

집중 강우시 남한강 내 용존 유기물의 성상 변화

오세진 · 우성호 · 허진* · 정명숙** · 신현상†

서울산업대학교 환경공학과

*세종대학교 지구환경과학과

**국립환경과학원 한강물환경연구소

Changes in Dissolved Organic Matter Composition in the Namhan River during a Heavy Rain Event

Seijin Oh · Sungho Woo · Jin Hur* · Myung-Sook Jung** · Hyun-Sang Shin†

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Technology

*Department of Earth and Environmental Science, Sejong University

**Han-river Environment Research Laboratory

(Received 1 May 2009, Revised 2 July 2009, Accepted 3 July 2009)

Abstract

In this study, changes in the composition of dissolved organic carbon (DOC) were investigated using water samples collected at a downstream site of the Namhan River near the Lake Paldang (N37°24' 05.33" E127°32' 25.01") during a heavy rain event from July 23 to July 28, 2008. The DOC concentrations varied from 1.68 to 3.18 mg/L with the maximum value at a peak of the river water level. Each DOC sample was fractionated into three compositions including hydrophilic (Hi), hydrophobic acid (HoA) and hydrophobic neutral (HoN) fractions. The results showed that HoA was most abundant fractions, constituting 47.2~56.5% of DOC. Refractory dissolved organic carbon (R-DOC) contents were also determined by measuring the DOC concentration after 28-day dark incubation of the samples. R-DOC content was in the range from 83 to 99% of DOC and it was significantly correlated with HoA contents ($r = 0.91, p < 0.005$), while it did not exhibit such a good correlation with the fractions of Hi and HoN ($p > 0.02$). Our results suggest that the HoA, which is associated with humic substances, may be a major composition of refractory organic matters in rivers during storm events.

keywords : Natural organic matter (NOM), Rainfall, Refractory dissolved organic carbon, Resin fraction

1. 서론

최근 20년간 한강 수계 주요 취수원인 팔당호와 소양호에서의 유기물 관련 수질변화 추이를 보면 생분해성 유기물 지표 농도(BOD)는 꾸준히 감소하는 반면, 난분해성 유기물을 대표하는 COD 농도는 지속적으로 증가하는 추세이다(국립환경과학원, 2005; 김재구 등, 2007). 이러한 COD 농도의 증가 추세는 수계 내 난분해성 유기물의 지속적인 유입에 기인하는 것으로 판단되며, 그 증가 원인의 규명을 통한 체계적인 관리가 필요하다.

호수와 하천수 내 자연유기물(natural organic matter, NOM)은 다양한 유기물 성분의 불균질 혼합체로서, 각 유기물 성분의 존재 함량과 물리화학적 특성은 생성기원과 주변 환경 등에 영향을 받는다(Thurman, 1985). 따라서 NOM 성분의 물리화학적 특성에 따른 분획과 이에 따른 물질특성에 대한 정보는 오염원의 규명과 관리 방안 도출

에 유용한 기초자료가 될 수 있다. Aoki 등(2004)은 일본 내 최대 호수의 하나인 Lake Biwa를 대상으로 DOC의 시공간적 변화를 추적하기 위하여 XAD 수지 분획을 통해 NOM 성분을 소수성 산, 중성, 염기 및 친수성 산, 중성, 염기 등 6개 성분으로 분류하고, 호수 내 COD 증가요인으로 소수성 산과 친수성 산 성분을 지목한 바 있다. 또한 소수성-산 성분의 주요 기원은 유입하천 주변의 토양 휴믹 물질(humic substances)이며 친수성 산은 플랑크톤에 의한 내부생산에 기인하는 것으로 보고하였다. 여기서 소수성-산 성분에 해당하는 휴믹물질은 흔히 지표수 DOC의 약 30~70%를 차지하는 대표적인 난분해성의 NOM 물질로 알려진다(Thurman, 1985). 휴믹물질은 기원과 생성환경에 따라 다양한 물리화학적 특성을 가지고 있어 DOC 발생 근원 및 특성 관련 연구에서 중요한 지표물질로서 이용되고 있으며(Stevenson, 1985), 정수 처리 공정에서의 소독부산물 발생과 응집, 막 여과 등 수 처리공정에서의 효율 저하에 영향을 미치는 것으로 알려지고 있어 수질개선 측면에서도 관심의 대상이 된다(Edzwald et al., 1985; Suffet and MacCarthy, 1989).

† To whom correspondence should be addressed.

hyuns@snut.ac.kr

팔당호는 한강 수계의 제일 하류 쪽에 위치하며 남한강과 북한강 및 경안천이 합류하는 호수로서 평균 체류시간이 약 1주일로 짧고 상류 수계의 유입량과 수문조작에 따라 체류시간이 변화하는 대표적인 하천형 호수로 알려진다(김종민 등, 2005). 따라서 팔당호는 소양호와 대청호와 같은 호소형 호수에 비해 상대적으로 유역의 강우 및 오염물질의 배출 등에 기인하는 외부기원(allochthonous) 유기물에 의한 부하가 높을 것으로 예측된다. 박혜경 등(2004, 2005)은 팔당호 유기물 수지산성 연구를 통하여 내부생산 기여도는 체류시간에 의해 절대적으로 영향을 받으며, 체류시간이 5일 이하였던 7~9월에서는 5% 이하의 매우 낮은 기여도를 보임을 보고한 바 있다. 이는 우리나라가 몬순(monsoon) 기후의 영향으로 홍수기인 6~9월의 장마와 태풍 기간에 연 강우량의 2/3가 집중하여 발생하며, 표토층이 얇아 호수 유역의 보수능력이 적어 홍수 시 급격한 외부 유출량 증가를 나타내는 특성에 기인한다(한강홍수통제소, 2008). 이러한 여름철 집중 강우는 수 중 유기물의 근원이 되는 DOC의 존재량과 특성에 급격한 변화를 야기할 수 있으며(김재규와 김범철, 2005; 유순주 등, 2005; 주기재 등, 2004; Kim et al., 2000), 이에 대한 연구는 호수 수질 관리 측면에서 중요한 의미를 가진다.

