大韓土木學會論文集
第12卷 第2號 · 1992年 6月
pp. 265~274

環 境 工 學

하천에 유입된 유독성 유기오염물의 농도분포를 예측하기 위한 수학적 모형의 개발: Dynamic simulations 및 민감도 분석

A Mathematical Model Proposed for the Prediction of the Fate of Priority Organic Pollutants Spilled in Streams: Dynamic Simulations and Sensitivity Analysis

고 광 백
Ko, Kwang Baik

Abstract

A mathematical model was proposed to predict the fate of a priority organic pollutant, anthracene, accidently spilled into a stream. The model consists of 6 differential equations with 5 input variables and 9 rate constants. Volatilization, biodegradation, adsorption/desorption, photodegradation as well as the convective inputs and outputs are included in the model.

As a result of a series of dynamic simulations and sensitivity analyses under the given conditions, the concentrations of the organic chemical could be predicted within a detection limit in the stream. It was also suggested that the rate constant for diffusion/transport and adsorption rate constant are the most influential ones for predicting the chemical conentrations in dissolved and particulate phase. The model proposed appears to be a useful tool for assessing chemical spills.

요 지

하천에 사고로 대량으로 유입된 유독성 유기오염물인 anthracene의 농도를 예측하기 위한 수학적 모형이 제안되었다. 이 수학적 모형은 물리적, 화학적 및 생물학적 반응을 고려한 6개의 미분방정식으로 구성되어 있으며, 5개의 입력변수와 9개의 반응계수를 포함하고 있다.

주어진 조건하에 제안된 수학적 모형을 대상으로 dynamic simulations와 민감도 분석을 수행한 결과 유입된 이 오염물의 농도를 검출한계내로 예측이 가능하였고, 용존 및 부유고형물에 흡착된 이 오염물의 농도변화에 가장 큰 영향을 주어 가장 정확히 추정하여야할 주요 반응계수는 확산계수와 이동계수 및 흡착계수이었다. 이 연구에서 제안된 수학적 모형은anthracene 뿐만아니라 이와 유사한 화학적 특성의 유기오염물의 경우에도 활용이 가능할 것으로 기대된다.

* 정회원 · 충북대학교 공과대학 환경공학과 부교수

1. 서 언

예고없이 발생할 수 있는 유독성 유기오염물의 대량유입 (chemical spill)은 하천의 수중 생태계를 파괴할 수 있을 뿐만아니라 일단 유입되면 상당히 장기간 수체내 부유고형물 혹은 수중 동식물 및 퇴적토에 흡착되어 이의 제거에 많은 어려움이 있다. 따라서 유기오염물의 이동현상과 생물학적 변환을 기초로 유기오염물의 농도분포를 예측하기 위한 수학적 모형의 개발은 수질기준의 선정과 수중 동식물을 대상으로한 독성 여부의 규명및 유입된 유기오염물의 처리기술 개발을 위하여 반드시 선행되어야 한다.

이 연구에서는 하천에 사고로 인하여 일시에 대량으로 유입된 유독성 유기오염물의 농도를 예측하기 위한 수학적 모형을 제안하고 이를 대상으로 dynamic simulation을 실시하여 오염물의 주요 제거요인을 규명하는데 그 목적이 있다. 따라서 제안된 수학적 모형의 장래활용을 위한 타당성 여부를 dynamic simulation과 민감도 분석 (sensitivity analysis)을 이용하여 비교 검토할 예정이나 수학적 모형의 증명 (calibration and verification)은 이 연구의 일부가 아니다.

2. 유기오염물의 이동현상 및 각종 관련 반응

하천에서 유독성 유기오염물의 분포는 각 유기오염물의 운송률 (rate of transport) 및 반응성 (reactivity)에 따라 결정된다. 운송률은 advection과 dispersion에 기인한다. 반응성으로는 각종 물리적 혹은 생물학적 반응등을 고려할 수 있으며 특히 증발 (volatilization), 흡착 및 탈착 (adsorption/desorption), 생물학적 분해 (biodegradation), 광화학 분해(photodegradation) 및 가수분해 (hydrolysis)등이 주요 반응이다.

gas 혹은 물에 쉽게 용해되지 않는 (hydrophobic) 용존 유기물이 대기중으로 이동하는 현상이 증발이며 우선 이 gas 혹은 용존 유기물이 수체로 부터 수표면으로 확산된 후 수체와 대기층의 인접면을 통과하여 궁극적으로 대기중으로 확산되는 과정이다. 수체내 용존 유기물의 증발률은 용존 유기물의 농도 및 수표면의 면적에 비례하여 증가한다.[1,2,3,4]

흡착은 용존 유기물이 퇴적물 혹은 부유고형물 및 수중 동식물에 흡수되어 부착되는 현상이며 특히 퇴적물에 용존 유기물이 흡착되므로서 수체의 유기물이 제거되기도 하지만 시간이 경과함에 따라 흡착되었던 유기물이 다시 탈착되어 주요 오염원이 될 수 있다. 퇴적물과 수중에 미량으로 용해되어 있는 유기물 (hydrophobic organic chemicals)을 대상으로 흡착에 관한 많은 연구가 수행되어 왔으며 sorption isotherm은 이 경우에 선형임이 규명되었다.[5,6,7,8,9] 아울러 퇴적토의 유기탄소량과 유기물의 octanol-water 분리계수는 이러한 용존 유기물의 흡착력을 추정하는 중요한 지표이다.

