

일반 유기물 항목과 분광특성을 이용한 한강수계 내 난분해성 물질 지표 제시

이보미 · 이태환 · 허진[†]

세종대학교 환경에너지융합학과

Development of Estimation Indices for Refractory Organic Matter in the Han-River Basin using Organic Matter Parameters and Spectroscopic Characteristics

Bomi Lee · Tae-Hwan Lee · Jin Hur[†]

Department of Environment and Energy, Sejong University

(Received 11 May 2011, Revised 8 August 2011, Accepted 9 August 2011)

Abstract

A long-term water quality monitoring in the Han River Basin reveals a consistent increasing trend for the concentration of refractory organic matter (R-OM) in major monitoring sites of the watershed. Because the determination of R-OM concentrations typically requires a long time of microbial incubation, it is essential to present the estimation indices for R-OM for an efficient watershed management. In this study, a number of surface water samples were classified into three groups, each of which were collected from Lake Paldang, rivers at rain and non-rain events, respectively. The corresponding R-OM concentrations were correlated with biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), and total organic carbon (TOC) concentrations as well as ultraviolet and fluorescence intensities of the filtered samples. Among the traditional organic matter parameters, TOC exhibited the highest correlation coefficient with the R-OM concentrations regardless of the types of the sample groups. The equations for converting TOC into R-OM concentrations were finally suggested as $0.43 \times \text{TOC} + 1.12$, $0.44 \times \text{TOC} + 0.61$, $0.24 \times \text{TOC} + 1.28$ for river samples at rain and non-rain events, and lake samples, respectively. TOC-BOD(C), the values of the TOC concentrations subtracted by carbon-converted BOD concentrations, was a good index for estimating the absolute concentrations of R-OM. UV absorbance at 254 nm was well correlated with R-OM concentrations of river samples while fluorescence intensities at 350 nm showed an excellent relationship with R-OM concentration of the lake samples. Our results suggests that simple spectroscopic parameters could be applied for in-situ monitoring tool techniques in watersheds.

keywords : Conversion equation, Fluorescence spectroscopy, Organic matter index, Refractory organic matter, UV absorbance

1. 서론

국립환경과학원(2005) 및 김재구 등(2007)에 따르면 최근 20년간 한강 수계에서 생분해성 유기물 지표인 BOD 농도는 유지 혹은 감소하는 반면 현재 총 유기물 농도를 대표하는 수질항목인 COD 농도는 증가하는 추세를 보이고 있다. 이러한 COD 농도의 장기적 증가 추세에 대해 외부 육상계 난분해성 유기물의 지속적인 유입, 수계 내부생성에 의한 유기물의 난분해성화 또는 기후변화 등이 그 원인이 될 수 있다.

난분해성 물질은 물리적으로 유출되지 않으면 자연적인 분해가 어려워 수계 내 지속적으로 잔존하게 된다. 수계 내 난분해성 물질로 인한 대표적인 환경 피해로는 상수처리 시 소독부산물의 전구체 역할과 막오염 발생으로 인한

수처리 비용 증가가 있으며, 상수원 내 장기적인 탄소원 역할을 함으로서 조류 대증식의 원인이 될 수 있다(허진 등, 2006). 그 외에도 휴믹물질과 같은 난분해성 유기물질은 중금속과 결합하는 특성을 가지고 있어 중금속의 이동성을 증가시키므로 수계 내 중금속의 장기적 축적을 가져올 수 있다(Sekaly et al., 1999). 따라서 수계 내 난분해성 물질의 지속적이며 장기적 모니터링 및 관리방안이 필요하며 이를 위해 난분해성 물질을 쉽게 측정하고 평가할 수 있는 지표의 제시가 요구되는 상황이다.

산업폐수 및 생활폐수 내에 존재하는 폐놀 및 의약품과 같은 특정 난분해성 유해물질이 전체 수계 내에서 차지하는 비율은 아주 미미하며 대부분 수계 내 난분해성 물질은 자연적으로 생성된 자연유기물질로 구성된다(이태환 등, 2010). 일반적으로 휴믹물질은 대표적인 난분해성 유기물질로 알려져 있으며, 자연유기물질 중 휴믹물질이 차지하는 비율은 40~60%로서 큰 편이다. 비록 소수성 성질을 가진 레진을 이용하여 이러한 휴믹물질을 수계 시료로부터 추출

[†] To whom correspondence should be addressed.
jinhur@sejong.ac.kr

하는 방법이 알려져 있으나, 휴믹물질 자체도 일부는 생분해될 수 있으며 지방족 탄화수소 등 비휴믹물질 성분 중에도 난분해성 물질이 존재하기 때문에 휴믹물질 자체가 생물학적으로 분해가 어려운 모든 유기물 성분을 대표한다고 보기는 어렵다(Hertkorn et al., 2002). 실제로 수계 내 존재하는 난분해성 물질은 다양한 기원과 구조를 가진 유기물질의 비균질적인 총합이기 때문에 난분해성 물질 정량화 방법은 특정 유기물질에 대한 분석보다는 총량적인 개념으로 접근해야 한다.

현재까지 사용하고 있는 가장 보편적인 난분해성 물질 정량방법은 유기탄소 농도 측정에 기반을 둔 생분해도 실험으로서 시료를 일정기간동안 암실 배양한 후 잔여 유기탄소를 측정하는 것이다(Servais et al., 1999). 생분해 기간을 단축하려는 노력의 일환으로 미생물 접종 후 유리필터를 넣어 미생물이 자랄 수 있는 공간을 제공하거나(Qualls and Haines, 1992), 생물막이 부착된 생물반응장치(bioreactor)를 이용하기도 하였다(Khan et al., 2003). 그러나 이러한 방법 모두 측정에 여전히 많은 시간이 소비되어 관리 지표로 활용하기 어려운 측면이 있기 때문에 가능한 현재 유기물 지표로 사용되는 BOD, COD, 총 유기탄소(TOC) 농도를 활용하여 수질관리 측면에서 그 연계성을 고려할 필요가 있다. 일반적으로 난분해성 지표로 활용되는 COD_{Mn}의 경우 수계 내에서 TOC와의 상관성이 낮아 총 유기물질 농도를 충분히 반영하지 못하는 것으로 보고된다(김재구 등, 2007). 따라서 향후 수계 내 유기물 지표 전환 시 유기물 지표 연계성에 대한 보완작업이 요구된다. 또한 Baker (2001)와 Hur and Kong (2008) 등 일부 연구자에 의해 하수가 포함된 하천수를 대상으로 형광측정을 통한 생분해성, 난분해성 성분 분석법이 제시되기도 하였으나 형광측정의 경우 형광특성을 가진 유기물 성분만을 정량화할 수 있다는 단점을 가지고 있다.

