

연구노트

남강의 수중보에서 발생하는 이취미 물질에 관한 연구

이 춘식 · 박 현건
진주산업대학교 환경공학과
(2000년 10월 24일 접수; 2002년 4월 19일 채택)

A Study on Odor and Taste from Nam River

Chun-Sik Lee and Hyun-Geoun Park

Dept. of Environmental Engineering, Chinju National University, Gyeongnam 660-758, Korea
(Manuscript received 24 October, 2000; accepted 19 April, 2002)

This study was designed to analyse the odor from Nam river. The characteristic odor in the water occurred from geosmin and phenol, p-cresol and indol were detected from sediment/water samples. The others were detected as alcohols and fat acid compounds.

Algae causing odor and taste were identified as *Oscillatoria* sp. and *Synedra acus*. 15 species of phytoplankton, a zooplankton, an eelworm and chironomus were identified in water/sediment sample.

Key words : Geosmin, Odor, Phenol, p-cresol, indol, Fat acid, Algae

1. 서 론

하천이나 호소에서 발생되는 이취는 흙 냄새, 곰팡이 냄새, 비린내, 풀냄새, 하수냄새 등 종류가 매우 다양하다. 보통 수온이 20°C 이상 유지되고, 일사량이 증가하는 늦은 봄부터 초가을까지 이취현상이 나타나며, 오염된 수역에서는 이취현상이 더욱 심각하다¹⁾. 수변에서 발생되는 각종 이취의 원인을 규명하기 위하여 이취가 발생되는 시점에서 직접 조사를 착수한 시점에서 시료채취를 통한 이취분석을 제외하고는, 일반적으로 수역의 상태는 가변적 이어서 일시적으로 발생되는 이취현상은 소멸되는 경우가 많아 정확한 이취를 규명하기에는 무리가 있는 것이 통례이다. 또한 이취는 자체가 심미적이고 감각적이어서 이취가 정확히 비린내인지 아니면 강한 곰팡이 냄새였는지를 관능적으로 확인하는 것은 어렵다²⁾. 일반적으로 수중보의 설치로 인하여 이취가 많이 발생되는데 이는 부패 또는 부착성 조류가 그 원인이 되는 경우가 많다. 진주시를 관통

하는 남강의 경우 지난 99년 5월 중순부터 칠암동 소재 수중보가 있는 진양교 부근에서 비린내가 발생하기 시작하여 6월 중순까지 인근을 지나가는 행인이나 거주민들에게 불쾌감을 유발시켜 민원을 야기시켰다. 남강댐의 방류량이 증가하고 장마가 시작된 이후에 비로소 이취가 소멸되었다.

하천에서 관찰되는 이취를 발생시키는 대표적인 부착조류의 특징을 각각 살펴보면 *Synedra* sp.는 단독으로 부유생활을 하는 것이 많고, 부착성인 것에는 다수의 세포가 결합하여 부채모양의 군체를 형성하고, 외피는 바늘모양이나 막대기모양으로 길고 가늘며, 중앙부 혹은 양끝이 조금 부풀기도 함과 동시에 통상 그 모양은 가늘고 긴 장방형이다. 부유성인 것이 많이 출현되며 물에 흙냄새를 뛴다. 대량 발생하면 응집침전이 어렵고, 심한 여과지 폐쇄를 시키는 특징을 지닌다. *Oscillatoria* sp.은 완속여과지의 여과막을 구성하는 생물군의 하나이며, 도수로, 침전지, 여과지등의 벽면에 막상으로 부착하여 생육하는 특성이 있다³⁾. 일반적으로 세포의 길이는 4~10μm, 폭 10μm이하이고, 하수도 등 비교적 오염된 수역에 번식하기도 한다. 곰팡이 냄새물질인 2-MIB 또는 geosmin을 생산하는 종도 있으며, 침전지의 물을 배수했을 때 geosmin에 의한 곰

Corresponding Author ; Chun-Sik Lee, Dept. of Environmental Engineering, Chinju National University, Gyeongnam 660-758, Korea
Phone : +82-55-751-3347
E-mail : cslee@ejcc.chinju.ac.kr