하천에는 수 많은 종류의 미생물이 서식하고 있으며 미생물의 종류는 수체의 수리학적 특성이나 계절 및 유입되는 유기오염물에 따라 다양하다. 이러한 미생물은 수체에 유입된 유기오염물의 분해에 중추적인 역할을 한다. 유기오염물의 생물학적 분해를 평가하는 기법은 매우 다양하며 어느한 기법도 이를 평가하는데 완벽하지 못하다.[5] 일반적으로 하천 및 호수에서는 방향족 탄화수소 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)의 생물학적 분해율을 Monod 식을 이용하여 표시할 수도 있으며[5,6,10] 경우에 따라서는 이 분해율이 용존 탄화수소의 농도 및 미생물의 농도에 비례하여증가한다고 규명되었다.[11,12]

수중에서 유기오염물의 광화학 분해는 수면에 도달하는 일조량에 영향을 받으며 수중에서는 파장이 290 nm 혹은 그 이상인 광자 (photons)가 유기물에 전달되어 광화학적 변환이 발생한다.[13] 이러한 광화학 분해율은 Stark-Einstein law에 따라 용존 유기물의 농도 및 quantum yield에 비례하여 증가한다.[5,13]

가수분해는 통상 유기물의 분자상 화학적인 결합이 분리되어 새로운 결합을 갖은 2 개의 화학물이 생성되는 반응로서 한 부분은 수소기를 다른 한 부분은 수산기를 가지게 된다. 가수분해율은 용존 유기물의 농도와 H^+ 이온 혹은 OH^- 이온의 농도에 비례하여 증가한다.[5,14,15]

하천과 같은 수중 생태계에 유독성 유기오염물이 유입되었을 경우 이에 관련된 각종 물리적, 화학적 및 생물학적 반응을 규명하기 위한 다수의 수학적 모형이 이미 개발되어 있다. 대표적인 것으로서는

SRI[5],EXAMS II[16], TOXIC[17], WASP4[18] 및 SLSA[19]등이 있다. 이러한 수학적 모형은 모두 유기오염물이 일정한 양으로 연속적으로 장기간 하천이나 호수로 유입되었을 경우를 대상으로 수립된 모형으로서 steady state simulation만이 가능하다. 상기한 모형은 정도의 차이는 있지만 부분적으로 증명되어 있으며 어느 모형도 하천이나 호수에 투입된 유기오염물을 대상으로 그 타당성이 완전히 증명되지 않은 상태이다. 이 이외에도 상기한 수학적 모형은 이 연구에서 추구하고자 하는 유독성 유기오염물이 일시에 대량으로 유입된 경우에는 그 적용이 부적당하므로 이미 기술한 각종 반응을 고려한 수학적 모형을 차후 기술할 가정하에 수립하였다 (3 절 참조). 이 연구에서는 미국 환경청에서 선정한 특별관리대상 유기오염물이며 방향족 탄화수소의 일종인 anthracene을 연구 대상 유기물로 선정하여 수학적 모형을 수립하였다.

3. 수학적 모형의 수립

수체내에서 유기오염물의 이동은 유기오염물을 대상으로한 물질수지와Fick's law에 따라 다음과 같은 방정식으로 기술이 가능하다.[20]

$$\frac{\delta C}{\delta t}+U_x\frac{\delta C}{\delta x}+U_y\frac{\delta C}{\delta y}+U_z\frac{\delta C}{\delta z}=$$

$$K_x\frac{\delta^2 C}{\delta x^2}+K_y\frac{\delta^2 C}{\delta y^2}+K_z\frac{\delta^2 C}{\delta z^2}-R \qquad (1)$$

여기서 C = 유기오염물의 농도, M/L^3

t = 시간, T

U_i = i 방향으로의 유속 (여기서 i = x, y 및 z), L/T

x, y 및 z = 임의의 지점을 기준으로한 i 방향으로의 거리, L

K_i = i 방향으로의 유기오염물의 확산계수, L^2/T

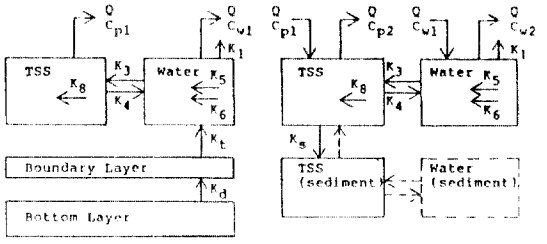
R = 각종 반응, $(M/L^3)/T$

이 연구에서는 하천의 임의의 한 구간을 모형생태계로 가정하고 이 모형생태계를 완전혼합 반응조 (CSTR)의 형태인 여러개의 구역으로 분할하여, 연구대상 전구간을 동일한 크기의 구역이 연속적으로 연결되어 있는 연속 완전혼합조 (CSTR in series)로 가정하였다. 이러한 가정하에서는 각 구역이 완전혼합조이므로 구역내에서는 유기물의 농도구배를 고려할 필요가 없기 때문에 상기한 식 1과 같은 시간과 위치에 대한 편미분방정식을 오직 시간에 대한 상미분방정식으로 변환이 가능하다. 이와 아울러 연구 대상 전구간에 걸쳐 수리수문학적 특성이 일정하다고 가정한다면 하천의 규모를 나타내는 최소한의 인자는 하천의 단면과 유속 및 유량이다. 또한 수중의 부유고형물 및 퇴적토의 농도도 구간내에서는 시간이나 위치에 따라 변화하지 않는다고 가정하였다.