일반적으로 수계 내 유기물은 외부기원 뿐만 아니라 조류 및 수생식물을 매개로 한 내부생성을 통해서도 발생할 수 있다(Leenheer and Croue, 2003). 외부 유입 유기물은 강우 시 수계 내 토지이용도와 수리수문학적 특성에 따라 그 농도와 특성이 크게 달라지기 때문에 비 강우시 유기물 농도 범위와 성장과 비교할 때 큰 차이가 있을 것으로 예상된다(Nguyen et al., 2010). 실제로 금강의 경우 호수인 대청호와 하천의 계절적 수질 및 UV 흡광도 특성이 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다(유순주 등, 2003). 강우시 증가하는 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon: DOC) 농도의 원인이 토양침출수에 의한 휴믹물질의 유입과 관련된 것으로 보고된 바 있다(Aiken et al., 1993; Inamdar et al., 2008). 호수나 댐 저수지와 같은 정체수역에서는 하천에 비해 내부생성 유기물 생성이 우세하며 입자성 유기물의 조성에서 하천 유기물과 많은 차이를 보일 것으로 판단된다. 정체수역은 고유한 생태계를 형성할 뿐 아니라 외부로부터의 탁수 유입 및 성층현상으로 인해 하천과 구분되는 유기물 농도와 성분을 결정하는 것으로 알려져 있다(신재기 등, 2003). 따라서 수계 내 난분해성 물질에 대한 기

존 유기물 지표와의 상관성 조사는 강우 시 하천 시료, 비강우시 하천 시료, 그리고 호수 시료 등 세 가지 경우를 구분해서 비교할 필요가 있다. 본 연구에서는 (1) 2009년과 2010년 기간 중 한강수계와 팔당호에서 채취한 시료를 대상으로 난분해성 농도 및 분포를 파악하고, (2) 현행 유기물 항목 농도와 유기물 분광특성을 사용하여 난분해성 물질 농도와 분포를 평가할 수 있는 지표를 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

본 연구에서는 2009년과 2010년의 팔당호 유입 하천 주요 지점 및 팔당호 내에서 채취한 시료를 대상으로 하였다. 강우시 시료는 북한강의 청평댐 하류, 남한강의 이포대교 지점, 경안천의 하류지점에서 2009년 4월, 6월, 7월 최소 30 mm 이상의 강우 발생 시에 채취하였다. 비강우시 수계 시료의 경우 2009년 4월, 7월, 10월과 2010년 5월의 팔당호 상류 수계를 대상으로 하였다. 최상류 수원부터 수질측정망 지점을 토대로 팔당호 유입부 지점까지 시기별로 2009년 16지점과 2010년 32개 지점을 포함하여 총 80개 시료를 조사하였다. 호 내 시료는 북한강, 남한강, 경안천의 유입부와 팔당호 취수구 지점 상층, 중층, 하층부에서 2010년 5월부터 11월까지 월 6회, 2010년 5월 1회로 총 7회 조사지점을 대상으로 하였다. 시료 채취 지점은 Fig. 1에 표시하였다. 시료는 현장에서 약 4 L 이상을 2 L PE재질 사각 채수병에 담아 채취하였으며 4°C 이하에서 냉장 보관하여 실험실로 옮겼다. 모든 시료는 실험 전 0.1 mm 체를 이용하여 비교적 큰 고형물을 제거하였다.

2.2. 난분해성 물질 분석 방법

난분해성 물질 분석은 하천과 하폐수 시료를 대상으로 가장 많이 사용하는 Servais 등(1999)의 방법을 사용하였다. 우선 시료를 배양 플라스크에 넣고 매일 충분히 흔들어서 시료 내 산소부족이 없도록 주의하였으며 20°C에서 28일간 암실에서 생분해 하였다. 난분해성 유기물질 농도는 28일 배양 후 남은 용존성 및 입자성 유기탄소 농도의 합로 정의하였다.

2.3. 기존 유기물 항목 및 기타 수질조사

시료의 BOD 농도는 BOD meter (YSI model 58)를 이용하여 20°C 암조건 항온 배양기에서 5일간 배양한 시료의 초기와 종기의 용존산소 변화량을 토대로 산정하였다(Standard method, 2005). COD_{Mn}은 수질공정시험법의 과망간산칼륨법을 사용하였고 COD_{Cr} 농도는 HACH DRB200 장비를 사용하여 전처리 후 흡광광도계(HACH DR 5000)를 사용하여 측정하였다. 또한 시료를 미리 450°C에서 태운 GF/F (Whatman Westchester, PA)에 여과시켜 여액을 총 유기탄소 분석기(Shimadzu TOC-CHP)를 사용하여 DOC 농도를 측정하였다. 입자성 유기탄소(Particulate Organic Carbon: POC)의 경우 여과지를 데시케이터에 넣어 무기탄소를 제