본 연구는 여름철 집중 강우가 하천의 용존 유기물 성상 변화에 미치는 영향을 조사하기 위한 목적으로 수행하였으며, 남한강 수역의 팔당호 유입지점에서의 강우 시 채취 시료를 대상으로 유기물 함량 및 XAD 수지분획을 통한 유기물 성분 분포특성을 조사하였다. 또한, 동일 시료를 대상으로 암실배양법을 통한 난분해성 유기물 함량 측정 및 유입 유기물 성분별 함량과의 상관성 분석 등을 통해 난분해성 유기물의 특성을 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취

시료채취는 팔당호 유입하천 중 남한강 수역의 이포대교(N 37° 24' 05.33" E 127° 32' 25.01")에서 장마가 내렸던 2008년 7월 23일 20:00시부터 7월 28일 16:00시 사이에 이루어졌다. 강우 발생 시의 시료는 한강홍수통제소에서 제공하는 이포대교에서의 실시간 수위표와 현장 상황을 토대로 수위 상승기와 최고점 및 하강기를 포함하여 8개 물 시료를 채취하였다. Fig. 1은 시료채취 지점에서의 수위와 강수량 및 강우 시간대별 시료채취 시점(○)을 나타낸 것이다. 물 시료의 채취는 이포대교 교각에서 이루어졌으며, 염산 용액으로 세척하여 준비한 2 L 채수병(HDPE, Nalgene)을 사용하여 하천의 상층수(10~50 cm)를 채집하는 방식으로 수행하였다.

2.2. XAD 레진에 의한 용존 유기물의 분획

용존 유기물의 분획은 국제휴믹학회(Aiken, 1985) 및 Imai 등(2002)의 방법에 따른 XAD 레진 흡착법을 적용하였으며, 소수성 산(HoA), 소수성 염기(HoN), 친수성 성분

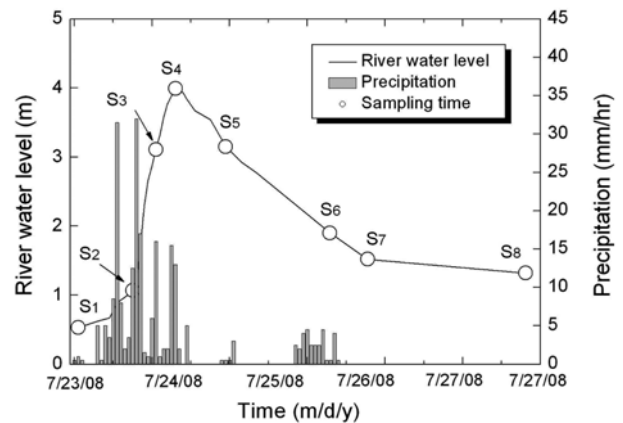


Fig. 1. Precipitation, river water level and sampling times during a severe rain events at Namhan river.

(Hi) 등으로 분류하였다. 여기서 친수성 성분은 물 분자와 결합을 만들기 쉬운 성분으로서 카르복실산과 단백질, 탄수화물 등의 작용기를 포함하며, 소수성은 물분자와 결합을 만들기 어려운 성분으로 탄화수소, 카보닐(소수성 중성) 및 휴믹물질(소수성산) 등의 화합물을 포함하는 것으로 알려졌다(Choi et al., 2003; Namour and Muller, 1998).

XAD 레진은 Amberlite 계열의 XAD-8(Aldrich Co)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 XAD-8 레진은 40~60 mesh의 입자크기로 평균비표면적 $160 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균공극 225 \AA 이었다. XAD 레진은 중합체 제조과정에서 잔류하는 단량체 등의 불순물을 제거하기 위하여 Curtis and Rogers(1981)이 제안한 방법에 준하여 다음과 같이 정제하여 사용하였다. 즉, (i) 레진을 0.1 N NaOH 용액에 침지시켜 슬러리 상태로 하루 동안 방치한 후 알칼리 용출 불순물과 함께 슬러리 표면에 부상하는 미세 입자들을 제거한다. 이과정은 새로운 NaOH로 교환해가면서 5일간 5회 반복한다. (ii) 세척된 XAD 레진은 증류수로 수회 세척한 후 Soxhlet 추출장치에 넣고, methanol, diethyl ether, acetonitrile, methanol의 순서로 추출 세정한다. 이 과정은 각 용매에 대해 5시간씩 실행한다. (iii) 레진은 유리 깔럼에 충전하여 1 L 이상의 증류수를 흘려 준 후, 0.1 N NaOH - 증류수 - 0.1 N HCl 등의 순으로 연속하여 세척한다. 이때 0.1 N NaOH 세척(Blank 2) 및 0.1 N HCl(Blank 1) 세척과정 후반에 각각 약 40 mL의 시료를 따로 모아 분석 바탕용액으로 사용하였다. (iv) 최종 0.1 N HCl로 세척을 마친 레진은 증류수로 세척 한 후, 사용 전까지 50% 메탄올 용액에서 보관한다.