팡이 냄새를 느끼게 만드는 원인인 *Oscillatoria splendida*가 있으며, *Oscillatoria tenuis*는 대표적인 이취 물질인 2-MIB를 대단히 고농도로 생산함과 동시에 단지 원수 1mℓ 속에 1~2만개의 세포출현으로 이취를 발생시키는 특징을 가지고 있다⁴⁾. 그리고 *Phormidium sp.*은 호소, 저수지 등과 같은 다양한 수역 내에서 출현하고 곰팡이 냄새물질인 geosmin과 2-MIB을 생산하는 종을 포함하고 있다⁵⁾. 또 침전지의 측벽이나 경사판, 높은곳에 설치된 수조의 내벽에도 부착하여 생육하는 특징이 있으며 일반적으로 상수계통에 대해 많은 문제점을 야기시키는 대표적인 조류이다⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 수중보가 설치되어 있는 남강에서 냄새를 유발하는 부착성 조류의 서식과 부패로 인하여 앞으로도 이런 경우가 빈번히 일어날 것으로 예상되어 이취가 발생되는 시점에서 냄새를 유발시킨 원인규명을 하기 위한 목적으로 수중보 앞 20m지점에서 수질시료와 수중에 부착되어 있는 저질과 수변의 흙통에 흙과 엉켜있는 부착물질을 채취하여 이취에 대한 조사를 실시하여 발생 근원에 대하여 조사·분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 채취

하천의 수변 흙통 및 하상의 저질에 엉겨있는 조류군집 덩어리를 직경 약 5cm 크기로 잘라 250mℓ vial에 1/4정도 담은 후 하천수를 채운 시료와 2개의 500mℓ vial에 수중의 이취물질을 조사할 목적으로 하천수를 채운 시료를 각각 채취하였다. 또한, 하천수와 수변 흙통 및 하상에 형성된 부착물 덩어리를 채취한 시료는 밀봉한 후 광합성과 부패가 일어나지 않도록 차광시키면서 밀봉·보온 운반하였다.

2.2. 이취 표준 물질

2종의 이취물질 표준물질(geosmin, 2-methylisoborneol (2-MIB))의 표준품은 SIGMA제품을 사용하였으며, 이취 표준물질을 메탄올에 녹여 중류수에 적당한 비율로 주입한 후 Gas Chromatography-Mass Selective Detector(GC/MSD)를 이용하여 검량선 작성과 이를 바탕으로 이취 성분을 확인하였다.

2.3. 장치 및 조건

이취원인이 먼저 부착조류에 의한 발생 가능성을 고려하여 흙과 조류가 엉켜있는 부착물질을 형광현미경과 Image analyzer를 이용하여 여러 가지 플랑크톤을 조사하였으며, Gas Chromatography-Mass Selective Detector(GC/MSD)를 이용하여 이취 물

질을 확인하였다. 조류종 확인과 이취 원인을 조사하기 위해 사용된 분석기기 및 분석조건은 각각 Table 1 및 Table 2에 나타내었다.

Table 1. The Analytical Instruments & Methods

Item	Analytical instruments	Analytical methods
Odor compounds	GC/MSD & Purge-Trap	EI mode
Sieve	15~20mesh acryl sieve	H 7cm* Id 14cm

Table 2. Analytical Conditions of the GC/MSD and the Purge & Trap

GC/MSD [I] (GC/MSD + Purge & Trap method)
- GC : varian Star 3400CX
- MSD : Varian Saturn 2000, EI mode
- Column : 624 CB , 60m * ID 0.32mm * 0.18μm
- Oven Temp. : 40℃, Hold 10min, 1st rate 5℃ to 150℃ 2nd rate 4℃ to 250℃
Purge & Trap
- Tekmar LSC-3000 Purge and Trap Concentrator
- Purge Time 8min
- Trap : # J (VOCARB 4000) Desorb 4min (260℃), Bake 5min. (260℃)
GC/MSD [II] (GC/MSD + solvent extraction method)
- HP 5890 series II plus
- MSD : HP 5972a, EI mode
- Column : Ultra 1 , 50m * ID 0.20mm * 0.11μm
- Oven Temp. : 80℃ Hold 2min, 1st rate 6℃ to 120℃ 2nd rate 5℃ to 250℃

2.4. 이취 물질 추출 및 분석방법

2.4.1. 휘발성 물질

이취 물질 중 휘발성을 띤 물질을 대상으로 한 시료추출은 제시한 Table 2의 GC/MSD[I]와 Purge & Trap을 이용하여 수용액 시료 25mℓ를 직접 주입하는 방법을 사용하였다.