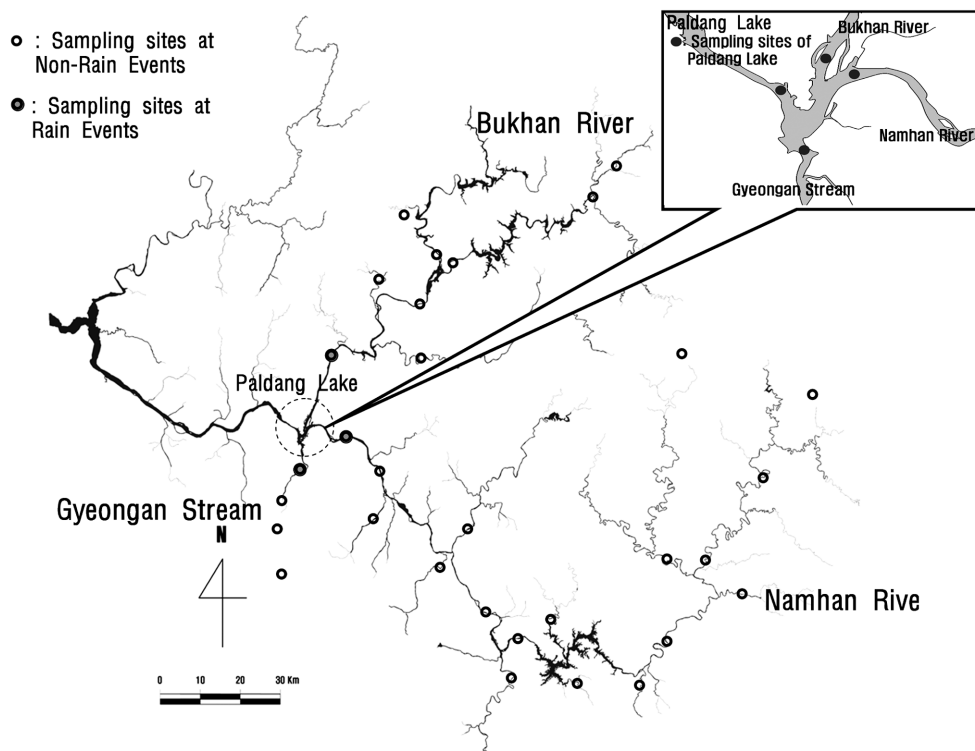


Fig. 1. The sampling sites at upstream of the lake Paldang and within the lake.

거한 후 주석호일에 써서 CHN 원소분석기(Flash EA1112)를 사용하여 분석하였다. 총 유기탄소는 DOC와 POC 농도의 합으로 정의하였다.

2.4. 분광분석 및 기타분석

모든 시료는 GF/F 필터로 여과하여 사용하였다. UV 흡광도계(HACH DR5000)를 사용하여 파장 254 nm의 흡광도(UV₂₅₄)를 구하였으며 이 흡광도 값에 DOC를 나누고 100을 곱하여 고유 흡광도(specific ultraviolet absorbance: SUVA)를 구하였다. 형광분석 시료의 경우 inner-filter 보정 과정을 생략하기 위해 측정 전 시료의 UV₂₅₄의 값이 0.1 이하가 되도록 희석하였다(Baker, 2001). 이후 1N HCl 용액으로 희석 시료의 pH를 약 3.0으로 조절하여 중금속의 영향을 최소화 하였다(Westerhoff et al., 2001). 측정 시 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS50B)의 여기파장과 방출파장을 조절하는 슬릿을 각각 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등의 외부 조건에 따른 변동을 모니터링하고 외부 형광기기와의 비교를 용이하게 하기 위해 표준형광물질을 사용하였다. 이를 위해 0.05 M 황산을 용매로 하여 quinine sulfate dehydrate 100 µg/L를 제조하고 여기파장 350 nm과 방출파장 450 nm에 해당하는 형광세기를 사용하여 시료의 형광세기에 그 값을 나누어 모든 시료의 형광세기의 단위를 quinine sulfate equivalents (QSE)로 표준화하였다(Chen et al., 2007). Synchronous 형광 스펙트럼은 여기파장과 방출파장의 차이를 30 nm로 고정하여 파장 250 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 측정된 Synchronous 형광 스펙트럼 중 피크 값으로

나타난 파장 350 nm의 형광세기를 F₃₅₀으로 정의하였으며 파장 250~300 nm와 350~380 nm의 파장 범위 내 형광세기 합과 전체 파장범위 내 합에 대한 상대비율을 각각 퍼센트 단백질계 형광특성(Percent protein-like fluorescence: %PLF)와 퍼센트 휴믹계 형광특성(Percent humic-like fluorescence: %HLF)으로 정의하였다. 휴믹지표를 구하기 위해 여기파장을 254 nm에서의 방출 스펙트럼 파장 300 nm에서 480 nm까지의 형광세기 합 중에서 앞 1/4에 해당하는 부분과 마지막 4/4에 해당하는 부분의 비율을 구하고 그 비율을 제시하였다(Zsolnay et al., 1999).

3. 결과 및 고찰

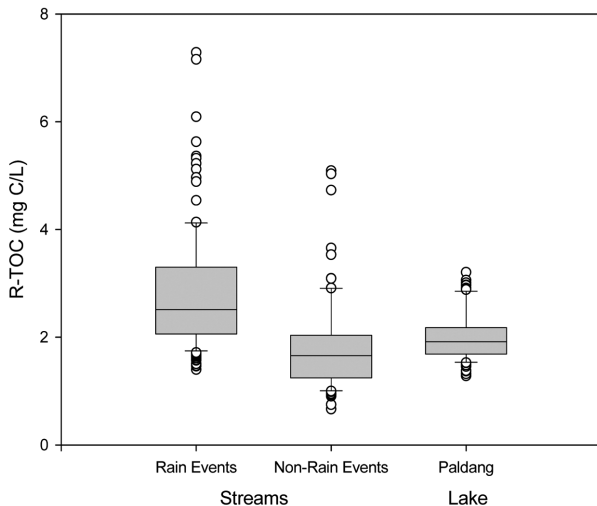
3.1. 난분해성 유기물질 농도 및 분포 비교

강우와 비강우시 한강 수계 내 난분해성 농도와 분포를 비교하였다(Table 1). 용존성 난분해성 물질 (R-DOC) 및 입자성 난분해성 물질(R-POC), 총 난분해성 물질(R-TOC) 농도, 난분해성 물질 분포(R-TOC/TOC) 모두 강우시 하천 시료가 비강우시 하천 및 팔당호 내 시료에 비해 평균적으로 높은 것으로 나타났다. 이 결과는 강우시 난분해성 물질이 수계로 더 많이 유입될 뿐 아니라 유기물 내에 더 많은 난분해성 유기물질이 포함되어 있음을 시사한다. 실제로 한강원수를 대상으로 한 계절별 휴믹물질 분리 결과 강우시 휴믹성분이 증가하는 것으로 나타났다(김현철 등, 2007). 또한 강우시에는 비점오염원을 통해 다양한 기원의 유기물이 유입될 수 있으며(Nguyen et al., 2010) 실지로 탁수와 함께 호수로 유입되는 유기물의 성상이 토양 유기

Table 1. Statistical summary for the concentrations (mg C/L) and the percent distributions of refractory organic matter (R-OM) in Lake Paldang and the upstream rivers at rain events and non-rain events

	Streams		Lake Paldang (n = 84)
	Rain events (n = 126)	Non-rain events (n = 80)	
R-DOC (mg C/L)	1.02 ~ 4.64 (1.87±0.73)*	0.23 ~ 3.97 (1.21±0.63)	0.68 ~ 2.13 (1.46±0.35)
R-POC (mg C/L)	0.14 ~ 3.79 (0.90±0.67)	0.27 ~ 2.28 (0.63±0.36)	0.37 ~ 1.84 (0.65±0.24)
R-TOC (mg C/L)	1.40 ~ 7.29 (2.77±1.11)	0.66 ~ 5.09 (1.84±0.88)	1.28 ~ 3.21 (2.01±0.45)
R-DOC/DOC (%)	26.5 ~ 100 (83.0±13.8)	33.9 ~ 100 (75.0±14.9)	53.5 ~ 97.1 (79.6±9.80)
R-POC/POC (%)	10.3 ~ 100 (72.4±27.6)	19.8 ~ 100 (68.8±29.6)	12.5 ~ 100 (62.1±24.6)
R-TOC/TOC (%)	26.9 ~ 100 (77.7±15.4)	35.2 ~ 100 (71.7±14.8)	23.9 ~ 100 (71.4±18.2)

* Parentheses indicate the mean and the standard deviation.