XAD-8에 의한 용존 유기물의 분리는 Fig. 2와 같은 분리 과정을 거쳤으며, 물 시료는 XAD 레진 분리에 앞서 PTFE 재질의 $0.45 \mu\text{m}$ syringe filter(PALL. Co. Ltd)를 이용하여 여과하였으며, 6 N HCl을 이용하여 pH를 2.0 이하로 조절한 후 흘려주었다. 전체 분리과정을 요약하면 다음과 같다. (i) XAD 레진을 플렉스 깔럼($1.5 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$)에 6 cm 높이($\sim 10 \text{ mL}$)까지 충전한다. (ii) pH 2로 조절한 시료 용액(DOC1) 200 mL를 플렉스 깔럼에 $1.0\sim 1.5 \text{ mL/min}$ 의 유속으로 흘려준다. 이 과정에서 시료 내 소수성의 유기물 성분이 정전기적 인력(소수성 결합)에 의해 XAD 레

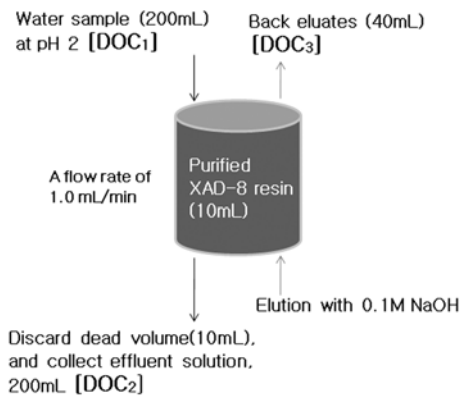


Fig. 2. A procedure of fractionation for hydrophobic and hydrophilic fractions in dissolved organic carbons from water samples.

진에 흡착된다. (iii) 플렉스 컬럼을 통과하는 초기 유출수 10 mL(dead volume)을 받아서 버린 후, 나머지 200 mL의 유출수(DOC₂)를 받는다. 이 부분은 낮은 pH 조건에서 XAD 레진에 흡착되지 않는 친수성의 유기물 성분에 해당한다. (iv) 0.1 N NaOH를 컬럼의 역방향으로 통과시켜 레진에 흡착된 소수성 성분(DOC₃)을 용리시킨다. 이상의 분리과정을 통해 얻은 시료에 대한 TOC(total organic carbon) 측정값을 얻고 다음과 같은 계산식을 통해 각 유기물 성분별 함량을 결정하였다.

$$\text{친수성 유기물(hydrophilic, Hi)} = \text{DOC}_2 - \text{Blank 1} \quad (1)$$

$$\text{소수성 유기물(hydrophobic, Ho)} = \text{DOC}_1 - (\text{DOC}_2 - \text{Blank 1}) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{소수성-산(hydrophobic acid, HoA)} &= (\text{DOC}_3 - \text{Blank 2}) \\ &\times (\text{NaOH 용리부피}/200) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{소수성-중성(hydrophobic neutral, HoN)} = \text{Ho} - \text{HoA} \quad (4)$$

여기서, Blank 1과 2는 각각 XAD 레진을 충전한 컬럼을 통과한 0.1 N HCl와 0.1 N NaOH 용액에 해당한다.

2.3. 난분해성 물질 분석

용존성 난분해성 유기탄소(refractory dissolved organic carbon, R-DOC) 분석은 하천 및 하폐수 시료의 생분해도 실험에서 흔히 사용되는 Servais 등(1989) 방법에 준하여 암실 배양법을 통해 실시하였다. 즉, 채취 시료는 0.1 mm (Standard Sieve, Chung Industrial MFG)로 걸러 비교적 큰 고형물을 제거한 상태에서 배양 플라스크로 옮긴 후, 20°C에서 별도의 식종 없이 28일 동안 암실 배양하였다. 암실 배양 후 시료는 PTFE 재질의 0.45 μm syringe filter (PALL, Co. Ltd)를 이용하여 여과한 후 여액의 잔류 유기물 농도(R-DOC)를 측정하였다. 배양시료는 암실 배양하는 동안 산소가 부족하지 않도록 매일 공기 중에서 약 10분 동안 충분히 흔들여 주었다.

팔당댐 취수구(2008년 10월 16일 채취) 시료를 대상으로 80일 동안 수행한 예비실험결과, 잔류 유기탄소 농도(DOC, TOC)는 일정하게 감소하다가 배양 28일 이후에는 급격한 농도변화를 보이지 않았으며, 28일과 80일 배양 후 유기탄소 농도 사이에 통계적으로 차이가 없었다. 한편 Servais 등(1989)은 20도에서 4주 동안의 암실배양 후 잔류 유기물을, Namour and Muller(1998)은 하수처리장 시료를 대상으로 21일 동안의 암실배양 후 잔류 유기물을 각각 난분해성 유기물로 정의한 바 있다.

2.4. 분석방법

용존 유기물의 농도(DOC, mg/L)는 총유기탄소 분석기(Shimadzu V-series, TOC-CPH)를 사용하여 측정하였다. DOC 농도는 각 시료 당 3회 반복 측정하여 얻은 측정값의 평균으로 나타내었으며, 농도 검정을 위한 표준시료로는 Potassium hydrogen phthalate(Nacalai Tesque, lot no. M6M0255)를 사용하였다. 입자상 유기물 농도(POC, mg/L)는 채취한 물 시료를 0.7 μm 유리 GF/F 섬유여지(Whatman, PA)를 통과시킨 후, 걸러진 입자를 105°C에서 10분 동안 건조 회화 후 원소분석기(Flash EA1112)를 사용한 유기탄소(%) 측정을 통해 결정하였다. 동일 과정을 거친 유리 섬유여지에 대한 예비실험결과 원소분석에 의한 유기탄소 함량이 검출되지 않음을 확인하였다.