2.4.2. 비휘발성 물질

비휘발성이 이취 물질을 대상으로 한 시료분석의 경우에 대해서는 250mℓ 분액여두에 시료 200mℓ를 넣고 이취 물질에 대하여 추출효율이 높은 MTBE 용매²⁾ 50mℓ를 첨가하고 진탕 추출한 다음 용매 층을 분리하여 수기에 받은 후 무수황산나트륨 층을 통과시켜 수분을 제거하고, 활성이 없는 He gas로 purge 시키면서 최종 액량을 0.05mℓ로 농축하여 Table 2의 GC/MSD[II]로 분석하였다. 이 경우에 있어서는 sample injection volume은 1μl, split ratio 30 : 1, 추출 효율을 높이기 위하여 NaCl 10g

을 시료에 첨가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이취 원인

광학현미경으로 동정한 결과 부착 응결물은 대부분이 저질토양과 식물풀랑크톤 이었으며, 우점종은 *Synedra acus* 였다. 또 일부는 *Oscillatoria sp.* 가 확인되어 대부분 이취미를 발생시키는 조류로 확인되었다.

3.1.1. 환경 조건

진양교 아래 수중보는 현장 관찰결과 물의 흐름을 막아 하천수를 월류시키는 방식으로 수중보 하부에는 호소와 같이 많은 부착조류가 서식하고 정체·오염된 수역에서 보이는 모기유충들이 번식하고 있었다. 하천의 측면바닥에는 조류 군체들이 흙과 덩어리를 이루고 있었으며, 그 하상저질 하부에는 부폐를 일으킬 수 있는 상태였다. 하천 측면 홈통에는 부착 도포된 흙덩어리를 제거하고 난 후 녹색 이끼가 존재하고 있었으며, 강한 흙 냄새와 곰팡이 냄새를 유발시키는 것으로 조사되었다. 따라서 하천 측면 홈통에 부착된 물질의 상태로 보아 부착조류의 우점이 생긴 후 남강댐 방류량이 증가되면서 토사의 도포 흔적이 있음을 알 수 있고, 따라서 수중보에 월류되는 수량의 증가에 따라 이취의 발생이 멈춘 것으로 조사되었다. 이 기간 이취 발생특성을 고려해보면 특히 비린 냄새가 지속되었던 기간 동안의 일기 변화와 연관하여 보면 5월 중순부터 6월 15일 까지 약 한 달간 가뭄이 지속되었으며, 기온이 30°C 전후이며, 수온이 22~28°C를 유지된 것으로 보아 충분한 일사량에 의한 조류의 생육에 최적한 상태였을 것으로 나타났으며, 이때의 클로로필a의 농도는 20~30 $\mu\text{g}/\ell$ 인 것으로 조사되어, 동기간동안 발생된 이취의 주원인으로서 조류와의 상관성이 가장 많을 것으로 나타났다. Table 3는 남강댐에서 진양교까지 우점조류종과 클로로필a 농도를 나타내었다.

3.1.2. 동·식물풀랑크톤 확인

남강 수중보에서 채취한 시료에서 관찰된 형광현미경 촬영결과 주요 이취 조류종인 *Synedra acus*와 *Oscillatoria sp.*가 조사되었으며, 그 외 채취된 시료에서는 식물풀랑크톤 15종과 동물풀랑크톤 1종, 그 외 깔다구 유충 *Chironomus*가 확인되었다. 따라서 칠암동 소재 남강에 위치한 수중보의 경우 남강댐 방류량에 의존되지만 이취를 발생시키는 시점에 대해서는 물 흐름이 정체되어 토사가 침적과 동시에 투명도의 저하, 하부에는 토사의 침적과 함께

