

河川에서의 毒性汚染物 流入에 따른 水質解析

한 건 연*

1. 독성오염물의 유입

하천으로의 대규모 독성오염물의 유입은 산업폐수나 도시하수에서의 연속적인 배출, 농업용수 등에 의한 유출수, 사고등에 의한 우발적인 배출 등의 경로로 이루어진다. 미국에서는 1973년 미시시피강에 800,000 kg에 달하는 크로로포름이 불과 수시간 동안 일시에 방류된 사고가 있었고 1951-1976년에는 허드슨강에 수십년에 걸쳐 270,000 kg의 PCB가 배출되어 뉴욕시의 용수취수에 큰 문제를 발생시킨 바 있다. 독일에서는 1986년 Rhine강으로 대규모의 독성오염물이 유입되어 740 km 구간에 걸친 오염피해가 있었고, 미국 알라스카 지역에서는 1989년 대규모의 유류 누출사고로 인한 큰 피해를 겪은 바 있다. 국내에서는 1991년 구미공단에서 Phenol 배출에 따라 대구, 부산지역에 공급되던 상수원의 오염은 사회적으로 큰 문제를 야기한 바 있다.

하천에서 독성오염물의 유입에 따른 오염물의 유동특성은 오염물의 종류에 따라 물리, 화학, 생물학적 작용이 매우 다양하게 나타나는데, 일반적으로 유기독성 화합물의 경우에는 유체이동, 휘발 및 흡착 등의 영향이 크게 된다. 그림 1은 독성오염물의 하천으로의 유입과 반응과정등을 도시한 것이다.

오염물 유입의 일반적인 형태는 도시하수 또는

산업폐수에 의한 연속적인 배출이다. 오염물이 하천수와 혼합될 때 다양한 분리현상이 발생되는데, 오염물의 일부는 수체내에 흡수되어 부유물과 같이 이동되기도 하고 일부는 하상의 움직이지 않는 침전물에 흡수되어 상호작용을 일으키게 된다. 흡수된 물질의 일부는 점진적으로 층상의 침전물에 묻히게 되는데 이는 흡수된 오염물의 층상 침전물과의 교환비와 침전물의 퇴적률에 따라 변화하게 된다. 연속적인 유입이 중단되면 수주는 초기에는 자정되며 상류의 오염되지 않은 상류수의 유입으로 오염된 폐수를 하류로 내보내어 교환하게 된다.

그러나 오염된 하상 침전물로부터의 오염원은 낮은 농도를 가진 수주로 다시 탈착될 것이며, 이 경우에 하상바닥은 오염물의 내부발생원이 된다. 탈착기간은 경우에 따라 오랜시간 계속될 수 있으며 이는 하상침전물에 포함된 오염물의 양에 의존된다.

주기를 가진 비점원, 즉 농업용수등에 의한 유출수는 하천으로의 오염물 유입의 또 다른 경로가 된다. 유입되는 오염물의 양은 첫 호우시기에 의해 지배를 받게 되는데, 이 기간 동안에는 감쇠 및 휘발 과정이 큰 영향을 끼친다.

우발적인 오염물의 배출은 자주 있는 사건들이 아니라, 독성오염물이 하천수질에 미치는 영향을 고려하면 매우 중요하다. 이 경우에는 대부분 높은 농도의 오염물이 배출될 수 있으며 매우 짧은 기간 내에 배출된 총량은 장기간에 걸쳐 계속 배출된 오