BOD는 BOD meter(YSI model 58)를 사용하여 20°C 암 조건 항온 배양기에서 5일동안 배양한 초기와 종기 용존 산소 변화량으로 산정하였다. COD_{Mn} 측정은 국내 수질공정시험법(과방간산칼륨법)을 적용하였으며, COD_{Cr}은 HACH DRB200장비를 사용하여 측정하였다. SS, 탁도, pH 등은 휴대용 수질측정기(TOA-DDK model WQC-22A)를 사용하여 현장에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 함량 및 수질 특성변화

Table 1은 강우발생 시에 채취한 물 시료(S₁~S₈)의 유기물 함량 및 SS, 탁도, pH 측정결과를 나타낸 것이다. 시료의 pH는 7.0~7.6으로 적은 변화를 보인 반면 SS와 탁도와 각각 11.9~475.2 mg/L, 9.8~1064 mg/L의 범위에서 강우에 의한 급격한 증가를 보였다. SS와 탁도의 유입증가는 표에서 볼 수 있듯이 BOD, COD 및 TOC 등 유기물의 유입농도 증가를 수반하였다. BOD₅, COD_{Cr} 농도는 강우 전(S₁)과 최고 수위지점에서의 물 시료(S₄)에서 각각 1.27에서 4.67, 7.90에서 19.0 mg/L로 약 3.7배와 2.4배 증가하였다. TOC (mg/L) 농도에서도 3.16(S₁)에서 12.5(S₄)로 약 4.0배의 상대적으로 높은 증가폭을 보였으며, 용존 유기물(DOC)보다는 입자상유기물(POC)에서의 증가폭이 상대적으로 높았다(1.6배 vs 7.6배). 이는 POC 성분이 DOC에 비교해 강우에 의해 유입되는 SS와 탁도의 증가에 보다 크게 영향을 받기 때문으로 보인다.

Fig. 3에서는 강우로 인한 하천에의 유기물 유입 영향을

Table 1. Impacts of heavy rain on the quality of the river water

Sample	Concentration (mg/L)								pH
	BOD	COD _{Mn}	COD _{Cr}	DOC	POC	TOC ^a	Turbidity	SS	
S ₁	1.27	6.20	7.90	1.93	1.23	3.16	9.8	11.9	7.1
S ₂	3.93	9.80	11.50	2.51	3.93	6.44	26.0	159.5	7.4
S ₃	3.75	12.80	18.60	3.02	11.45	14.48	1064	475.2	7.0
S ₄	4.67	11.40	19.00	3.18	9.31	12.49	594	283.7	7.1
S ₅	4.34	7.00	12.40	2.72	3.94	6.65	243	179.2	7.5
S ₆	2.21	8.20	11.60	2.65	6.34	9.49	1141	169.5	7.6
S ₇	0.61	6.80	12.40	2.43	3.66	6.58	42.0	94.5	7.5
S ₈	0.95	4.20	5.40	1.68	1.69	3.37	10.0	30.4	7.1

^aobtained from the summation of DOC and POC measurement values

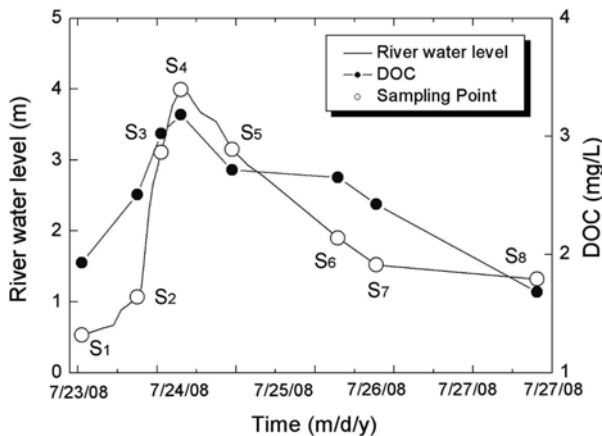


Fig. 3. Changes in DOC concentration(mg/L) during a heavy rain event at Namhan River.

보다 명확히 관찰하기 위하여 하천수위별 채취시료에 DOC 측정값(mg/L)을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 DOC 농도는 하천의 수위와 거의 유사한 패턴으로 변동하였다. 즉, DOC 농도가 수위 증감곡선을 따라 수위 상승기에는 증가하다가 수위가 낮아지는 단계에서 일정하게 감소하였다. 이러한 유기물 농도의 증감양상은 SS와 탁도를 포함한 BOD와 COD 및 TOC 등 모든 유기물 농도 항목에서 유사하게 관찰되었다. 이러한 현상은 수위 상승기에 증가된 유기물이 강우에 의해 하천에 새롭게 유입된 성분이며, 집중 강우 시 하천에의 유입 유량이 많을수록 유입 유기물 성분의 농도도 높아짐을 제시한다(Li et al., 2003, 2005). 한편,

강우에 의한 유기물 농도의 증가는 강우가 끝난 후 시료(S₇, S₈)에서 급격히 감소하여 강우 이전 수준으로 복귀하였다. 이는 강우로 유출된 탁도 물질이 침강에 의해 안정화되고, 초기 강우에 의해 야기된 높은 유기물 농도의 유입이 이 후 풍부해진 수량에 의해 희석되면서 농도가 급격히 감소한 것으로 평가된다.