위와 같은 가정하에 하천에 유량이 상대적으로 작은 경우에 사고로 인하여 일시에 대량으로 유입된 유독성 유기오염물 (이 경우에는 anthracene)의 농도를 예측하기 위한 수학적 모형은 그림 1과 같이 각 구역내 각 소구역 (compartment)내에서 혹은 각 소구역의 내부나 외부로의 변환 혹은 이동을 고려할 수 있다. 제 1 구역의 경우에는 4 개의 소구역 즉, TSS (total suspended solids), Water, 경계층 (boundary layer) 및 저변부 (bottom layer)등의 소구역을 고려할 수 있다. 제 2, 제 3, ..., 및 n 번째 구역의 경우에는 각 구역별로 3 개의 소구역 즉, TSS, Water 및 퇴적토 소구역을 고려할 수 있다. 점선으로 표시한 소구역이나 화살표는 이 연구에서 잠정적으로 고려하지 않았으나 경우에 따라서는 포함시킬 수도 있다 (3.2 절 참조).

3.1 제 1 구역의 경우

사고로 인하여 대량의 anthracene이 하천에 투입되면 이 인근지역 즉, 이 연구에서는 제 1 구역



1st Segment 2nd, 3rd, ···, nth Segment

그림 1. Compartmental Model for the Movement of Anthracene Spilled in Streams

에서는 이 투입된 anthracene의 일부는 수체에 용존하게 되며, 나머지는 침전하여 퇴적토의 상층부 혹은 퇴적토와 뒤섞여 pool의 형태를 이룬다. 이러한 anthracene의 이동 및 분포는 아주 짧은 시간에 이루어질 수 있어 제 1 구역에서는 저변부를 이 오염물의 배출원으로 간주할 수 있다. 저변부에 pool의 형태로 침전되어 있는 anthracene에 대한 물질수지를 고려하면 다음과 같다.

$$\frac{dB}{dt} = -K_d\ B \tag{2}$$

여기서 B = 저변부에 침전되어 있는 antracene의 양, ug

t = 경과 시간, hr

K_d = 저변부에서 경계층으로의 anthracene의 확산계수 (rate constant for diffusion), hr^{-1}

흐르는 수체내의 유속과 eddy diffusion과의 상호작용으로 비교적 대규모의 혼합현상을 고려할 수 있다.[21] 특히 anthracene이 직접 수체와 접촉하여 수체로 이동하는 현상을 이러한 혼합현상으로 간주할 수 있으므로 anthracene과 수체사이에 경계층을 고려하여 경계층을 대상으로한 용존anthracene의 물질수지를 고려하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_b}{dt} = -K_t\ C_b + \frac{K_d}{V_b}\ B \tag{3}$$

여기서 C_b = 경계층내 용존 anthracene의 농도, ug/L

V_b = 경계층의 체적, L

K_t = 경계층에서 water 소구역으로 용존 anthracene의 이동계수 (rate constant for transport), hr^{-1}

Water 소구역을 대상으로 용존 anthracene (C_w)의 물질수지를 고려하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{w1}}{dt} = -\frac{C_{w1}}{t_0} - \frac{K_1}{h} C_{w1} - K_3 X C_{w1} + K_4\ C_{p1} \tag{4}$$
$$- K_5 X C_{w1} - K_6\ C_{w1} + K_t \frac{V_b}{V} C_b$$

여기서 V = 제 1 구역의 체적 즉, water 소구역의 체적, L

C_w, C_p = water 소구역에서 용존 및 부유고형물에 흡착된 anthracene의 농도, ug/L (첨자 1은 제 1 구역을 의미함)

t_o = 수리학적 체류시간, hr

h = 수심, cm

X = 부유고형물의 농도, mg TSS/L

K_1 = 증발계수 (volatilization rate constant), cm/hr

K_3 = 흡착계수 (adsorption rate constant), L/(mg TSS · hr)

K_4 = 탈착계수 (desorption rate constant), hr^{-1}

K_5 = water 소구역의 미생물학적 분해계수 (biodegradation rate constant), L/(mg TSS · hr)

K_6 = 광화학적 분해계수 (photodegrdation rate constant), hr^{-1}

동일한 방법으로 TSS 소구역을 대상으로 anthracene (C_p)의 물질수지를 고려하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{p1}}{dt} = -\frac{C_{p1}}{t_0} + K_3 X C_{w1} - K_4 C_{p1} - K_8\ C_{p1} \tag{5}$$

여기서 K_8=TSS 소구역의 미생물학적 분해계수, hr^{-1}

3.2 제 2, 제 3, ... 및 n 번째 구역의 경우

그림 1에서와 같이 water 소구역의 용존 anthracene (C_w)의 물질수지를 고려하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{w2}}{dt} = \frac{(C_{w1} - C_{w2})}{t_0} - K_1 \frac{C_{w2}}{h} - K_3 X C_{w2} \tag{6}$$
$$+ K_4\ C_{p2} - K_5 X C_{w2} - K_6\ C_{w2}$$

여기서 C_w 및 C_p의 첨자 2는 연구 대상 구간의 제 2 구역을 의미한다. 식 6에서와 같이 제 1 구역에서의 유출수는 제 2 구역에서의 유입수가 된다.