Table 3. Dominant species of phytoplankton and chlorophyll-a concentration

Site	First analysis ('99. 5. 28)		Second analysis ('99. 6. 10)	
	Chl-a ($\mu\text{g}/\ell$)	Dominant species	Chl-a ($\mu\text{g}/\ell$)	Dominant species
Omok bridge	30	<i>Stephanodiscus</i> sp.	7	<i>Synedra</i> sp.
Panmun river	23	<i>Synedra</i> sp.	11	<i>Synedra</i> sp.
Nabul river	14	<i>Synedra</i> sp.	13	<i>Synedra</i> sp.
Chokskru	21	<i>Synedra</i> sp.	10	<i>Synedra</i> sp.
Dongbang hotel	29	<i>Synedra</i> sp.	12	<i>Synedra</i> sp.
Jinyang bridge	30	<i>Synedra</i> sp.	23	<i>Synedra</i> sp.

유기체인 조류침전에 의해 부폐현상을 유발시킬 수 있는 가변적 환경특성을 지닌 수역 임을 알 수 있었다.

3.1.3. 이취 원인 추정

본 연구에 있어 당해 시점에 대해서는 채취된 시료에 있어 후각에 의한 관능검사로는 비린내는 확인되지 않았으며, 단지 곰팡이 냄새만 감지되었다. 그러나 조사결과에 의하면 풀냄새와 곰팡이 냄새를 유발하는 조류인 *Synedra acus* 와 *Oscillatoria sp.* 가 확인되어 많은 냄새 감지오차를 유발시킴을 알 수 있다. 따라서 이취의 경우 개개인이 느끼는 심미적인 영향에 따라 차이가 있기 충분히 있음을 알 수 있다. 복합적으로 냄새를 발생하였을 경우에 대해 이취의 심미적인 영향에 대한 냄새의 감지오차의 경우를 고려하여 채취된 시료를 바탕으로 관능적인 실험을 병행하였다.

시료(1) : 남강 수중보에서 채취하여 냉장보관 시료

시료(2) : 시료(1)을 상온에서 2일간 방치한 시료

시료(3) : 시료(2)와 곰팡이 냄새가 강하게 발생하는 부산의 M정수장에서 채집한 *Oscillatoria sp.* (geosmin 67.7 ppt 검출) 와 섞은 시료

시료(4) : Geosmin 표준액(50ppt)과 풀 냄새유발 조류인 *Microcystis* sp.(클로로필a 농도 200 $\mu\text{g}/\ell$ 이상)를 함유한 상수원수를 섞은 시료

시료(1)~(4)을 30대 초반의 여성 5명, 남성 5명에게 무작위로 냄새를 맡게 한 후 이취결과는 시료(1)에서는 약한 곰팡이 냄새를, 시료(2)에서는 약한 비린내와 자극적인 하수취, 시료(3)에서는 강한 곰팡이 냄새와 하수취를, 시료(4)에서는 강한 곰팡이 냄새만을 감지하여, 다른 종류의 냄새를 혼합하여도 후각으로 판별이 가능한 것으로 평가되었다. 따

라서 비린 냄새는 하천바닥의 부패된 조류에 의해 발생된 것으로 추정할 수 있었다.

3.2. 취기물질의 확인 및 정량

남강 수중보에서 채수한 시료와 하천바닥에서 채집한 조류군체를 각각 섞은 후 상기 이취원인 조사와 같이 냉장 보관하여 즉시 분석한 시료(1)과 상온에서 2일간 방치한 시료(2)를 Table 2의 분석방법에 따라 실험한 결과 20종의 화합물들을 확인할 수 있었으며, MSD(WILLY275)로 확인된 휘발성 및 비휘발성 화합물을 Table 4에 제시하였다. 시료(1)에서는 냄새물질인 geosmin이 36ppt 검출되었으며, 그 외 대부분의 화합물들은 알코올류와 지방산들이었다. 시료(2)에서는 농축과정에서 부패취가 강하게 발생되었으며, 특이한 것은 시료(1)과 달리 Phenol, p-Cresol, Indole이 검출되었다. Fig. 1은 시료(1)을 MTBE 추출에 의해 분석한 결과 [9OD6-19A]를 나타내며, 또한 시료(2)를 MTBE로 추출한 결과[9OD6-19B]와 비교하여 나타내었으며 시료(1)에서 확인된 화합물 이외의 것을 TIC(Total Ion Chromatogram)에 명명하였다.