3.2. 용존 유기물 성분 분포

Table 2는 강우발생시 하천의 용존 유기물 정상변화에 대한 정보를 얻기 위해 수행한 XAD 레진 분리실험 결과로서, 물 시료(S₁-S₈) 중 용존 유기물 성분별(Hi, HoA, HoN) 농도분포를 나타낸 것이다. 상승된 수위에서의 채취 시료(S₃-S₅)에 대한 유기물 성분별 분포(%)는 27.2~33.7(Hi), 47.2~56.5(HoA), 10.5~25.7(HoN)로서 소수성-산(HoA)이 주요 성분임을 알 수 있었다. 또한 HoA와 HoN을 포함하는 소수성 성분(Ho)의 비율이 전체 DOC의 66~73%를 차지하였다. 소수성 물질은 물분자와 결합을 만들기 어려워 친수성 물질에 비교해 미생물에 의한 분해가 용이하지 않은 것으로 알려졌다. 특히, HoA 성분에 해당하는 휴믹물질은 리그닌 계열의 방향족 탄소 골격에 -COOH, -OH 등의 작용기를 포함하는 다양한 형태의 지방족 탄화수소 결합자를 가진 대표적인 난분해성 NOM 물질로 알려졌다(Shin and Moon, 1996; Stevenson, 1985). 한편, 소수성-중성(HoN) 성분은 지방족 탄화수소 및 카르보닐 계열의 화합물로서 HoA 성분에 비교해 탄화수소의 탄소사슬이 길고(>C₉), 2개 이상의 방향족 고리가 연결된 다핵방향족 성분

Table 2. Concentration(mg-C/L) of the DOC fractions of river water during a severe rain event at the sampling sites

Sample	DOC (mg/L)	mg-C/L				%		
		Hi	Ho		Ho/Hi	Hi/DOC	HoA/DOC	HoN/DOC
			HoA	HoN				
S ₁	1.93	0.69	0.79	0.45	1.80	35.7	41.0	23.4
S ₂	2.51	0.94	1.35	0.22	1.67	37.4	53.9	8.7
S ₃	3.02	1.02	1.50	0.51	1.97	33.7	49.4	16.9
S ₄	3.18	1.05	1.80	0.34	2.03	33.0	56.5	10.5
S ₅	2.72	0.74	1.28	0.70	2.68	27.2	47.2	25.7
S ₆	3.15	0.72	1.37	0.57	2.69	27.1	51.5	21.4
S ₇	2.93	0.11	1.22	0.50	2.43	29.2	50.2	20.7
S ₈	1.68	0.42	0.86	0.40	3.00	25.0	51.3	23.7

등을 포함하는 것으로 알려진다(Leenheer, 1981). 이러한 사실은 HoN 성분 역시 HoA와 같이 미생물에 의한 분해가 어려운 구조적 특성을 가짐을 의미한다. 이러한 이유로 국제휴믹학회(IHSS)에서는 HoN을 포함하는 Ho성분 전체를 휴믹물질(HS) 군으로 분류하고 있다(Thurman and Malcolm, 1981).

Table 2 자료를 토대로 강우 시 각 유기물 성분의 분포 특성을 조사하기 위해 채취시점별 Hi, HS, HoN 성분의 농도(mg/L)를 도식화하였고, 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Hi 성분에 비교해 HoA 성분 함량이 유입하천의 수위와 유사한 변동 패턴을 보였으며, 강우 전(S₁)과 최고 수위지점(S₄)에서의 농도(mg/L) 변화폭에서도 Hi 성분이 0.69에서 1.05로 1.5배 증가한 반면, HoA 성분 농도는 0.79에서 1.80으로 약 2.3배의 상대적으로 높은 증가폭을 보였다. Fig. 5는 강우발생 시 하천 수의 DOC 중 Ho와 Hi의 분포특성을 평가하기 위하여 채취 시점별 시료에 대한 Ho/Hi 비를 도식화하여 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ho/Hi 비율은 강우 전(S₁) 1.80에서 최고수위 지점(S₄)에서 2.04로 증가하였으며, 강우가 완전히 멈춘 이후에도 2.43(S₇), 3.00(S₈)으로 지속적으로 증가하는 경향성을 볼 수 있다. 이러한 결과는 강우의 영향으로 인해 하천 수의 용존 유기물 중 Ho 성분의 상대적인 비율이 증가함

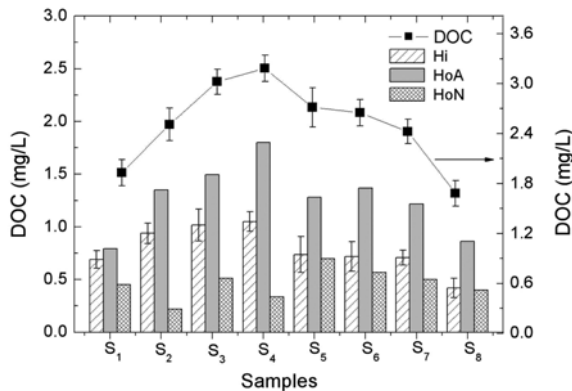


Fig. 4. Changes in DOC concentrations of Hi, HoA and HoN fractions during a severe rain event at the Namhan River.

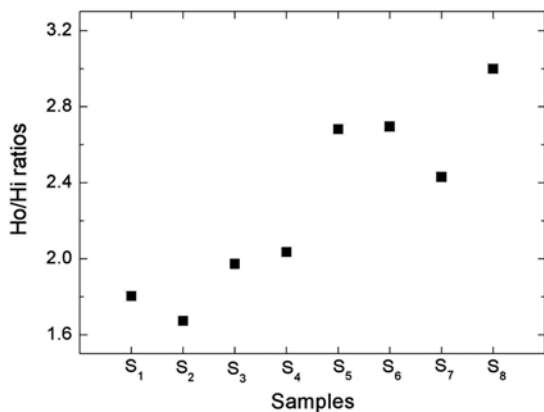


Fig. 5. Changes in concentration(mg/L) ratios of Ho/Hi in DOC during a severe rain event at the Namhan River.