**Fig. 2.** Variation of the R-TOC concentrations for Lake Paldang and Streams in rain events and non-rain events.

물과 유사하다는 최근 결과와 비교할 만하다(Hur et al., 2008). 또한 난분해성 물질 분포가 입자성(R-POC/POC)과 용존성(R-DOC/DOC)에서 모두 60% 이상의 비율로 존재하는 것으로 나타났다. R-DOC/DOC가 R-POC/POC에 비해 평균값이 더 높은 것으로 조사되었으며 이러한 경향은 다른 연구결과와도 일치한다(장창원, 2006).

난분해성 물질 농도 범위를 세 가지 경우에 대해 비교해 볼 때 강우시 하천 시료가 비강우시에 비해 더 넓은 범위를 보였다(Fig. 2). 비강우시 시료가 최상류에서 하류까지 다양한 공간적인 분포를 가지며 강우시 시료는 북한강, 남한강, 경안천 하류의 각 한 지점에 한정되어 있다는 점을 고려할 때 강우시 시간에 따라 변화하는 난분해성 물질 농도 범위가 비강우시 넓은 공간에서 얻어지는 결과보다 오히려 더 클 수 있음을 보여 준다. 하천 시료에 비해 팔당호 내 시료는 그 농도가 1.3 ~ 3.2 mg C/L로서 세 가지 시

료 중 가장 좁은 범위를 보였다(Fig. 2). 팔당호 시료의 경우 TOC 농도가 높아질 때 난분해성 물질 농도가 함께 증가하는 경향성이 적었다. 팔당호 내 난분해성 물질과 TOC 평균 농도에 대한 상대오차는 각각 22.3%와 43.3%로서 난분해성 물질 농도의 변이가 더 적은 것으로 나타났다. 이 결과는 다양한 농도 범위를 가진 하천 시료가 호수로 유입 후 혼합되면서 상대적으로 그 성상이 균질해지기 때문으로 사료된다. 실제로 팔당호 내 지점 중 가장 높은 TOC 농도를 보이는 지점은 경안천 유입부였으며 조사기간 중 경안천 유입부의 TOC 농도의 평균이 4.54±1.48 mg C/L인데 반해 다른 세 유입 지점의 평균은 2.59±0.83 mg C/L였다.

3.2. 난분해성 물질 농도 지표 제시

한강 수계 내 난분해성 물질 지표 도출을 위하여 세 가지 시료 내 난분해성 물질 농도와 기존 유기물 농도 및 분광특성과의 상관관계를 비교하였다(Table 2.) 여기에 사용된 기존 유기물 항목은 BOD, COD_{Mn}, COD_{Cr}, DOC, POC, TOC 등 총 6개였다. 분광특성은 파장 254 nm의 UV 흡광도(UV₂₅₄)와 synchronous 형광 스펙트럼 중 파장 350 nm의 형광세기(F₃₅₀)를 사용하였다. 이중 UV₂₅₄는 수중 유기물 내 이중 탄소 결합 구조 특히 방향족 탄소구조와 비례 관계가 있으며 F₃₅₀는 유기물 내 펠릭산 농도와 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Chin et al., 1997; Hur et al., 2007).

난분해성 유기물(R-TOC)과 기존 유기물 항목과의 상관관계 비교 결과, 강우시 하천 시료에 대해 모든 유기탄소 농도(DOC, POC, TOC)가 두 가지 COD 항목보다 더 좋은 상관관계를 보였으며 이들 상관관계수(r)는 각각 0.745, 0.615, 0.835로 나타났다. 이에 반해 COD_{Mn}과 COD_{Cr}과의 상관관계수는 각각 0.528 0.564로 나타나 TOC에 비해 낮은 상관성을 보이는 것으로 조사되었다. 이것은 화학적 산화에 의해 소모되는 산소량이 미생물 분해 후 잔류하는 난분해성 유기물 농도를 충분히 반영하지 못함을 시사한다.

비강우시 하천 시료에서는 모든 유기물 항목에서 0.7 이

상의 높은 상관계수를 보였다(Table 2). 특히 DOC와 TOC의 상관계수는 0.9 이상으로 나타나 유기탄소 기반의 유기

Table 2. Correlation coefficients between various indices and R-TOC concentrations at upstream rivers of the lake Paldang and at the lake

	Streams		Lake Paldang (n=84)
	Rain events (n=126)	Non-rain events (n=80)	
BOD	0.487*	0.808***	0.711**
COD _{Mn}	0.528*	0.862***	0.739**
COD _{Cr}	0.564*	0.856***	0.707**
DOC	0.745**	0.939***	0.681**
TOC	0.835***	0.925***	0.698**
UV ₂₅₄	0.608**	0.816***	0.617**
F ₃₅₀	0.317	0.557*	0.840***