* 경북대학교 공과대학 토목공학과 부교수

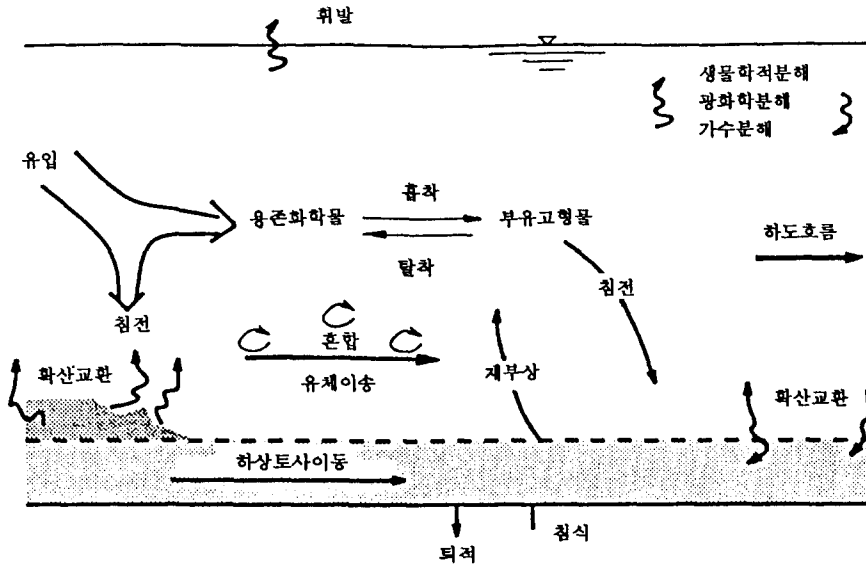
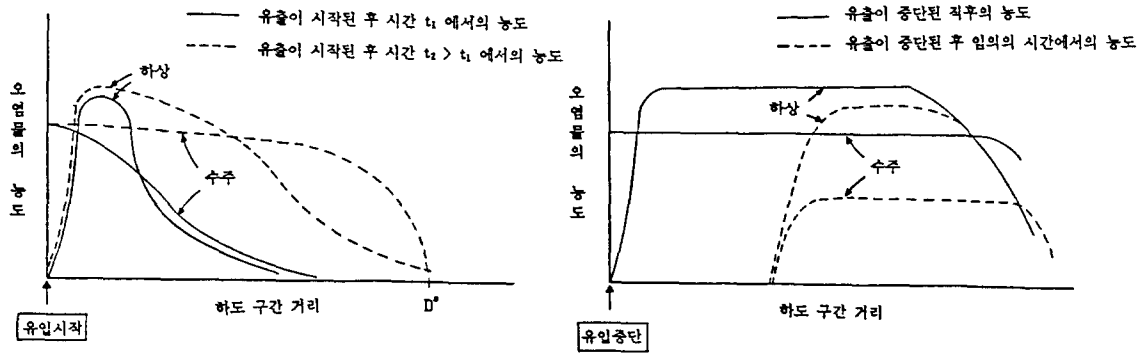


그림 1. 독성 오염물의 하도에서의 반응특성



(a) 유입시작의 경우

(b) 유입중단의 경우

그림 2. 독성 오염물의 유입 및 중단에 따른 하류부에서의 오염물 분포양상

염물의 양과 동등한 경우가 많아 하천수질 관리면에서 큰 어려움을 겪게 된다. 예를 들어 1973년 미시시피강에 수시간 동안 유입된 800,000kg의 크로로포름은 하천에서의 기본농도가 5ppb 인 것을 감안하면 약 300일간의 연속적인 배출에 해당되는 양이 된다.

거의 순수한 형태의 많은 화학물질은 '1'과 크게 다른 비중을 가지기 때문에 주로 물에 대하여 제한된 용해성을 나타낸다. 모든 오염물이 유속과 같이 이동되고, 무한한 용해성을 가지며 그에 따라 확산되는 것은 아니다. 높은 밀도의 오염물들은 하상으로 침전될 수 있고 가라앉은 상태의 침전물로 흡착

되거나 확산됨과 동시에 수주로 천천히 다시 부유시켜 운반된다. 유출된 오염물은 비교적 짧은 일정 시간 동안 수체에 남아 있게 되는데 이것은 흡착 및 확산 과정 뿐만 아니라, 오염물의 용해비에도 의존하게 된다.

'1' 보다 작은 비중을 가진 오염물은 용해되는 동안에 부분적으로 수표면상 또는 수표면 근처에 남아 있게 된다. 이런 오염물에 있어서는 휘발과 광분해는 매우 중요한 작용이다. 오염물이 수주에 용해되어 하류방향으로 이동될 때 확산작용은 침투 농도를 감소시키는데 큰 역할을 하게 된다.

하천으로의 독성오염물의 유입과 중단에 따른 하류부에서의 오염물의 거동은 그림 2와 같다.

