

대전광역시 도심하천의 수리화학적 및 동위원소 특성

문 병 진(Byoung-Jin Moon)

대전대학교 지구시스템공학과

정 찬 호(Chan-Ho Jeong)

대전대학교 지구시스템공학과

이 광 식(Kwang-Sik Lee)

한국기초과학연구원

신 형 선(Hyung-Seon Shin)

한국기초과학연구원

요 약

대전광역시의 도심하천인 갑천, 유등천, 대전천을 대상으로 하천수의 수리화학적 특성과 동위원소 특성을 분석하였다. 하천의 수리화학적 특성은 상류에서는 Ca(Mg)-HCO₃ 유형을 보이다가 도심권을 통과하면서 Ca(Mg)-SO₄(Cl)유형으로 전환되고 하류에서는 Na(Ca)-HCO₃(Cl, SO₄) 유형으로 변화를 보였다. 이와 같은 화학적 유형의 변화는 자연적 영향보다는 인위적 오염물질의 유입에 의한 것으로 해석된다. 하천수의 전기전도도와 수리화학적 유형으로 보면 대전천보다는 유등천과 갑천이 비교적 좋은 수질특성을 보인다. 그러나 하수종말처리장에서 방류되는 방류가 합류되는 갑천하류부터는 수질이 급격하게 나빠진다. 하천수의 pH는 상류에서 중성을 보이다가 도심권을 지나면서 최고 pH 9.8정도의 알칼리성을 보인다. 이는 아파트의 우수관을 통한 세제 유입에 기인하는 것으로 보인다. 하천수의 $\delta^{13}\text{C-HCO}_3$ 관계에서 중탄산 함량의 증가에 따른 $\delta^{13}\text{C}$ 값의 증가는 하천수내 CO₂의 기원이 유기물에서 무기물의 영향이 커짐을 의미한다. $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ 의 함량관계는 황산염의 농도가 증가함에 따라서 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 낮아진다. 갑천, 유등천, 대전천의 순으로 황산염의 농도가 증가하고 $\delta^{34}\text{S}$ 값은 낮아지는 경향을 보인다. 이를 바탕으로 볼 때 갑천 중상류의 경우에는 황산염의 기원이 자연적 반응의 비료 등으로부터 유입된 것으로 보이며, 대전천의 경우에는 유기오염에 의한 황산염의 유입이 상당한 것으로 판단된다. 갑천하류는 하수종말처리장의 방류수의 영향이 큰 것으로 해석된다. 대전시 도심하천수의 수리화학적 수질 개선을 위해서는 하수종말처리장의 방류수 기준의 강화, 아파트단지에서의 세제의 유입의 차단, 그리고 부분적인 오염물질의 유입을 차단하여야 할 것이다.

1. 서 론

우리나라 대도시가 가지고 있는 도심하천의 문제는 건천화와 수질오염으로 집약될 수 있다. 도심하천의 맑고, 풍부한 수량의 유지는 도시환경적 측면에서 매우 중요한 문제이다. 대전광역시는 540km²의 면적에 인구 140 만명의 대도시이다. 대전광역시에 발달되어 있는 하

천수계로는 대전천, 유등천, 갑천 등의 3대 하천이다. 대전천은 대전-금산 경계부인 만인산이 발원지로 도심권을 통과하여 유등천과 합류된다. 유등천은 금산에서 발원이 되어 대전의 중심부를 관통하다가 대전천과 합류한 후 갑천으로 흘러 들어간다. 갑천의 본류는 충남과 전북의 경계를 이루는 대둔산이 발원지로 대전시로 유입되면서 건천, 유성천, 지족천, 탄동천 등의 소하천과 합류한다. 소하천과 합류한 갑천은 도심 중심부를 지나면서 대화공단부근에서 유등천과 합류한다. 갑천하류는 북쪽으로 흘러 대청댐에서 방류되는 물과 다시 합류하여 금강으로 유입된다.

하천수의 수질오염에 가장 문제가 되는 생활하수는 대전시의 경우 발생하는 모든 생활하수는 차집 관거를 통하여 하수종말처리장으로 이송되며 하천으로 직접 방류되지 않는다. 이송된 하수는 BOD 20 ppm 이하로 처리된 후 하천으로 방류된다. 이러한 하수처리에도 불구하고 도심하천의 수질은 2-3급수의 수질에 머물고 있는 실정이다(대전광역시, 2001).