* p-value < 1×10⁻³
 ** p-value < 1×10⁻¹⁰
 *** p-value < 1×10⁻²⁰

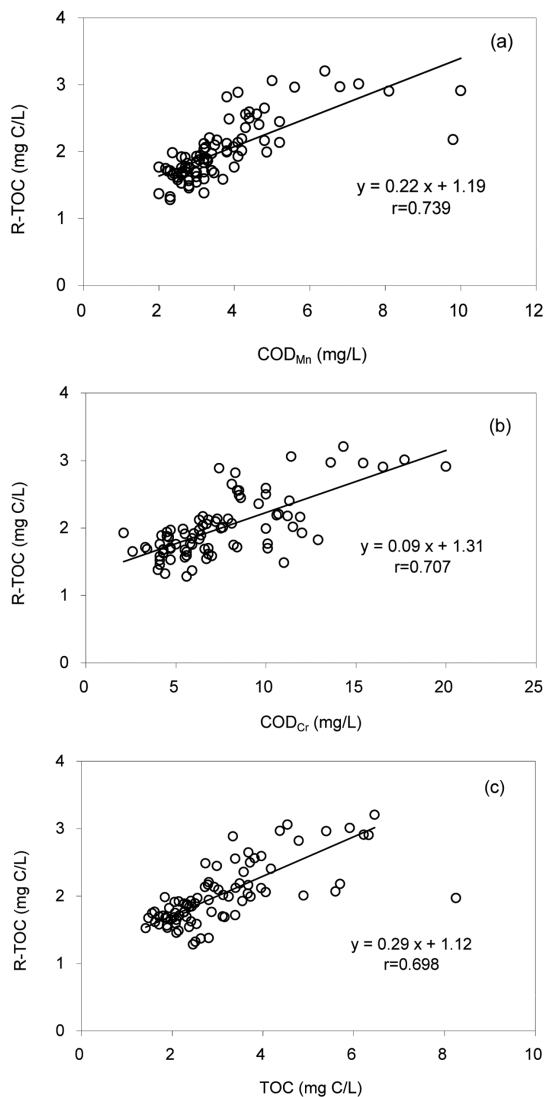


Fig. 3. Relationships between R-TOC and (a) COD_{Mn}, (b) COD_{Cr}, (c) TOC for the lake Paldang.

물 지표가 산소소모량 기준의 COD 농도에 비해 난분해성 물질 농도를 더 잘 반영함을 알 수 있었다.

팔당호의 경우 모든 유기물 항목에서 난분해성 물질 농도와의 상관성이 비강우시 하천 시료에 비해 상대적으로 낮았다. 그 중 COD_{Mn}이 가장 좋은 상관성을 보였으나 6 mg/L 이상의 COD_{Mn} 농도에서 난분해성 물질 농도는 3 mg C/L 내외로 일정한 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 3(a)). COD_{Cr}의 경우 12 mg/L 이상의 농도에서 같은 경향을 보이는 것으로 조사되었다. 이와는 대조적으로 TOC 농도의 경우 비록 상관계수는 0.698로 COD_{Mn}에 비해 낮았지만 고농도를 포함한 전 농도 범위에서 난분해성 물질 상관관계식에서 크게 벗어나지 않는 것으로 조사되었다(Fig. 3(c)).

분광지표의 경우 하천에서는 UV₂₅₄가, 팔당호에서는 F₃₅₀이 좋은 상관성을 보였다(Table 2, Fig. 4). UV₂₅₄는 강우시와 비강우시 하천에서 각각 0.608과 0.816의 상관계수를 보였으며 F₃₅₀은 팔당호 시료에서 0.840의 높은 상관계수를

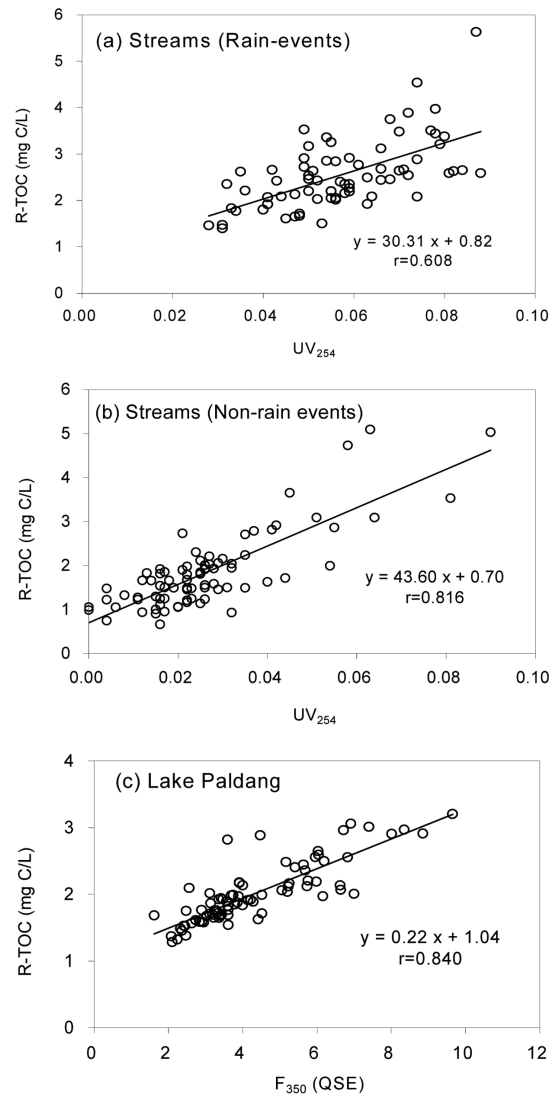


Fig. 4. Relationships between R-TOC and spectral indices for streams upstream of the lake Paldang on (a) Rain events, (b) Non-rain events and for (c) the lake.

Table 3. Regression equations to estimate R-TOC concentrations based on various indices for streams upstream of the lake Paldang and for the lake

Types		Indices	r	Regression equation
Streams	Rain events	DOC	0.745	R-TOC=0.54×DOC+1.46
		TOC	0.835	R-TOC=0.43×TOC+1.12
	Non-rain events	COD _{Mn}	0.862	R-TOC=0.40×COD _{Mn} +0.66
		COD _{Cr}	0.856	R-TOC=0.16×COD _{Cr} +0.85
		DOC	0.939	R-TOC=0.81×DOC+0.48
		TOC	0.925	R-TOC=0.44×TOC+0.61
		UV ₂₅₄	0.816	R-TOC=43.6×UV ₂₅₄ +0.70
Lake Paldang	TOC	0.698	R-TOC=0.24×TOC+1.28	
	F ₃₅₀	0.840	R-TOC=0.22×F ₃₅₀ +1.04	

* p-value < 1×10⁻³

나타냈다. 이 결과는 조류가 호수 내 유기물의 성장에 주요한 기원으로 역할을 하는 점을 고려할 때 형광세기가 흡광도 UV₂₅₄보다 조류기원 유기물 구조를 더 잘 반영하며 호내 유기물의 농도를 예측하는데 더 적절함을 보여 준다. 실제로 흡광도를 이용하는 SUVA 값은 외부기원인 토양 퇴적물 및 낙엽 기원의 유기물에서 높은 값을 나타내며 조류 기원 유기물에서는 낮은 값을 나타낸다(정가영 등, 2009). 또한 조류의 성장 예측과 성장과정에서의 유기물 성분 변화를 관찰하는데 형광측정 방법이 사용된 예가 많이 있다(손문호 등, 2005; Nguyen et al., 2005; Palranti et al., 2000). 흡광도와 형광측정을 이용한 분광지표는 현장에서 신속한 측정이 가능하므로 특정 수계에 적절한 상관관계식을 구축할 경우 현장 연속모니터링이 가능하여 수계 내 난분해성 물질의 관리에 유용한 자료를 제공할 수 있을 것으로 보인다.