위와 동일한 요령으로 TSS 소구역의 anthracene (C_p)의 물질수지를 고려하면 다음과 같다.

$$\frac{dC_{p2}}{dt} = \frac{(C_{p1}-C_{p2})}{t_o} + K_3 X C_{w2} - K_4\ C_{p2} \qquad (7)$$

$$- K_8\ C_{p2} - K_s\ C_{p2}$$

여기서 K_s = 부유고형물의 침전계수, hr^{-1}

이 연구에서는 상대적으로 연중 유량이 작고 유속이 느린 경우를 대상으로 하였으므로 침전된 부유고형물과 퇴적토의 재부유 (resuspension)은 무시하였다. 아울러 anthracene과 같이 용해도가 작은 오염물의 경우에는 퇴적토에 흡착된 오염물의 양이 퇴적토 사이에 있는 공극수에 용존 하여 있는 오염물의 양보다 상대적으로 크다는 가정하에 퇴적토에 흡착된 anthracene만을 고려하였다. anthracene의 경우에는 H^+ 이온 혹은 OH^- 이온과 반응할 수 있는 가능성이 분자 구조상 불가능하므로 가수분해 반응은 상기한 수학적 모형의 수립에서 고려하지 않았다.

4. 연구 결과

4.1 Dynamic Simulation

석유정제 과정에서 배출되는 폐수에 장기간 노출되었던 하천의 퇴적토에 ^{14}C-anthracene을 투입하여 침적토에 서식하는 미생물에 의한 미생물학적 분해율을 측정하였다.[22] 이 경우 하천수의 평균 anthracene의 농도는 약 3.3 ug/L이었고 퇴적토의 평균 농도는 약 3.4 ug/g (wet weight)이었으며 미생물학적 분해율은 약 0.0025 hr^{-1} (12℃)이었다. 장기간 코크를 제조하는 공장에서 배출된 폐수가 유입되는 하천의 하천수와 퇴적토를 대상으로 동일한 방법으로 anthracene의 미생물학적 분해율을 측정하였다.[23] 퇴적토의 미생물학적 분해율은 0.016 hr^{-1} (20℃)이었으며 하천수의 경우는 이 보다 5 - 20 배 정도 낮았다. 이 경우 하천수의 anthracene의 농도는 모든 시료채취 지점에서 검출한계인 0.03 ug/L 이하이었고, 퇴적토의 anthracene의 농도는 0.14 - 3.4 ug/g (dry weight)의 범위이었다.

수온이 25℃이고 평균 수심이 5 m이며 평균 유속 및 풍속이 각각 약 0.1 m/sec 및 4.0 m/sec인 하천의 한 구간을 대상으로 상기한 방법으로 추정한 anthracene의 증발률은 0.002 hr^{-1}, 퇴적토로의 흡착률은 0.001 hr^{-1}, 광화학적 분해율은 0.018 hr^{-1}, 미생물학적 분해율은 0.061 hr^{-1}, 부유고형물의 침전율은 0.001 hr^{-1}이었다.[24]

연구 대상 하천을 동일한 크기를 갖은 n 개의 구역으로 분할 하여 각 구역의 크기를 폭이 100 m이고 길이가 100 m이며 평균 수심과 유량이 각각 5 m이고 50 m^3/sec인 CSTR로 가정하였다. 제 1 구역 (유기오염물의 대량 유입 구역) 및 제 20 구역 (유기물의 대량 유입지점에서 2 km 하류지점)에서 anthracene의 농도 C_w와 C_p가 시간의 변화에 따라 어떻게 변화하는가를 파악하기 위하여 dynamic simulation을 수행하였다. 제 1 구역에서는 식 2, 3, 4 및 5로 구성된 연립미분방정식을 그리고 제 20 구역에서는 식 6 및 7로 구성된 연립미분방정식을 사용할 수 있다. 이 연립미분방정식의 해을 수치해석 방법으로 구하기 위하여 DDASAC[25]을 이용하였다.

아울러 하천의 평균 수심이 5 m이고, 평균 유속 및 풍속이 각각 0.1 m/sec와 4 m/sec로서 비교적 깊고 맑은 하천에서 Southworth[24]가 추정한각종 분해율의 단위를 이 연구에서 제안한 수학적모형에 적합한 단위로 변환하여 사용한 각종 반응계수는 표 1과 같다 (단, K_d 및 K_r는 이 연구를 수행하기 위하여

표 1. 연구 대상 하천의 각종 반응계수[24]

반응계수	값
K_d	$1.0 \times 10^{-2}\ hr^{-1}$
K_r	$1.0\ hr^{-1}$
K_1	1.0 cm/hr
K_3	2.77×10^{-3} L/(mg TSS · hr)
K_4	$1.39 \times 10^{-2}\ hr^{-1}$
K_5	6.10×10^{-3} L/(mg TSS · hr)
K_6	$1.80 \times 10^{-2}\ hr^{-1}$
K_8	$3.0 \times 10^{-2}\ hr^{-1}$
K_s	$1.0 \times 10^{-3}\ hr^{-1}$

표 2. 수학적 모형에 이용한 각종 입력변수

입력 변수	값
X	10.0 mg TSS/L
V	5.0×10^7 L
V_b	1.0×10^3 L
t_o	0.2780 hr
h	500.0 cm

수차의 simulation 결과를 기초로 추정한 값이다). 이와 아울러 이 연구에서는 100 kg의 anthracene이 제 1 구역으로 일시에 유입된 경우를 대상으로 dynamic simulation을 시행하였으며 이를 위하여 사용한 각종 입력변수는 표 2와 같다.