그림 2(a)는 오염원의 배출 후의 서로 다른 시간대 ($t_2 > t_1$)에서의 오염물 분포를 나타내고 있다. 독성오염물이 누출되었을 때 수주의 농도는 혼합지점에서 급격히 증대한다. 오염물이 하류로 전파될 때 흡수된 물질의 일부는 오염되지 않은 하상 침전물에 부분적으로 용해된다. 순수한 퇴적이 없음에도 불구하고 부가적으로 층상의 침전물과 수주 침전물간의 교환이 있을 수 있다. 이와 같은 영향으로 수주의 농도는 하류방향으로 진행함에 따라 감소하게 된다. 독성오염물의 영향이 거리 D^* 에 까지 이르기 위해서는 시간 t_1 보다 더 긴 시간을 필요로 하게 된다. 수주의 농도가 D^* 에서 현저하게 나타나는데 소요되는 시간은 그 구간에 대한 하천수의 유하시간보다 훨씬 크게 되는데, 이는 구간거리와 바닥 침전물에 대한 독성물의 축적비 및 그 밖의 여러 요소에 따라 다르게 된다. 독성물의 배출이 일정시간 계속된 후에는 층상의 침전물과의 실제적인 교환은 감소한다. 따라서 수주와 침전물에서의 농도는 어느정도의 거리에 대해 일정하게 된다. 이러한 양상은 그림 2(b)의 실선에 의해 나타내고 있다. 만약 이러한 상황하에서 시간에 대한 오염물 부하가 중단되면 수주의 농도는 배출점의 직하류에서 갑자기 '0' 값에 접근한다. 이러한 경우에는 점진적으로 오염물은 층상의 침전물로 부터 탈착되고 그 결과 바닥침전물은 상류에서 하류방향으로 자연히 전파된다. 이 진행과정은 긴 시간이 소요되며 이 기간중에는 수주에서는 낮은 농도의 오염물이 검출된다.

2. 하도에서 독성물질의 거동특성

하도내에 유입된 독성물질의 거동특성을 파악하기 위해서는 다음과 같은 진행과정이 중요하다.

- ① 혼합부 해석
- ② 점원 배출 해석
- ③ 비점원 배출 해석
- ④ 하상침전물로 부터의 탈착 해석
- ⑤ 낮은 밀도를 갖는 독성오염물의 배출 해석
- ⑥ 높은 밀도를 갖는 독성오염물의 배출 해석

많은 전형적인 유기오염물이 해가 없는 물질로 변환되어지는 반면, 많은 독성물질은 원래 정도로 해롭거나 더욱 해로운 화합물로 변한다. 따라서, 독성물이 하도로 계속 배출되는 경우 농도 형상을 예측하고 다음 사항들을 결정하는 것이 필요하게 된다.

- ① 어느 규정된 한 지점을 통과하는 오염물의 이송비
- ② 어느 규정된 구간에 대한 오염물의 휘발율
- ③ 오염물이 특정 구간에 대한 다른 물질로의 변환율

오염물의 거동은 이와같이 이송, 휘발, 변환 과정으로 구분될 수 있다. 해석을 단순하게 하는 방법중의 하나로서 독성물질을 보존성으로 가정하는 경우도 있는데, 이 경우 사용자는 기준이 위배되었는지를 파악하기 위한 첫 단계의 해석을 수행할 수 있다. 만약 기준농도에 대한 위배가 예상되며 하천에서 독성물질에 영향을 주는 여러가지 진행과정의 고려에 의해 주요지점에 대한 더욱 구체적인 해석이 수행되어야 한다. 이러한 접근법은 많은 작업량이 필요하나 가용한 기법을 적절하게 적용함으로써 해석이 수행될 수 있다.