을 입증하는 결과로서 기존 문헌의 결과와도 일치한다(유순주 등, 2005; Li 등, 2005). 특히, 유순주 등(2005)는 국내 용담호와 대청호 호수수 및 하천수를 대상으로 한 년중 자연유기물 함량분포를 조사한 결과에서 여름철 집중 강우 후 분자량이 큰 소수성의 용존 유기물이 증가하며, 유출된 유기물이 난분해성유기물로 잔류함을 보고한 바 있으며, 박정민 등(2007)은 낙동강 수계 시료의 XAD 분획 연구를 통해 대부분의 지점에서 소수성 성분이 약 전체 용존 유기물의 50~80%로 존재하며 이러한 경향은 토양유래의 유기물질의 영향을 많이 받는 본류나 지천에서 상대적으로 높음을 보고한 바 있다. 한편, Ho 성분 중에서는 HoA가 63~84%의 분포범위로 존재하였으며, 강우 전(S₁)과 최고수위 시료(S₄)에서의 각 유기물 성분별 상대분포(Hi/DOC, HoA/DOC, HoN/DOC, %) 비교에서도 Hi와 HoN는 감소한 반면, HoA는 41.0에서 56.5로 약 15%이상의 증가폭을 보였다. 이상의 결과로부터 HoA 성분이 강우에 의해 하천에 유입되는 주요 DOC 성분임을 알 수 있었다. 강우가 끝남에도 소수성 부분의 상대적 비율이 높아지는 이유는 지하수로 인한 기저유출의 영향에서 찾을 수 있다. 앞의 BOD 농도 증가에서도 알 수 있듯이 초기 강우 내에는 상당수 생분해성 물질과 관련한 친수성 물질이 포함될 수 있으나 강우의 소강국면에서는 지하수의 유입으로 인해 지하수 내 풍부한 소수성 유기물질이 하천으로 유입되고 이러한 변화가 유기물 내 상대적인 소수성 분포를 높일 수 있을 것이다. 향후 유기물 기원 추적 연구를 통해 이 설명에 대한 보다 더 과학적인 근거를 제시할 필요가 있다.

3.3. 난분해성 용존유기물 분포 및 상관성 해석

강우에 의해 유입되는 용존 유기물 중 난분해성 유기물에 의한 기여도를 평가하기 위해 강우 시 채취시료(S₁~S₈)를 28일 동안 암실 배양 후 잔류 유기물 농도(R-DOC)를 측정하였고, 그 결과는 Table 3에 제시하였다. R-DOC 농도도 DOC에서와 같이 강우 전과 비교해 강우 발생 시 증가하였다. R-DOC 농도(mg/L)는 강우 전(S₁) 1.81에서 최고수위 지점(S₄)에서 2.77로 약 1.5배의 증가폭을 보였다. 전체 용존 유기물 중에서 R-DOC가 차지하는 함량비(R-DOC/DOC, %)는 83~99%로 나타났으며, 특히 강우 전 시

Table 3. Concentration of refractory organic carbon concentrations and SUVA of river water during a severe rain event at the sampling sites

Sample	DOC (mg/L)	R-DOC (mg/L)	R-DOC/DOC, %	SUVA (m ⁻¹ ·L·mg ⁻¹)
S1	1.93	1.81	93.3	2.02
S2	2.51	2.09	83.3	2.55
S3	3.02	2.67	88.4	2.84
S4	3.18	2.77	86.9	2.89
S5	2.72	2.47	90.9	2.43
S6	3.15	2.95	93.7	2.86
S7	2.93	2.58	88.3	2.63
S8	1.68	1.67	99.2	1.96

료(S₁)에서도 93%의 높은 R-DOC 함량비를 보였다. 이러한 결과로부터 강우 발생 시 하천 수 중 용존 유기물의 대부분은 난분해성 물질로 존재하며, 강우 전 시료에서도 이미 상당부분 난분해성을 띠고 있음을 알 수 있다.

강우 시 유입되는 R-DOC에 대한 용존 유기물 성분별 영향을 평가하기 위하여 R-DOC와 각 유기물 성분별 농도(Hi, Ho, HS, HoN)와의 상관성을 조사하였고, 그 결과는 Table 4에 제시하였다. 상관계수(r)에 대한 분석결과 R-DOC는 HoA 및 이를 포함하는 Ho 성분 농도와 각각 0.91과 0.97(p < 0.005)의 높은 상관성을 보였다. 반면, Hi 및 HoN 성분 농도와는 p 값이 0.02 이상으로 유의한 상관성을 보이지 않았다. Fig. 6은 예로서 HoA 성분과 R-DOC와의 상관성 분석결과를 나타낸 것이다. 이러한 결과로부터 R-DOC는 대표적인 난분해성 유기물로 알려진 HoA 성분(즉, 휴믹 물질)과 높은 관련성을 가짐을 알 수 있다.