TIC(9OD6-19A)에 명명하였다. TIC를 비교하여 보면 시료(1)의 MSD 결과와는 달리 부패시킨 경우 생성물질의 변화가 확인됨을 알 수 있었다. 시료를 실온에서 2일간 방치한 시료(2)에서는 채집 즉시

조사한 결과인 시료(1)과는 달리 Table 3에 제시된 것처럼 황화합물(Dimethyl disulfide, Dimethyl sulfide, Carbon disulfide 등)의 생성이 두드러지게 나타났으며, 이로 인하여 부폐취를 발생시키는 것으로 조사되었다. 또한 부폐로 인하여 분변취의 원인 물질인 Indole의 생성량이 급격히 증가 생성되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

1999년 5월에서 6월 중순경 남강 수중보의 비린 냄새발생 원인을 규명하기 위하여 조사한 결과 이취원인은 다음과 같다.

1. 주요 이취 조류종인 *Synedra acus*와 *Oscillatoria sp.*가 조사되었으며, 그 외 채취된 시료에서는 식물플랑크톤 15종과 동물플랑크톤 1종, 그 외 깰다구 유충 *Chironomus*가 확인되었다. 땅 방류량에 의존된 남강 수중보의 이취 발생은 물 흐름이 정체되어 토사의 침적과 동시에 투명도의 저하, 토사의 침적과 함께 유기체인 조류침전에 의해 부폐현상을 유발시킬 수 있는 가변적 수환경 특성을 지닌 수역 임을 알 수 있었다.

2. 남강 수중보에서 채수한 수질시료와 하상 저질

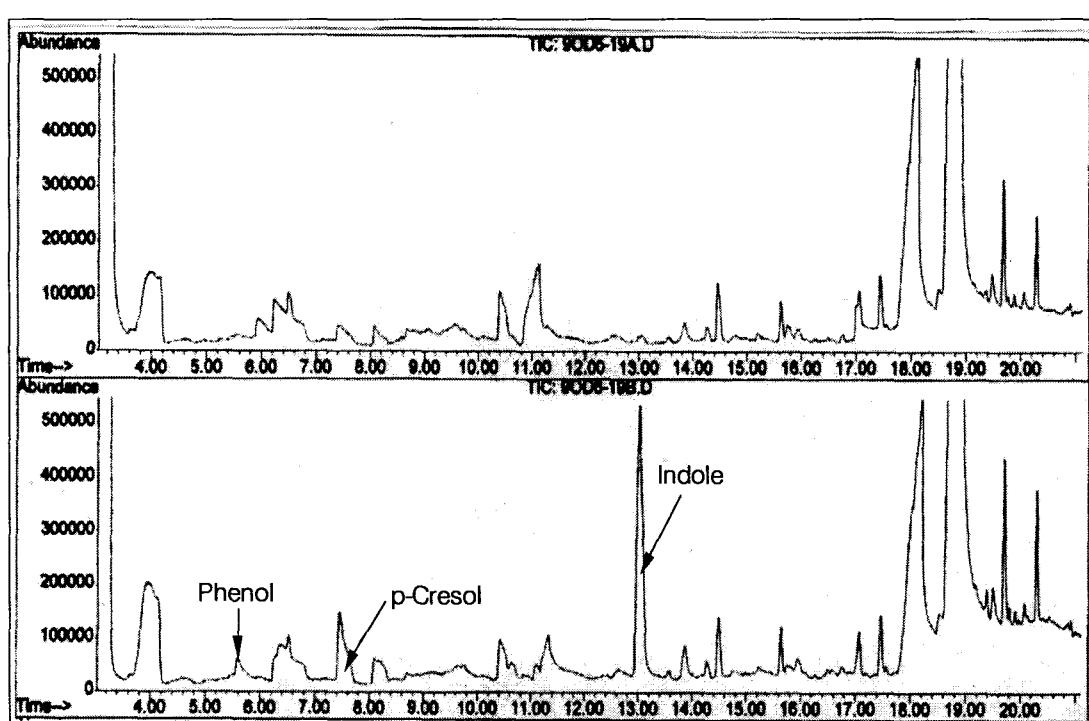


Fig. 1. The TIC of by-products by biomass [initial state (9OD6-19A) and septic state(9OD6-19B)].