(1) 혼합부 해석

혼합부에서의 오염물농도는 (1)식과 같이 표시될 수 있다.

$$C_{10} = \frac{C_u Q_u + C_w Q_w}{Q_u + Q_w} \quad (1)$$

여기서, C_{10} : 혼합되는 위치 직하류부에서의 농도

C_{wi} ; 폐수의 용매 및 용질의 농도

C_{ui} ; 혼합되는 위치 상부 하천에서의 용매와 용질의 농도

완전, 혼합시 오염물의 용존상태에서의 농도 C 는 (2)식과 같다.

$$C = \frac{C_0}{1 + k_p S} \quad (2)$$

여기서, k_p ; 선형 분리계수 S ; 부유고형물의 농도

(1)식은 초기 혼합이후 전 수체내 독성물질 농도를 예측할 수 있기 때문에 유용하다. 이것은 점원에 의해 수질기준이 위반되는지를 결정하기 위한 한계적인 평가기준이 된다. 초기혼합이 불완전한 경우에는 오염물은 초기에는 전 하천유량의 일부분에 의해서만 희석되게 된다. 이러한 경우에는 2차원 혼합방정식을 사용하여 더욱 정확한 농도를 예측할 수 있을 것이다. 어떤 적용들에 있어 혼합부 방정식의 사용목적은 하천수질이 위배되지 않는 유량의 최대 허용농도를 직접적으로 찾아내는 것이다.

(2) 점원 배출 해석

점원을 가진 독성물에 대하여 그림 3에서 오염물의 상호작용을 검토하였다. 일반적으로 독성물의 변화는 이것보다 더욱 복잡하나 많은 경우에 있어서 이와 같은 상호작용은 점원 배출, 비점원 배출 및 용해성 오염물의 순간적인 방류에 영향을 주는

일련의 과정을 해석하기에 충분하다고 사료된다. 그림 3의 과정을 기술하여 설명하면 다음과 같다.

- ① 용질은 휘발만 한다고 가정한다.
 - ② 1차 변환과정들은 용질만을 분해시킨다.
 - ③ 흡착과 탈착은 다른 과정보다 훨씬 빠른 비율로 발생한다고 가정한다.
 - ④ 바닥 침전물과의 상호작용을 고려하지 않는다.
- 이런 상호작용에 기초한 점원의 독성물 하류부에서의 농도형상은 (3)식과 같이 표시될 수 있다.

$$C = \left\{ C_0 - \frac{K_v}{K_v + \sum K_i} \frac{P}{K_h} \right\} \cdot \exp \left\{ - \frac{K_v + \sum K_i}{u(1 + K_p S)} x \right\} + \left(\frac{K_v}{K_v + \sum K_i} \right) \frac{P}{K_h} \quad (3)$$

여기서, C ; 점원 하류부 x 지점에서 독성물의 용존상태 농도

C_0 ; $x=0$ 에서 독성물의 용존상태 농도

K_v ; 휘발 계수 K_h ; Henry의 계수

P ; 하천에 접한 대기에서 독성물체의 부분 압력 $\sum K_i$; 독성물을 변환시키는 휘발이 아닌 개개의

1차 감쇠비의 합

k_s ; 분리 계수

$$K_v = \frac{K_v}{D}$$

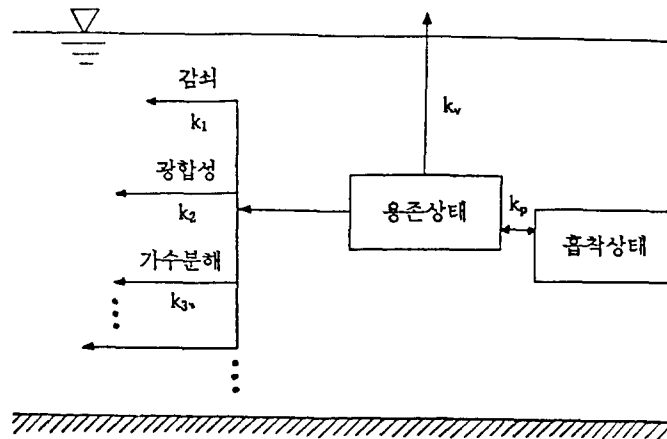


그림 3. 독성 오염물의 하도에서의 반응

이 경우에 부분 용존상태 농도는 미지의 초기 농도 C_0 에 대하여 계산될 수 있으며 이 접근법은 적은 자료만을 필요로 하는 장점이 있다. 같은 방법으로 부분 용존상태 농도는 어느구간의 끝단등과 같은 임의의 특정거리에서도 계산될 수 있다. 또한 부분 농도는 독성물의 허용수준과 관련된 특정값의 농도를 가지게 되는 거리 x 를 계산할 수 있고, 허용기준을 초과하게 되는 하도 구간의 거리도 산정할 수 있다.