한편, 기존 유기물 수질항목이 강우 시 유입되는 난분해성 유기물 농도를 제대로 반영하는지를 평가하기 위해 앞서 얻은 BOD₅, COD_{Mn}, COD_{Cr}와 R-DOC 농도와의 상관성을 조사하였다(Table 4). 그 결과 R-DOC는 BOD와 유의한 상관성을 보이지 않았다(r = 0.205, p = 0.659). 반면 COD_{Mn}와는 상대적으로 높은 상관성(r = 0.611, p = 0.107)을 보였으며, 보다 산화력이 강한 COD_{Cr}과는 95% 신뢰수준(p < 0.05)에서 유의한 상관성을 보였다. 이러한 결과는 BOD 항목은 강우 시 유입되는 난분해성 유기물의 농도를 반영하지 못하며, COD_{Mn}보다는 COD_{Cr}이 보다 효과적으로 난분해성 유기물 농도를 반영할 수 있음을 제시한다. 한편, 용

Table 4. Correlation coefficients(r) between R-DOC and the concentrations of organic carbon fractions of the river water

	DOC	Hi	Ho	HS	HoN
R-DOC	0.977 (<0.005)	0.779 (0.023)	0.973 (<0.005)	0.913 (<0.005)	0.251 (0.549)
		BOD ₅	COD _{Mn}	COD _{Cr}	SUVA
R-DOC		0.205 (0.659)	0.611 (0.107)	0.770 (0.026)	0.876 (< 0.005)

*parenthesis indicate p values

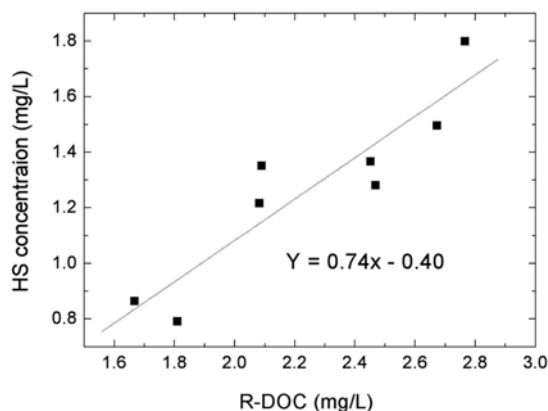


Fig. 6. Correlation between R-DOC and HoA fractions of the river water.

존 유기물의 난분해성 정도를 평가하는데 흔히 사용되는 SUVA값(i.e., UV₂₅₄/DOC)과 R-DOC와의 상관성을 조사한 결과, 상관계수(r) 0.88로 높은 상관성(p < 0.005)을 보였다. 이는 SUVA 값이 강우 발생 시 하천 수중 용존 유기물의 난분해성 정도를 반영할 수 있는 분광학적 지표의 하나로 활용 가능함을 제시하는 것으로서, 기존문헌에서의 결과와도 일치한다. 흔히 SUVA 값은 유기물 중 방향족 화합물의 양과 밀접한 관계를 가지며, 상대적으로 분자량이 큰 소수성 성분에서 높은 값을 나타내는 것으로 알려진다(이두희 등 2008; Chin et al., 1994).

4. 결론

본 연구에서는 하천수 중 유입유기물의 성장에 집중 강우가 미치는 영향을 조사하기 위하여 남한강 수계의 팔당 유입 지점에서 집중 강우 발생시(2008년 7월 23일~7월 28일, 누적강수량 231 mm) 채취한 물 시료를 대상으로 XAD 레진 분리를 통한 용존성 자연 유기물 성분분포와 암실배양을 통한 난분해성 유기물 함량을 조사하였고, 이들 사이의 상관성 분석을 통해 강우에 의한 용존 유기물 유입특성을 해석하였다. 얻어진 주요 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 강우 시 유입 유기물 농도 증가와 수위에 따른 농도 변화 양상에 대한 분석 결과로부터 수위 상승기에 증가된 유기물은 강우에 의해 하천에 새롭게 유입된 성분으로 강우 시 하천에의 유입 유량이 많아질수록 유입유기물의 농도도 높아짐을 알 수 있었다. 강우 발생 시 유기물 농도(BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, DOC, POC)는 항목에 따라 강우 전과 비교해 약 1.6~7.6배 범위에서 급격한 증가를 보였으며, 각 유기물 농도의 증감은 유입하천의 수위곡선과 유사한 패턴을 따랐다. DOC 농도(mg/L)는 강우 전(S₁) 1.93에서 최고수위 시점(S₄)에서 3.18로 약 1.6배의 증가폭을 보였으며, POC 농도(mg/L)는 1.23에서 9.31로 약 7.6배의 증가폭을 보였다.
- 2) XAD 레진 분리를 통하여 강우발생 시 하천수중의 DOC 성분별 분포를 조사한 결과, 친수성(Hi)보다는 소수성(Ho) 성분 함량이 높았으며, 소수성-산(HoA) 성분이 소수성 유기물의 대부분을 차지하였다. 최고수위 지점(S₄) 시료를 기준으로 Ho 성분비율은 DOC의 67%이었으며, HoA 성분이 Ho의 84%로 존재하였다. 또한, 강우 시점별 채취 시료에서의 Ho/Hi 비율이 강우 전(S₁, 1.8)에서 강우가 완전히 멈춘 이후 시점(S₈, 3.00)까지 지속적으로 증가하는 경향성을 보인 것으로 부터 HoA를 포함하는 Ho 성분이 강우에 의해 하천에 유입되는 주요 DOC 성분임을 확인하였다. 이러한 경향은 강우에 의한 토양 유래의 유기물질의 유입 영향 및 기저유출 등에 의한 영향으로 해석가능하며, 유기물 기원 추적 연구 등을 통한 보다 더 과학적인 근거를 제시할 필요가 있을 것으로 판단된다.
- 3) 강우 시 하천수의 DOC 중 난분해성 유기물의 함량분포

를 평가하기 위해 암실 배양(28일)방법을 통해 잔류 용존 유기물 농도(R-DOC)를 측정된 결과, R-DOC가 전체 용존 유기물의 83~99%에 해당하였으며, R-DOC와 각 용존 유기물 성분별 농도(Hi, Ho, HoA, HoN)와의 상관성 해석결과로부터 HoA 성분(즉, 휴믹물질)이 강우 시 유입되는 주요 난분해성 유기물 성분임을 알 수 있었다. R-DOC는 HoA 농도와 높은 상관성($r=0.91$, $p<0.005$)을 보인 반면, Hi 및 HoN 성분과는 p 값이 0.02 이상으로 유의한 상관성을 보이지 않았다.