각 수계 시료에 대해 좋은 상관성을 보인 주요 유기물 항목 및 분광지표에 대해 1차 회귀식을 구하고 이를 토대로 난분해성 물질 농도 전환식을 아래와 같이 제시하였다(Table 3). 강우시 하천, 비강우시 하천, 호수 시료 등 각 시료 종류에 따라 가장 좋은 상관성을 보이는 하나의 유기물 지표를 제시하고 이를 토대로 시료 종류에 따른 난분해성 물질 전환식을 제시할 수 있다. 다만 강우/비강우, 하천과 호수를 구분하지 않고 수계에 일관된 하나의 지표를 제시하고자 할 때 가장 적절한 지표는 세 경우에 대해 모두 유의한 상관성을 보인 TOC 농도가 될 수 있다. 이를 이용하여 팔당수계 내 난분해성 물질 농도를 산정할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 비강우시 하천의 경우 측정된 COD_{Mn}의 자료를 이용하여 과거 난분해성 물질 농도 산정이 가능할 것으로 판단된다.

난분해성 물질 절대 농도를 산정하기 위해 생분해성 유기물 농도를 반영할 수 있는 BOD 항목을 고려하여 이를 총 유기물 농도에서 차감한 값인 COD_{Mn}-BOD, COD_{Cr}-BOD 그리고 TOC-BOD(C) 농도를 사용하여 난분해성 물질 농도와와의 1:1 상관관계를 비교하였다(Table 4, Fig. 5). 여기서 BOD(C) 농도는 BOD 측정 시 소모된 산소가 모두 이산화탄소로 전환되었다는 가정 하에 BOD 농도를 탄소 농도로

Table 4. Correlation coefficients between various indices and R-TOC concentrations for streams upstream of the lake Paldang and for the lake

	Streams		Lake Paldang (n=84)
	Rain events (n=126)	Non-rain events (n=80)	
COD _{Mn} -BOD	0.301	-0.064	0.169
COD _{Cr} -BOD	0.497*	0.761**	0.573*
TOC-BOD(C)	0.820***	0.906***	0.543*

* p-value < 1×10⁻³** p-value < 1×10⁻¹⁰*** p-value < 1×10⁻²⁰

전환한 계산값이다. 그 결과 세 가지 수계 시료 종류 모두 TOC-BOD(C) 농도가 유의한 상관성을 보였으며 특히 하천 시료에서 가장 좋은 상관관계를 보였다. 강우시 하천 시료는 TOC-BOD(C)가 6 mg C/L 이하일 경우, 비강우시 하천 시료는 4 mg C/L 이하 범위에 한정하여 난분해성 물질 농도 값과 유사한 것으로 나타났다. 그러나 강우시와 비강우시 하천 시료 모두 상관관계식 기울기가 1:1 직선관계보다는 낮은 경향을 보였다(Fig. 5(a),(b)). 이것은 하천 고농도 시료의 경우 입자성 유기물이 더 많이 포함되어 있으며 BOD 측정 시 5일간의 생분해 과정만으로는 이러한 생분해성 입자 유기물 농도를 반영하는데 한계가 있기 때문으로 판단된다.

팔당호 내 시료의 1:1 관계식에서는 하천 시료에서 관찰된 TOC-BOD(C) 농도의 낮은 기울기 경향성이 더 두드러지게 나타났다(Fig. 5(c)). TOC-BOD(C) 농도 2 mg C/L를 기준으로 더 낮은 경우 난분해성 물질 실측 농도가 TOC-BOD(C) 농도보다 오히려 높은 수준을 유지하였는데 이것은 BOD 측정 시 일부 시료에서 조류의 호흡 등으로 인해 실제 생분해에 의해 소모되는 산소량보다 더 초과되었기 때문으로 사료된다(Shin et al., 2000). 2 mg C/L보다 더 높은 농도 범위의 경우에는 이와 반대로 난분해성 물질 실측 농도가 TOC-BOD(C) 농도보다 더 낮았는데 이 결과는 입자성 유기물이 많은 고농도 범위에서 5일간의 BOD 측정 기간이 유기물의 생분해 과정을 충분히 반영하지 못하기 때문으로 설명할 수 있다.

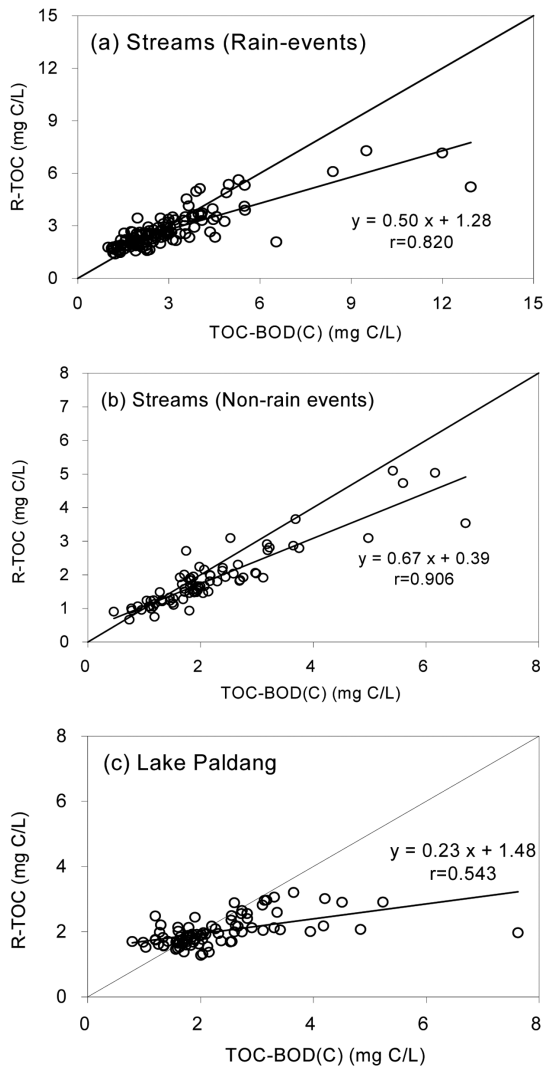


Fig. 5. Relationships between R-TOC and TOC-BOD(C) for streams upstream of the lake Paldang on (a) Rain events, (b) Non-rain events and for (c) the lake.