제 1 구역에서 anthracene의 초기 C_{w1} 및 C_{p1}은 각각 50.0 ug/L 및 0.32 ug/L이고, 부유고형물의 총 유기탄소량은 4.0 %이다.

상기한 수리수문학적 조건 및 입력변수와 반응계수를 사용하여 수행된 dynamic simulation의 주요 결과는 그림 2, 3, 4 및 5와 같고 이를 요약하면 다음과 같다.

(1) 100 Kg의 anthracene이 하천에 사고로 투입된 후 유입지점에서는 약 1 시간동안 용존 anthracene의 농도가 50 ug/L에서 감소하여 약 3.7 ug/L이었고 그 후 서서히 다소 증가하여 약 4 시간 후에는 약 5.0 ug/L로 정상상태에 도달하였다.

(2) 100 Kg의 anthracene이 투입된 후 유입지점에서는 수분내에 부유고형물에 흡착된 anthracene의 농도가 0.32 ug/L에서 다소 증가하였으나 곧 감소하기 시작하여 약 2 시간 후에는 0.03 ug/L이었고 약 4 시간 후에는 0.04ug/L로 정상상태에 도달하였다.

(3) anthracene의 유입지점으로 부터 약 2 Km 하류부에서는 anthracene이 유입된 시간을 기준으로 약 20 분이 경과된 후에 용존 anthracene의 농도가

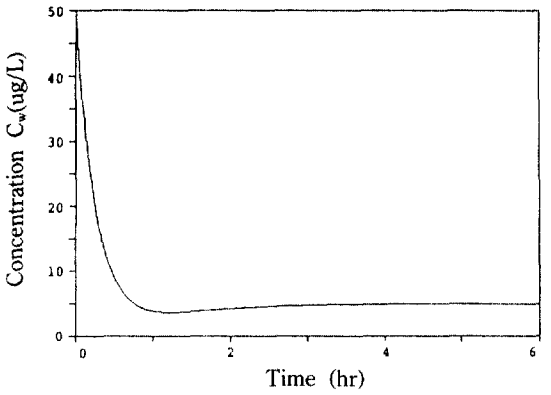


그림 2. Simulated Responses of Anthracene in Dissolved Phase at the Point of Discharge (ug/L)

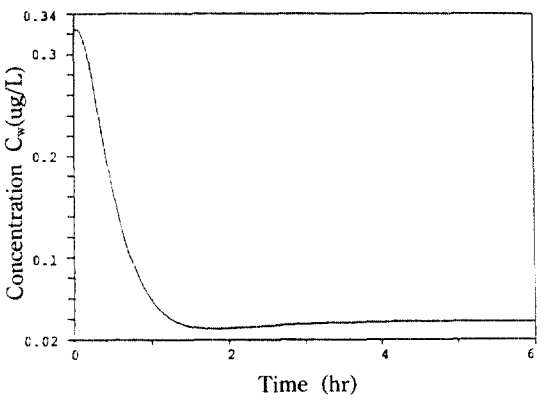


그림 3. Simulated Responses of Anthracene in Particulate Phase at the Point of Discharge (ug/L)

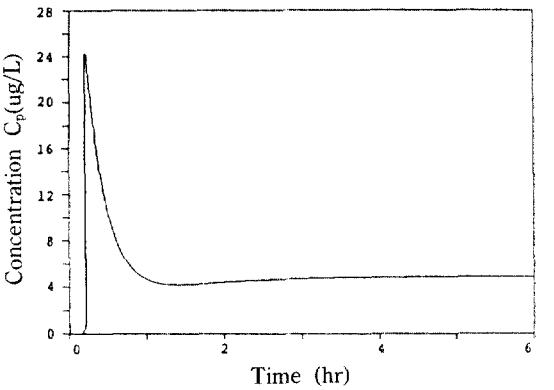


그림 4. Simulated Responses of Anthracene in Dissolved Phase at the 20th Segment (ug/L)

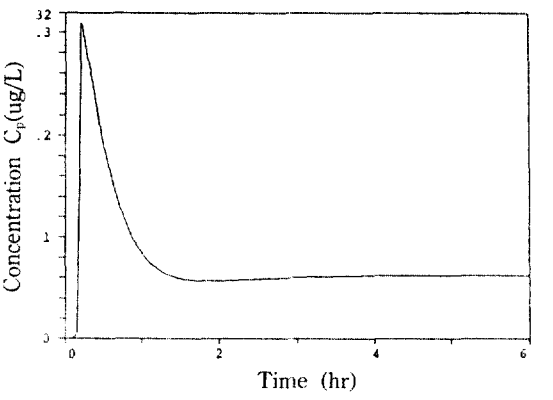


그림 5. Simulated Responses of Anthracene in Particulate Phase at the 20th Segment (ug/L)

24 ug/L로 최대 농도를 기록한 후 서서히 감소하여 약 5 시간이 경과된 후에는 약 4.9 ug/L로 정상상태에 도달하였다.