(3) 비점원 배출 해석

비점원에 의한 배출량은 모든 점원들로 부터의 오염물의 배출량의 합으로 고려될 수 있다. 예를 들어, 임의 거리에서 $-N$ 개로 분리된 점원을 가진 하천구간을 고려하여 보자. 가장 정확한 해석은 각 점원을 개별적으로 고려하도록 구성하는 것인데, 혼합부와 점원 방정식은 연속적으로 각각 N 번 적용되는데, 이 과정은 탁상계산의 경우 많은 작업량을 필요로 한다. 점원들을 하나의 대등한 비점원으로 고려함으로써 하나의 식을 적용하여 문제를 해석할 수도 있다. 정상상태의 비점원 독성오염물로부터 발생한 하천에서의 용질의 농도는 (4)식과 같다.

$$C = -\frac{K_4}{K_3} + \left(C_0 \frac{K_4}{K_3} \right) \left(\frac{Q_0 + mx}{Q_0} \right)^{-\frac{k_3}{k_2}} \quad (4)$$

여기서, $K_2 = \frac{1 + K_p S}{A_c} m$ $K_3 = K_2 + K_v + \Sigma K_i$

$$K_4 = \frac{C_m}{A_c} m - \frac{p}{H} K_v \quad m = \frac{Q_r Q_0}{x_i}$$

C_m ; 비점원 오염원에서 독성물의 전체 농도

x_i ; 비점원의 거리

Q_r ; 비점원의 종점에서의 하천유량

Q_0 ; 비점원의 시점에서의 하천유량

(4) 하상 침전물로 부터의 탈착 해석

하천수계로 유입된 오염물의 상당부분이 총상의 퇴적물에 침전되는데, 만약 독성물질이 분해작용에 저항하는 성질을 가진다면 독성물질은 오랜기간 동안 침전물로 남아 있게 된다. 이 기간 동안 독성물질은 천천히 수주로 탈착되거나 부유하게 된다. 이

미 제시된 그림 2는 총상의 독성물로 부터의 전형적인 탈착과정을 보여주고 있다. 초기 계산과정에서의 총상 퇴적물속의 오염물의 평균농도를 x_0 라 가정한다. 그 이후의 농도 x 는 질량보존 이론으로 부터 (5)식과 같이 계산된다.

$$x = x_0 \text{ for } x > \frac{u \delta t}{M_s K_p} \\ = 0 \text{ otherwise} \quad (5)$$

여기서, x_0 ; $t=0$ 에서 하상에서의 오염물의 농도 δ ; 침전물 M_s 상태에서 평균수심 M_s ; 하상의 단위면적당 오염된 침전물의 질량 R_p ; 분리계수 U ; 하천의 유속

(5)식에 기초하여 오염부 전면에서의 유효 제거 속도 U_e 는 (6)식과 같고, 어느 특정거리를 통해 독성물이 탈착하는데 필요한 시간 T_d 는 (7)식과 같다.