3.3. 난분해성 물질 분포 지표 제시

수계 시료 내 난분해성 물질 분포 (R-TOC/TOC)에 대한 지표로서 일반적으로 난분해성 지표로 고려되고 있는 COD_{Mn}과 BOD와의 비율(COD_{Mn}/BOD)과 [TOC-BOD(C)]/TOC 비율을 비교하였다. 난분해성 분광지표로는 SUVA, %HLF와 HIX를 사용하였다(Table 5). 그 결과 일부 지표에서 p 값이 0.05 이하로 나타나 통계적으로는 유의한 상관성을 보였다. 그러나 그 상관계수는 모든 경우에 대해 0.5 이하로서 그 상관성이 크지 않은 것으로 조사되었다(Fig. 6). 특히 COD_{Mn}/BOD 비율의 경우 비강우시 하천 시료에서 상관계수와 p 값이 각각 0.352와 0.002로서 통계적인 유의성은 있었지만 Fig. 6에서 관찰할 수 있듯이 실제 상관관계식을 적용하여 난분해성 물질 분포를 대체하기는 어려울 것으로 예상된다. 이러한 낮은 상관계수는 COD_{Mn}의 낮은 산화율 뿐 아니라 수계 내 낮은 유기물 농도 범위에서 관찰되는 BOD의 높은 상대오차 때문으로 사료된다.

일반적으로 유기물 내 방향족 탄소구조가 많을수록 휴믹

Table 5. Correlation coefficients of various indices with R-TOC/TOC distributions for streams upstream of the lake Paldang and for the lake

	Streams		Lake Paldang (n=84)
	Rain events (n=126)	Non-rain events (n=80)	
COD _{Mn} /BOD	0.222 (0.049)*	0.352 (0.002)	0.213 (0.055)
(TOC-BOD(C))/TOC	0.122 (0.175)	-0.404 (1.99×10 ⁻⁴)	-0.061 (0.584)
SUVA	0.494 (8.91×10 ⁻⁶)	0.351 (0.001)	0.332 (0.002)
%HLF	0.369 (0.001)	0.266 (0.017)	-0.048 (0.662)
HIX	0.117 (0.324)	0.051 (0.651)	0.076 (0.490)

* Parentheses indicate the p-value.

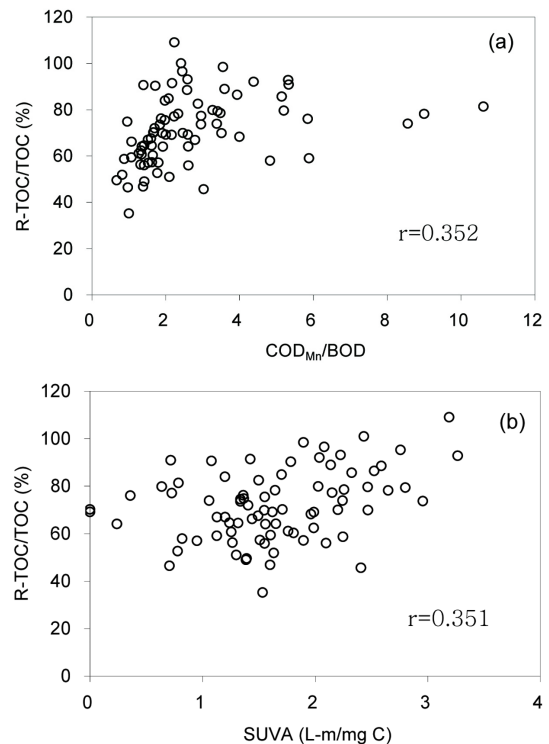


Fig. 6. Relationships between R-TOC and (a) COD_{Mn}/BOD, (b) SUVA for streams upstream of non-rain events.

화 진행과정이 오래될수록 생분해율은 감소하는 경향이 있는 것으로 보고되고 있다(정철우 등, 2007; Kalbitz et al., 2003). 휴믹지표의 경우 단파장에서 느슨한 탄소구조와 장파장에서 단단한 고분자 탄소구조의 상대적 비율을 반영하는 지표로서 그 값이 높을수록 휴믹화가 많이 진행된 것으로 해석된다(Chen et al., 2003). 그러나 많은 수계 시료를 대상으로 한 본 연구결과에서는 기대한 바와 같은 좋은 상관성이 나타나지 않았다. 이것은 분광지표가 전체 유기물 성분 중 흡광도 및 형광 특성을 가지는 일부 유기물질만을 반영하며 입자성 유기물을 반영하는데 한계가 있기 때문으로 사료된다. 추후 연구를 통해 부유물질을 포함한 입자성

유기물을 반영할 수 있는 지표와 함께 다중회귀분석을 실시하여 조사한다면 더 나은 결과가 있을 것으로 기대한다.

4. 결론

한강 수계 내 난분해성 물질 농도 범위는 하천 시료 (1.84 ± 0.88 mg C/L)가 팔당호 내 시료 (2.01 ± 0.45 mg C/L)보다 더 높은 것으로 나타났으며 강우시 (2.77 ± 1.11 mg C/L)가 비강우시 (1.84 ± 0.88 mg C/L)에 비해 더 넓은 농도 범위를 가지는 것으로 조사되었다. 이것은 호수 내 혼합작용과 강우시 하천에 다양한 기원의 유기물이 유입하기 때문인 것으로 판단된다. 팔당수계 내 난분해성 물질의 지표를 제시하고자 할 때, 시료의 종류에 상관없이 난분해성 물질 농도와 가장 좋은 상관성을 보인 지표는 TOC 농도였으며 직선회귀식을 토대로 최종 제시할 수 있는 시료 종류별 난분해성 물질 전환식은 강우 및 비강우 하천시료와 팔당호 내 시료에 대해 각각 $0.43 \times \text{TOC} + 1.12$, $0.44 \times \text{TOC} + 0.61$, $0.24 \times \text{TOC} + 1.28$ 로 조사되었다. 분광지표에서는 하천의 경우 UV₂₅₄가, 팔당호에서는 F₃₅₀이 난분해성 물질 농도와 좋은 상관관계를 보였다. 난분해성 물질의 절대농도 산정을 위한 지표는 TOC-BOD(C) 농도가 가장 적절한 것으로 나타났으나 호 내 시료의 경우 생분해성 유기물 농도에 대한 BOD 측정 한계로 인해 그 적용이 어려운 것으로 조사되었다. COD_{Mn}/BOD 비율과 분광지표 만으로는 난분해성 물질 분포를 대체하기 어려운 것으로 나타났다.