(4) anthracene의 유입지점으로 부터 약 2 Km 하류부에서는 anthracene이 유입된 시간을 기준으로 약 20 분이 경과된 후에 부유고형물에 흡착된 anthracene의 농도가 약 0.30 ug/L로 최대 농도를 기록한 후 서서히 감소하여 약 4 시간이 경과된 후에는 약 0.06 ug/L로 정상상태에 도달하였다.

4.2 민감도 분석

제 1 구역내에서 표 2에 주어진 반응계수중 K_d, K_t, K_3, K_5 및 K_6가 ± 60 %의 범위내에서 변화할 경우 anthracene이 유입된후 1 시간이 경과하였을 때의 anthracene의 농도 C_w 및 C_p가 이들 상호간의 영향을 받아 어떻게 증감하는가를 파악하기 위하여 민감도 분석을 수행하였다. 각종 입력변수는 표 2와 같고 상기한 반응계수 이외의 반응계수는 표 1과 같다. 민감도 분석을 위하여 사용한 반응계수의 범위는 표 3 과 같다.

각 반응계수의 최소값과 최대값의 범위를 20 등분하여 각 쌍의 반응계수를 대상으로 20 x 20 grids를 작성한 후 400 회의 dynammic simulation을 실시하여 이 등농도선을 contour map에 도식화한 민감도 분석의 결과중 일부는 그림 6 - 11과 같다. 이 민감도 분석에서 얻어진 모든 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) K_d와 K_t가 증가함에 따라 C_w는 이들에 비례하여 증가하였다.

(2) K_d 혹은 K_t가 증가함에 따라 C_w는 상대적으로 크게 증가하였으나 K_3, K_5 및 K_6의 변화는 이들보다 C_w의 변화에 큰 영향을 주지 못하였다.

표 3. 민감도 분석을 위한 반응계수의 범위

반응계수	최소값	최대값	중앙값
K_d ($\times 10^{-2}$ $\eta\rho^{-1}$)	0.4	1.6	1.0
K_t (hr^{-1})	0.4	1.6	1.0
K_3 ($\times 10^{-3}$ L/(mg TSS·hr))	1.108	4.432	2.770
K_5 ($\times 10^{-3}$ L/(mg TSS·hr))	2.44	9.76	6.10
K_6 ($\times 10^{-2}$ hr^{-1})	0.72	2.88	1.80

(3) 다음 3 개의 반응계수중 C_w의 변화에 큰 영향을 준 순서대로 나열하면 K_5, K_3 그리고 K_6의 순이었다.

(4) K_d와 K_t가 증가함에 따라 C_p는 이들에 비례하여 증가하였다.

(5) K_d 혹은 K_t가 증가함에 따라 C_p는 상대적으로 크게 증가하였으나 K_3 및 K_4의 변화는 이들보다 C_p의 변화에 더 큰 영향을 주었다.

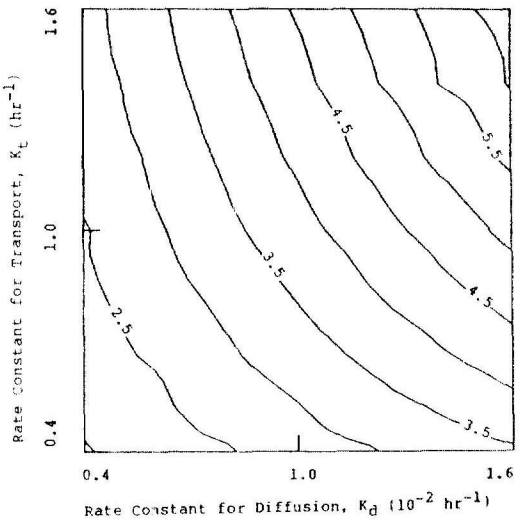


그림 6. Simulated Responses of Anthracene in Dissolved Phase (C_w)

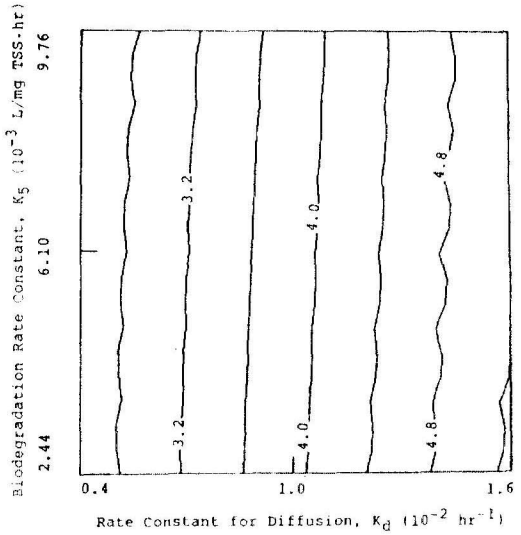


그림 7. Simulated Responses of Anthracene in Dissolved Phase (C_w)