Table 4. Identification of Compounds of by-products

No	Compound Name	Mass Ion	MW	CAS#
1*	Propanoic acid, 3-(acethylthio)-2-methyl	43', 74", 102	162	33325-40-5
2*	Dimethyl sulfide	62', 63", 53	62	75-18-3
3*	Carbon disulfide	76', 45", 62	76	75-15-0
4*	1-Propanthiol	76', 45", 59	76	107-03-9
5*	Monopropyl carbonotrihaloate	76', 49", 84	152	68060-07-1
6	Chloroform	83', 47, 118	118	67-66-3
7*	Thiophen	84', 58", 39	84	110-02-1
8	Dichlorobromomethane	83', 47, 129	162	75-27-4
9*	Dimethyl disulfide	94', 45", 79	94	624-92-0
10	Chlorodibromomethane	127', 48, 79	206	124-48-1
11	Bromoform	173', 252, 91	250	75-25-2
12*	Butanamide,N-(2-methoxyphenyl)-3-oxo-	108', 80", 64	207	92-15-9
13*	Hexane, 1-chloro-	91', 55", 69	120	544-10-5
14*	Bicyclohexan, 2-ol, 2-ethenyl	91', 105"	124	None
15*	Methylisopropyl disulphide	80', 122", 64	122	40136-65-0
16*	Dimethyltrisulfide	126', 45", 79	126	3658-80-8
17*	Indole	117', 90", 63	117	120-72-9
18*	Naphthalene	128', 102, 77	128	91-20-3
19	Geosmin	112', 97", 126	182	None
20*	Thiophen, 2-ethyl	97', 112", 77	112	872-55-9

* : New products by septic algae, M1' : Base peak,
M2" : 2'nd peak

및 수변 흉통에서 채취한 군체를 각각 섞은 후 냉장 보관한 시료와 상온에서 2일간 방치한 시료를 분석한 결과 20종의 화합물들을 확인할 수 있었으며, 냉장 보관된 시료에서는 대표적 냄새물질인 geosmin이 36ppt로 검출되었으며, 하상 저질 및 수변 흉통에서 채취된 시료에서는 추가로 Phenol, p-Cresol, Indole이 검출되었다. 그 외 확인된 화합물들은 알코올류와 지방산들이었다.

3. 남강 수중보에서 발생한 이취원인은 하천에 서식하는 조류가 물 흐름이 저해된 수중보 안쪽 바닥에 침전 부착하게 되고, 이어서 토사나 흙 등이 침전되어 도포하게 되면서 침전물 바닥면은 혼기성 내지 임의성 상태로 변화되어 부폐가 진행되면서 불쾌한 냄새의 원인물질로 알려진 폐놀, p-크레졸, 인돌 등이 생성되고, 이들 생성물질 및 geosmin과 같은 냄새물질이 수중보에서 낙차로 인하여 공기중으로 주변의 일정 지역에 발산되어 냄새를 유발시킨 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) 이태용, 1997, 상수원수의 이취미 유발물질 제거, 충북대학교대학원, 박사학위논문.
- 2) 손희종, 김영웅, 유명호, 이춘식, 조인철, 김은호, 성낙창, 1998, 흡착제를 이용한 수중의 미량 이취 물질 분석법 개발에 관한 연구, 부산수질검사소 상수도연구소보, 4, 89-107.
- 3) 이현동, 이의신, 서규태 역저, 1996, 상수도의 생물(사진과 해설), 진리팀구.
- 4) 土屋悅輝, 首藤竜一, 岡本敏彦, 1979, 藍藻 *Oscillatoria sp.* 및 河川水中의 臭氣物質, 衛生化學, 25(4), 216-220.
- 5) Herzing, D. R., V. L. Snoeyink and N. F. Wood, 1997, Activated carbon adsorption of odorous compounds 2-Methylisoborneol and Geosmin, J. of AWWA, 69(4), 223-231.
- 6) 김영웅, 손희종, 유명호, 이춘식, 조인철, 김은호, 성낙창, 2000, 정수처리공정 중 침전지 부착조류 특성과 이취발생에 관한 연구, 대한환경공학회지, 22(5), 887-894.