matter index, *Seoul Studies* 12(3), 173-184.

[4] Choi, I.W., Kim, J.H., Im, J.K., Park, T.J., Kim, S.Y., Son, D.H., Huh, I.A., Rhew, D.H. and Yu, S.J., 2015, Application of TOC standards for managing refractory organic compounds in industrial wastewater, *J. Kor. Soc. Water Environ.*, 31(1), 29-34.

[5] Choi, B.W. and Kang, M.A., 2018, Availability evaluation of TOC as the environmental standard (Survey of lakes in Nakdong River basin), *J. Water Res.*, 20(2), 173-180.

[6] Eom, K.H., Kim G.Y., Lee, W.C. and Lee, D.I., 2012, Effective coastal environmental management by conjugation of modeling of bio-purification and total allowable pollutant loads in Masan Bay, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Saf.*, 15(1), 38-46.

[7] EU, 1991, Water quality in the European Union, council directive of 21 May 1991 concerning Urban waste water treatment(91/271/EEC); EU, 1998, Revised Directive.

[8] Germany, 2004, Ordinance on requirements for the discharge of waste water into waters.

[9] Hur, J., Shin, J.K. and Park, S.W., 2006, Characterizing fluorescence properties of dissolved organic matter for water quality management of rivers and lakes. *J. Kor. Soc. Environ. Engin.*, 28(9), 940-948.

[10] Jung, H.J., Lee, B.M. Lee, K.H. Shin, H.S. and Hur, J., 2016, Influences of environmental conditions and refractory organic matters on organic carbon oxidation rates measured by a high temperature combustion and a UV-sulfate methods. *J. Kor. Soc. Water Environ.*, 32(1), 98-107.

[11] Lai, M.T., Shin, J.K., and Hur, J. 2011, Estimating the biodegradability of treated sewage samples using Synchronous fluorescence spectra, *sensors*, 11, 7382-7394.

[12] Leenheer, J.A. and Croué, J.P., 2003, Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ. Sci. and Tech.*, 37(1), 18A-26A.

[13] Lyman, O.R. and Longnecker, M., 2001, An introduction to statistical methods and data analysis, 96-101.

[14] Ministry of Environment, 2008, A Study on the policy direction for evaluation and management of organic substances in public waters.

[15] Ministry of Environment, 2015, A study on the determination method of TOC effluent limitation in industrial wastewater.

[16] Ministry of Oceans and Fisheries, 2018, 2018 Masan Bay special management area total pollution load management system implementation research.

[17] Ministry of Environment, 2019, Enforcement decree and enforcement rules of the water environment Conservation Act, No.18469.

- [18] Ministry of Oceans and Fisheries, 2021, 2021 Shihwa lake special management area total pollution load management system implementation research.
- [19] National Institute of Environmental Research, 2011, Analysis of environmental impact according to determinating TOC limit for environmental criteria.
- [20] National Institute of Fisheries Science, 2021, Standard methods of marine environment in Korea.
- [21] Park, M.O., Lee, Y.W., Park, J.K., Kim, S.G., Kim, S.S. and Lee, S.M., 2018, Changes in water quality in Masan Bay after the introduction of the total pollution load management system. *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Energy*, 21(2), 139-148.
- [22] Park, M.O., Lee, Y.W., Cho, S.A., Kim, H.M., Park J.G., Kim, S.G., Kim S.S. and Lee, S.M., 2021, A study on the appropriateness as organic matters indicator and the distribution of chemical oxygen demand and total organic carbon in Masan bay, Korea. *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, 26(2), 82-95.
- [23] Price K.A., Waggy G.T. and Conway, R., 1974, Brine shrimp Bioassay and seawater BOD of Petrochemicals, *J. Water. Poll. Control. Fed.*, 46, 63-77.
- [24] Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A., 1963, The influence of organisms on the composition of seawater. In : the sea Vol. 2, edited by hill, M.N., Wiley-Interscience, New York, 26-76.
- [25] Son, J.W., Park, Y.C. and Lee, H.J., 2003, Characteristics of total organic carbon and chemical oxygen demand in the coastal waters of Korea. *J. Kor. Soc. Oceanogr.*, 8(3), 317-326.
- [26] Son, D.H., Jeong, D.H. and Park, K.H., 2021, Correlation analysis between TOC and organic matter indices in influent and effluent of public sewage treatment facilities, *J. Conv. Inf. Tech.*, 11(4), 122-129.
- [27] US EPA, 1997, Guidelines for preparation of the comprehensive state water quality assessments(305(b) Reports), US EPA 68-C3-0303.
- [28] US EPA Office of Water, 2009, National water quality inventory : report to Congress, US EPA 841-R-08-001.
- [29] US EPA, 2010, NPDES permit writers manual.
- [30] Visco, G., Campanella, L. and Nobili, V., 2005, Organic carbons and TOC in waters : an overview of the international norm for its measurements, *Microchemical Journal*, 79, 185-191.
- [31] Woo, J.S., Choi, H.S., Lee, H.J. and Kim, T.H., 2014, Organic matter in the sediments of Youngsan River Estuary : Distribution and Sources, *J. Envir. Sci. Int.*, 23(7), 1375-1383.
- [32] Yuya, D., Tomohiro, K., Megumi, N., Sukeo, O. and Hiroaki, N., 2012, Comparative study of chemical oxygen demand and total organic carbon in Omura Bay. *Nagasaki Int'l. Univ. review*, 12, 157-162.

Received 22 November 2022

1st Revised 12 December 2022, 2nd Revised 22 December 2022

Accepted 3 January 2023