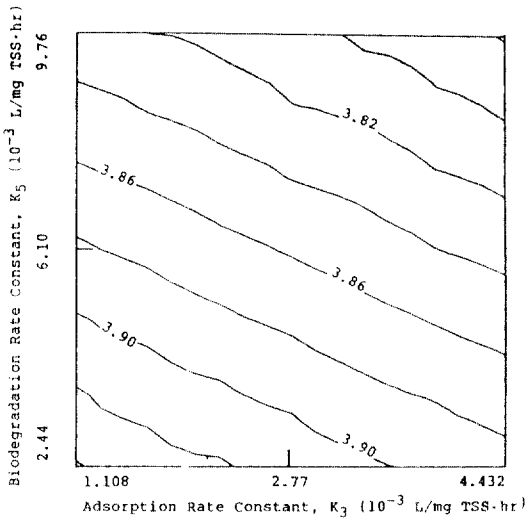


그림 8. Simulated Responses of Anthracene in Dissolved Phase (C_w)

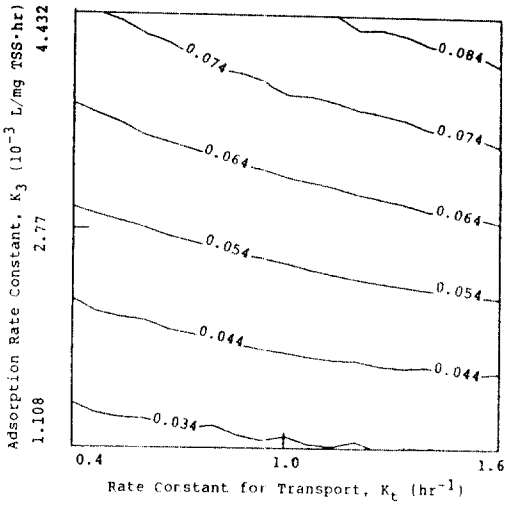


그림 10. Simulated Responses of Anthyracene in Particulate Phase (C_p)

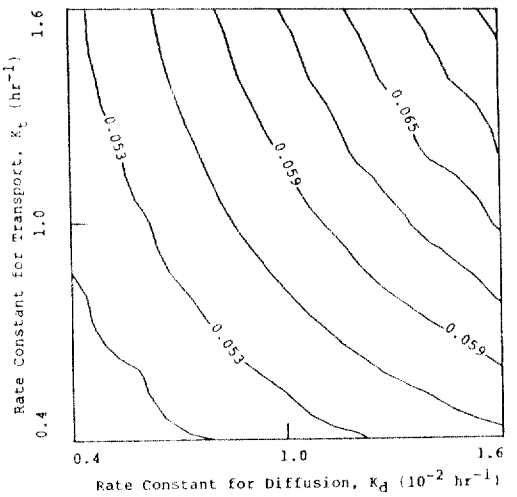


그림 9. Simulated Responses of Anthracene in Particulate Phase (C_p)

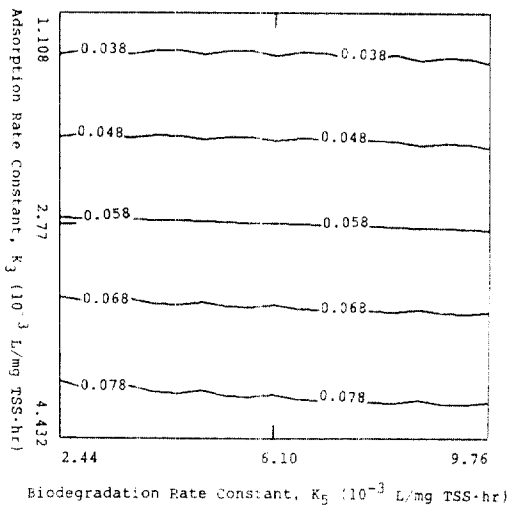


그림 11. Simulated Responses of Anthracene in Particulate Phase (C_p)

(6) 다음 3 개의 반응계수중 C_p의 변화에 큰 영향을 준 순서대로 나열하면 K_3 (K_4 포함), K_d (K_t 포함) 그리고 K_5의 순이었다.

5. 결 론

제안된 수학적 모형 (6 개의 미분방정식으로 구성되어 있으며, 이에는 5 개의 입력변수와 9 개의 반응계수를 포함)을 대상으로 주어진 조건하에 dynamic simulation을 수행한 결과 하천에 대량으로 유입된 anthracene의 농도를 검출한계 (0.03 ug/L)의 범위내로 예측이 가능하였다. 아울러 anthracene이 투입된 후 약 4시간이 경과하면 투입된 지점 및 2 Km 하류부의 용존 및 부유고형물에 흡착된 anthracene의 농도가 정상상태를 보였다. 이는 저변부에 pool의 형태로 침전된 anthracene이 이 지역내 an-

thracene의 배출원이 되었기 때문으로 판단되며 차후 새로운 anthracene의 유입이 없다면 상당한 기간 동안 이 지역에서는 정상상태하의 농도를 유지하리라고 판단된다.