사 사

본 연구는 2009년, 2010년 한강 수계 환경기초조사사업 「한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구」의 일부로 수행 되었습니다.

참고문헌

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

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

김현철, 이석현, 김경주, 유명진(2007). 한강원수로부터 분리된 수중휴믹물질의 계절적 분포와 분광학적 특성분석. *대한환경공학회지*, **29**(5), pp. 540-547.

손문호, Ismayil S. Zulfugarov, 권오섭, 문병용, 정익교, 이춘환, 이진애(2005). 수중 담수적조 원인종들의 형광특성과 적용연구. *Algae*, **20**(2), pp. 133-120.

신재기, 황순진, 강찬근, 김호섭(2003). 하천형 저수지 팔당호의 육수학적 특성: 수문과 수환경 요인. *Korean J. Limnol.*, **36**, pp. 242-256.

유순주, 하성룡, 황종연, 김창수(2003). 금강 수계에서 소독 부산물 생성에 미치는 유기물 특성. *수질보전 한국물환경학회지*, **19**(6), pp. 707-713.

이태환, 이보미, 허진, 정명숙, 강태구(2010). 회귀식을 사용

한 하수처리장 방류수 COD_{Mn} 농도의 총 유기탄소 및 난분해성 물질 농도 전환. *수질보전 한국물환경학회지*, **26**(6), pp. 969-975.

장창원, 김범철, 김재구, 김동환, 한지선(2006). 금강수계 유기물의 시·공간적 변동과 분해속도. *공동 추계학술발표회 논문집*, 대한상하수도학회·한국물환경학회, pp. 706-714.

정가영, 박민혜, 허진, 이승윤, 신재기(2009). 기원별 용존 유기물의 분광특성 및 COD 산화율 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(4), pp. 589-596.

정철우, 손희중, 신현준, 손인식(2007). 단신 : 막오염에 미치는 유기물 분자량 분포특성 및 화학적 구조특성. *한국화학공학회 화학공학*, pp. 669-676.

허진, 신재기, 박성원(2006). 하천 및 호수 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석. *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948.

Aiken, G. (1993). Proceeding of the Workshop on NOM in Drinking Water. *Chamonix*, **37**, pp. 19-22.

Baker, A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science, & Technology*, **35**, pp. 948-953.

Chen, W., Westeerhoff, P., Leenheer, J. A., and Booksh, K. (2003). Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, pp. 5701-5710.

Chen, Z. Q., Hu, C. M., Comny, R. N., Muller-Karger, F., and Swarzenski, P. (2007). Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*, **104**(1-2), pp. 98-109.

Chin, Y. P., Aiken, G. R., and Danielson, K. M. (1997). Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science & Technology*, **31**(6), pp. 1630-1635.

Hertkorn, N., Claus, H., Schmitt-Kopplin, P. H., Perdue, E. M., and Filip, Z. (2002). Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganism. *Environmental Science & Technology*, **36**, pp. 4334-4345.

Hur, J., Chung, N. J., and Shin, J. K. (2007). Spectroscopic distribution of dissolved organic matter in a dam reservoir affected by turbid storm runoff. *Environmental Monitoring and Assessment*, **133**, pp. 53-67.

Hur, J., Hwang, S. J., and Shin, J. K. (2008). Using Synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river. *Water, Air and Soil Pollution*, **191**, pp. 231-243.

Hur, J. and Kong, D. S. (2008). Using synchronous fluorescence spectra to estimate biochemical oxygen demand (BOD) of urban rivers affected by treated sewage. *Environmental Technology*, **29**(4), pp. 435-444.

Inamdar, S., Rupp, J., and Mitchell, M. (2008). Differences in dissolved organic carbon and nitrogen responses to storm-event and ground-water conditions in a forested, glaciated watershed in western New York. *Journal of the American Water Resources Association*, **44**(6), pp. 1458-1473.

Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., and Matzner, E. (2003). Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, **113**, pp. 273-291.

Khan, E., Babcock, R. W., Jongskul, S., Devadason, F. A., and Tuprakay, S. (2003). Determination of biodegradable dissolved organic carbon using entrapped mixed microbial cells. *Water*

- Research*, **37**, pp. 4981-4991.
- Leenheer, J. A. and Croue, J. P. (2003). Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, **37**(1), pp. 19A-26A.
- Nguyen, H. V. M., Hur, J., and Shin, H. S. (2010). Changes in spectroscopic and molecular weight characteristic of dissolved organic matter in a river during a storm event. *Water, Air & Soil Pollution*, **212**, pp. 395-406.
- Nguyen, M. L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., Esparza-Soto, M., and Sommerfeld, M. (2005). Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Engineering*, **131**(11), pp. 1574-1582.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., and Lamotte, M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, **31**, pp. 1765-1781.
- Qualls, R. G. and Hanies, B. L. (1992). Biodegradability of dissolved organic matter in forest throughfall, soil solution, and stream water. *Soil Science Society of America Journal*, **56**, pp. 578-586.
- Sekaly, A. L. R., Mandal, R., Hassan, N. M., Murimboh, J., Chakrabarti, C. L., Back, M. H., Gregoire, D. C., and Schoreder, W. H. (1999). Effect of metal/fulvic acid mole ratios on the binding of Ni(II), Pb(II), Cu(II), and Al(III) by two well-characterized fulvic acids in aqueous model solutions. *Analytica Chimica Acta*, **402**, pp. 211-221.
- Servais, P., Garnier J., Demarteau, N., Brion, N., and Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluent. *Wat. Res. Elsevier Science*, **22**, pp. 3521-3531.
- Shin, S. K., Song, K. O., and Park, C. K. (2000). Evaluation of autochthonous BOD caused by production of algae at different spatial and temporal scales in the eutrophic Nakdong river. *수질보전 한국물환경학회지*, **16**(3), pp. 365-375.
- Standard Method (2005). Biochemical Oxygen Demand 5210, pp. 5-2.
- Westerhoff, P., Chen, W., and Esparza, M. (2001). Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. *Journal of Environmental Quality*, **30**(6), pp. 2037-2046.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., and Saccomandi, F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, **38**(1), pp. 45-50.