참고문헌

국립환경과학원(2005). 한강수계 오염총량관리 대상물질 연구사업. 한강수계관리위원회.

김재구, 김범철(2005). 강우기간 동안 소양호내 DOC와 SUVA의 수직 및 수평분포. *공동춘계학술발표회 논문집, 한국물환경학회·대한상하수도학회*, p. 10.

김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김범철(2007). 한강수계 주요하천과 호수 내 TOC와 DOC 분포 및 BOD와 COD 산화를 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(1), pp. 72-80.

김종민, 노혜란, 허성남, 양희정, 박준대(2005). 강우 및 유입 하천수가 팔당호 수질에 미치는 영향분석. *수질보전 한국물환경학회지*, **21**(3), pp. 277-283.

박정민, 허성남, 임태효, 신찬기(2007). XAD 수지분획에 의한 용존유기물질 특성 연구. *대한위생학회지*, **22**(4), pp. 23-32.

박혜경, 이유희, 정동일(2004). 강우기 및 평수기의 팔당호 유기물 수지산정. *Korean J. Limnol.*, **37**(3), pp. 272-281.

박혜경, 신유나, 변명섭, 김범철, 이욱세(2005). 팔당호의 유기물 수지산정 및 내생산유기물 기여도 평가. *공동춘계학술발표회 논문집, 한국물환경학회·대한상하수도학회*, pp. 119-122.

유순주, 김창수, 하성룡, 황종연, 채민희(2005). 금강 수계 자연유기물 특성 분석. *수질보전 한국물환경학회지*, **21**(2), pp. 125-131.

이두희, 이승식, 신현상(2008). 토양 휴믹물질의 화학적 분광학적 특성에 따른 페난트렌 흡착상수와의 상관성 규명에 대한 연구. *J. KSEE*, **30**(11), pp. 1067-1074.

주기재, 박성배, 이상균, 장광현, 정광석(2004). 장마기의 강우가 낙동강 하류(물금) 수질에 미치는 영향. *낙동강 조사월보*, **89**(5), pp. 3-22.

한강홍수통제소(2008). <http://www.hrfco.go.kr/html/flood/flood-Class.jsp/>.

Aiken, G. R. (1985). *Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances*. In Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation., G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy (eds.), John Wiley and Sons, New York, USA.

Aoki, S., Fuse, Y., and Yamada, E. (2004). Determination of humic substances and other dissolved organic matter and their effects on the increase of COD in Lake Biwa. *Anal. Sci.*, **20**, pp. 159-164.

Chin, Y., Aiken, G., and O'loughlin, E. (1994). Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic

humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, pp. 1853-858.

Choi, K., Imai, A., Matsushige, K., Nagai, T., Kim, Y. H., and Kim, B. (2003). Photoalteration in biodegradability and chemical compositions of algae-derived dissolved organic matter. *Korean J. Limnol.*, **36**(3), pp. 235-241.

Curtis, M. A. and Rogers, L. B. (1981). Effect of molecular size, ionic strength, and pH on retentions of aromatic acids on XAD-8 resins. *Anal. Chem.*, **53**(14), pp. 2347-2349.

Edzwald, J. K., Becker, W. C., and Wattier, K. L. (1985). Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. *Journal of American Water Works Association*, **77**(4), pp. 122-132.

Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y. H., and Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Wat. Res.*, **36**, pp. 859-870.

Kim, B., Choi, K., Kim, C., Lee, U., and Kim, Y. (2000). Effects of the summer monsoon on the distribution and loading of organic carbon in a deep reservoir. Lake Soyang, Korea. *Wat. Res.*, **34**(14), pp. 3495-3504.

Leenheer, J. A. (1981). Comparative approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, pp. 578-587.

Li, F., Yuasa, A., Chiharada, H., and Matsui, Y. (2003). Storm impacts upon the composition of organic matrices in Nagara River-A study based on molecular weight and activated carbon adsorbability. *Wat. Res.*, **36**, pp. 4027-4037.

Li, F., Yuasa, A., Muraki, Y., and Matsui, Y. (2005). Impacts of a heavy storm of rain upon dissolved and particulated organic C, N and P in the main river of a vegetation-rich basin area in Japan. *Sci. Total Environ.*, **345**, pp. 99-113.

Namour, Ph. and Muller, M. C. (1998). Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: a physical-chemical method for measurement of the refractory part of effluents. *Wat. Res.*, **32**(7), pp. 2224-2231.

Servais, P., Anzil, V., and Ventisque, C. (1989). Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Applied and Environmental Microbiology*, **55**(10), pp. 2732-2734.

Shin, H. S. and Moon, H. (1996). An "Average" structure proposed for soil fulvic acid aided by DEPT/QUAT ¹³C NMR pulse techniques. *Soil Science*, **161**, pp. 250-256.

Stevenson, F. J. (1985). *Geochemistry of soil humic substance*, in : Humic Substances in soil, sediment and water, G. R. Aiken, D. M. Mcknight, and R. L. Warshaw (eds.), John Wiley and Sons, New York, USA.

Suffet, I. H. and MacCarthy, P. (1989). *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, ACS, Washington DC., pp. 385-813.

Thurman, E. M. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Water*. Kluwer Academic Publisher, Denver, Colorado, USA.

Thurman, E. M. and Malcolm, R. L. (1981). Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, pp. 463-466.