민감도 분석의 결과 용존 anthracene의 농도에 가장 큰 영향을 준 반응계수는 K_d 및 K_t로서 이 반응계수가 바로 용존 anthracene의 농도를 예측하고자 할 경우에 가장 정확히 추정하여야 반응계수이다. 이와는 대조적으로 부유고형물에 흡착된 anthracene의 농도에 가장 큰 영향을 준 반응계수는 K_3로서 이 반응계수 또한 가장 정확히 추정하여야 할 반응계수이라고 판단된다. 이 연구에서 제안한 수학적 모형은 이 경우 뿐만아니라 이와 유사한 화학적 특성의 hydrophobic 유기오염물이 하천에 유입된 경우에도 활용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 말

이 연구는 한국과학재단 (기초연구, 과제번호: 883-1304-007-1)의 재정적인 지원하에 수행된 연구과제로서 이 연구를 적극 지원한 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. MacKay, D., et al., "Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Hydrophobic Pollutants", *Environ. Sci. Technol.*, 13, 3 (1979) pp. 333-337.
2. Engelbrecht, R. S., et al., "Diffused Air Stripping of Volatile Waste Components of Petrochemical Wastes", *J. Water Pollu. Control Fed.*, 33, 22 (1961) pp. 127-135.
3. Neely, W. B. and D. MacKay, "*Evaluative Model for Estimating Environmental Fate*", in Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, Dickson, K. L. et al., Ed., Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1982) pp. 127-143.
4. Rathbun, R. E. and D. Y. Tai, "Technique for Determining the Volatilization Coefficients of Priority Pollutants in Streams", *Water Res.*, 15 (1981) pp. 243-250.
5. Smith, J. H., et al., *Environmental Pathways of Selected Chemicalsin Freshwater Systems*, Part I. Background and Experimental Procedures,EPA/600/7-77-113, Office of Research and Development, U.S. EPA,Athens, GA (1977).
6. Smith, J. H., et al., *Environmental Pathways of Selected Chemicalsin Freshwater Systems*, Part II. Laboratory Studies, EPA/600/7-78-074, Office of Research and Development, U.S. EPA, Atnens, GA (1978).
7. Karichkoff, S. W., et al., "Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sedments", *Water Res.*, 15 (1979) pp. 241-248.
8. Weber, Jr., W. J., "Sorption of Hydrophobic Compounds by Sediments,Soils, and Suspended Solids - III. Sorbent Evaluation Studies", *Water Res.*, 17, 10 (1983) pp. 1443-1452.
9. Karickhoff, S. W., "Semi-empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Oils", *Chemosphere*, 10, 8 (1981) pp. 833-846.
10. Burns, L. A., "*Identification and Evaluation of Fundamental Transport and Transformation Process Models*", in Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environments, Dickson, K. L., et al., Ed.,Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI (1982) pp. 339-355.
11. Neely, W. B., "A Mathematical Balance Study of PolychlorinatedBiphenyls in Lake Michigan", *The Science of the Total Environment*, 7(1977) pp. 117-129.
12. Neely, W. B., *Chemicals in the Environment*: Distribution,Transport, Fate and Analysis, Marcel Dekker, Inc., New York, NY (1980)pp. 34-48 and 105-121.
13. Zepp, R. G. and M. Cline, "Rate of Direct Photolysis in Aquatic Environment", *Environ. Sci. Technol.*, 11, 4 (1977) pp. 359-366.
14. Zepp, R. G., et al., "Dynamics of 2,4-D esters in Surface Waters -Hydrolysis, Photolysis and Volatilization", *Environ. Sci. Technol.*, 9,13 (1975) pp. 1144-1150
15. Wolfe, N. L., et al., "Methoxychlor and DDT Degradation in Water: Rate and Products", *Environ. Sci. Technol.*, 11, 12 (1977) pp. 1077-1081.
16. Burns, L. A. and D. M. Cline, *Exposure Analysis Modeling System:* Reference Manaual for EXAMS II, EPA/600/3-85/038, Office of Researchand Development, U.S. EPA, Athens, GA (1985).
17. Schnoor, J. L. and D. C. MaAvoy, "Pesticide Transport andBioconcentration Model", *J. Environ. Engr. Div., Proc.* ASCE, 107, EE5(1981) pp. 1229-1246.

18. Ambrose, Jr., R. B., et al., WASP4, *A Hydrodynamic and Water Quality Model* - Model Theory, User's Manual and Programmer's Guide, EPA/600/3-87/039, Office of Research and Development, U.S. EPA, Athens, GA (1988).
19. DiToro, D. M., et al., "*Simplified Model of the Fate of Partitioning Chemicals in Lakes and Streams*", in Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, Dickson, K. L., et al., Ed., Ann Arbor Science, MI (1982) pp. 165-190.
20. Bird, R. B., et al., *Transport Phenomena*, John Wiely and Sons,Inc., New York, NY (1960) pp. 493-591.
21. Schnoor, J. L., *Modeling Chemical Tansport in Lakes, Rivers and Estuarine System*, in Environment Exposure from Chemicals, W. B. Neelyand G. E. Blau, Ed., Vol. II, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL (1985) pp. 55-73.
22. Herbes, S. E. and L. R. Schwall, "Microbial Transformation of PAHs in Pristine and Petroleum-contaminated Sediments", *Appl. Environ. Microbiol.*, 35, 2 (1978) pp 306-316.
23. Herbes, S. E., "Rates of Microbial Transformantion of PAHs in Water and Sediments in the Vicinity of a Coal-Coking WastewaterDischarge", *Appl. Environ. Microbiol.*, 41, 1 (1981) pp 20-28.
24. Southworth, G. R., Transport and Transformation of Anthracene in Natural Waters., in Aquatic Toxicology, *Proceedings of the Second Annual Symposium on Aquatic Toxicology*, L. L. Markingand and R. A. Kimerle, Ed., ASTM (1977) pp. 359-380.
25. Caracotsios, M and W. E. Stewart, *DDASAC User's Manual*, Chemical Engineering Department, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI (1985).

(接受 : 1991. 10. 30)