$$U_e = \frac{U \delta}{M_s K_p} \quad (6)$$

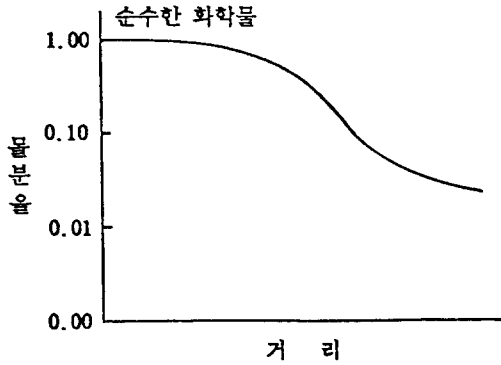
$$T_d = \frac{X_L}{U_e} \quad (7)$$

여기서, x_L ; 오염된 하천 구간거리

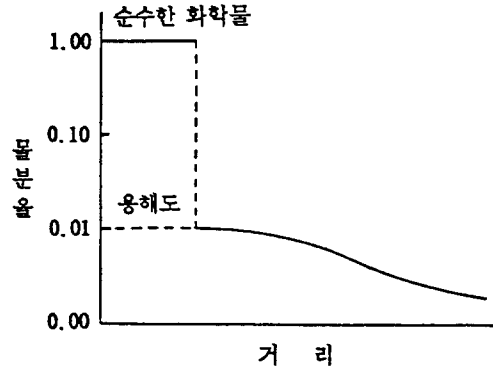
(5) 낮은 밀도를 갖는 독성오염물의 배출해석

많은 독성물질은 단위비중과 동일하거나 낮은 비중을 가진다. 물보다 낮은 비중을 가진 독성물질은 순수한 형태로 누출되어 그 독성물질은 수표면상에서 어느기간 동안 유동된 후 하천수에 유입되어 용해됨에 따라 급속히 휘발하거나 광분해된다. 낮은 비중을 갖는 오염물질의 누출에 대한 해석은 복잡하며 많은 경우에 있어 탁상계산이 어렵게 된다. 하천의 어느 한부분으로 독성물이 누출되면 난류와 유체이동에 의하여 독성물은 횡방향, 종방향 및 연직방향으로 확산되기 때문에 결과적으로 3차원적인 유동특성이 나타나게 된다. 부상한 물질의 확산과 혼합은 이 과정을 더욱 복잡하게 할 수 있다.

이 경우 독성물질의 누출은 많은 경로를 통하여 발생한다. 독성물질이 하천표면으로 직접적으로 방



(a) 무한한 용해도를 갖는 경우



(b) 한정된 용해도를 갖는 경우

그림 4 화합물의 용해도에 따른 농도 분포도

류되는 경우 많은 부분이 순수한 상태에서 직접 휘발하는 주위의 물에 혼합되는 비에 의존한다. 수중 방류의 경우는 이것이 수표면에 이르기 전에 물과 혼합됨으로서 화학물질로 형성하는 것으로서 이 경우 휘발효율은 중요하지 않게 된다.

화학물질이 순수한 형태로 방류될 때 화학물질이 하천에서 혼합되는 정도는 화학물질의 용해도에 의존된다. 어떤 화학물질은 물에서 높은 용해성을 가지는 반면, 다른 화학물질들은 매우 낮은 용해도를 가진다. 그림 4는 이 두가지 상황을 나타내고 있다. 그림 4(a)는 높은 용해성을 가진 독성물질의 경우를 보여주는데, 이 경우 독성물질은 유출된 지점으로부터 임의의 일정거리에 대해서는 순수한 상태를 유지한다. 그리고 몰분율(mole fraction)은 화학물질이 물과 혼합하면서 점진적으로 감소하기 시작한다. 그림 4(b)는 독성물질이 한정된 용해도를 가지는 경우의 상황을 나타내는데, 이 경우에는 순수한 독성물질의 몰분율이 빠르게 감소하고 용해도의 몰분율도 낮아진다.

순간적 누출로 인한 농도 변화형상은 용해도 한계 또는 그 이하에서의 농도가 급격하게 증대된다고 가정하면 (8)식과 같이 표현된다.

$$C = \frac{M_d}{2A_s \sqrt{\pi D t}} \exp\left[-\frac{(x-ut)^2}{4Dt} - K_d t\right] + \frac{K'_v}{K'_v + \sum K_i} \frac{P}{K_H} [1 - \exp(-K_e)] \quad (8)$$

여기서, C; 용존상태 농도 M; 누출된 총질량

$$K_e = \frac{K'_v + \sum K_i}{1 + K_p S} \quad M_d = \frac{M}{1 + K_p S}$$

(6) 높은 밀도를 갖는 독성오염물 배출 해석

과거에는 유류 누출(oil spill)에 대한 해석과 방제기법을 강조하여 왔는데, 이것은 다음과 같은 이유에 기인한 것으로 사료된다.

- ① 선박등에 의해 많은 양의 기름이 하천을 통하여 운송되어지고, 빈번한 누출 사고가 발생한다.
- ② 기름누출의 환경적인 결과들은 매우 심각하다.
- ③ 기름은 부유되어 그 누출이 감지되거나 관측되기 쉽다.

기름과는 대조적으로 많은 위험한 화학물질은 표 1에서와 같이 비중이 '1'보다 크게 나타나므로 순수한 형태는 물에 가라앉는 경향이 있다. 화학물질의 경우에 있어서 일정한 양이 하천으로 배출되면 배출부 근처에서는 화학물질의 용해도 한계에 이르는 농도가 관측될 것이다.

화학물질이 용해되어 하류로 이동할때 수로단면을 통하여 혼합되고 수주안에 존재하는 모든 유기물이 노출될 것이다. 거리가 증가하면서 확산, 감쇠, 휘발과정이 진행되고 전 하천흐름에 의해 제공되는 추가적인 혼합현상이 반영되어 독성물의 농도는 감소하게 된다.

물론 농도를 예측하는 것보다 직접 측정하는 것

표 1 독성오염물의 각종 특성치

Species	Density in Water (g/cm ³)	Solubility in Water (mg/l)	Interfacial Tension(dyne/cm)		
			Air	Water	Vapor
Acetic Acid	1.06	50,000	68.0(30°C)	—	27.8(20°C)
Bromine	2.93	41,700	41.5(20°C)	—	41.5(20°C)
Carbon Tetrachloride	1.595	500	—	45(20°C)	26.95(20°C)
Chloroform	1.5	5,000	27.14(20°C)	32.8(20°C)	—
Dichloroethane	1.256	9,000	23.4(35°C)	—	—
Glycerol	1.26	—	—	63.4(18°C)	—
Hydrogen Peroxide	1.46	50,000	—	—	76.1(18.2°C)
Mercury	13.54	0.0005	470	375(20°C)	—
Naphthalene	1.15	30	28.8(127°C)	—	28.8(127°C)
Phenol	1.071	67,000	40.9(20°C)	—	40.0(20°C)
Trichloroethane	1.325	10	22(144°C)	—	—
Water	1.00	N.A.	73.05(18°C)	N.A.	72

이 더욱 정확하지만 이 경우에는 비용이 많이 든다. 또한, 독성물질이 하상의 임의 지역에 존재하고 유동하고 있기 때문에 독성물질의 위치를 찾는 것도 시간을 필요로 한다. 배출의 용해시간을 추정함으로써 시료 채취계획을 수립하고 실행하는 것이 타당한 것인지를 결정할 수 있다.

3. 결 언

독성물질의 방류는 오랜기간 동안 많은 연구자들에 의하여 큰 관심이 되어 왔으며 이동되는 독성물질의 양과 종류가 증가함에 따라 사회적으로 많은 문제를 야기하고 있다. 현재의 수질해석에 관한 많은 관심은 수은, 납, 카드뮴과 같은 중금속류와 DDT, PCB, Dieldrin 등과 같은 chlorinated organics 등의 수많은 독성물질에 있다. 이와 같은 독성물질들이 생태계에서의 경로 및 최종적인 변환은 때로는 완전히 파악되고 있지 못하기 때문에 현재로서는 유용하고 신뢰성 있는 예측모형의 수식화는 제한을 받고 있다.

유동되고 있는 독성물질의 종류, 하천의 수리, 수문학적 특성에 근거하여 배출 결과에 관련된 가상 상황에 대한 해결책을 구하기 위해 다양한 기법들이 적용될 수 있다. 누출이 발생하기 전에 그 영향을 예견하기 위해 가능한 가상방류 상황도 계산할 수가 있다. 독성물질의 누출이 심각한 결과를 낳는 상황에서 이러한 사전준비는 반드시 필요한 절차로 사료된다.

참 고 문 헌

- Thomann, R.V. and Mueller, J.A.(1987). *Principles of Surface Water Quality Modeling and Control*, Harper & Row, pp.495-598.
- O'Conner, D.J.(1988). "Models of Sorptive Toxic Substances in Freshwater Systems", *J. of Env. Eng, ASCE*, pp.507-574.
- 한건연, 김광섭 (1995). "낙동강 유역에서의 독성오염물 배출에 따른 수질해석 모형의 개발", 한국수문학회지 제28권 제1호, pp.57-69.