본 연구의 목적은 대전광역시 3대 도심 하천수의 수리화학적 특성을 밝히고, 수리화학적 오염의 원인을 밝히고자 하였다. 특히 중탄산과 황산염의 기원을 알아보기 위하여 탄소-13 및 황-34 동위원소의 특성을 분석하였다.

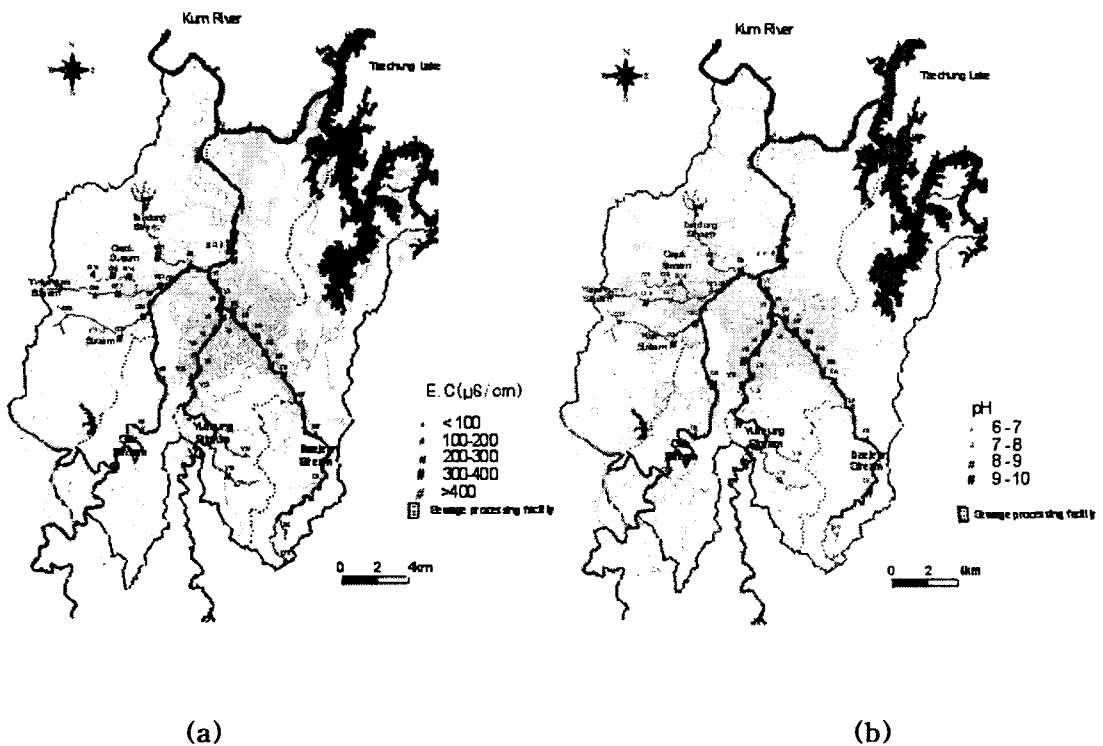


그림 1. 대전광역시 도심 하천의 분포와 하천수의 전기전도도(a) 및 pH(b) 분포특성.

2. 연구방법

2.1 시료채취 및 현장측정

이번 연구를 위하여 대전광역시 3대 하천의 총 52 개 지점에서 현장측정과 하천수의 시료가 채취되었다. 시료의 채취는 2001년 8월에서 9월초까지 풍수기가 끝나는 시점에서 이루어졌다. 하천별 시료채취 및 현장 측정지점은 갑천에서 10곳(G1~G10), 대전천에서 11곳(D1~D11), 유등천에서 16곳(Y1~Y16), 탄동천에서 2곳(G11~G12), 지족천에서 4곳(G13~G16), 유성천에서 3곳(G17~G19), 건천에서 3곳(G20~G22), 금강에서 3곳(K1~K3)이다(그림 1). 하천의 pH, Eh, 용존산소 함량, 전기전도도 등은 휴대용 측정기를 이용하여 현장에서 직접 측정하고, 중탄산 측정은 0.05N 염산을 이용한 산중화적정법으로 측정했다. 물 시료는 양이온 분석용 60ml, 음이온 분석용 60ml 각각 구별하여 채취하였다.

2.2 화학분석

물 시료의 화학분석은 원자흡광분광분석기(AAS)를 이용하여 K, Fe 원소를 분석하고, 유도 결합쌍 플라즈마 원자방출분광분석기(ICP-AES)로 Na, Ca, Mg, Sr, Si 등의 주요원소와 일부 미량원소를 분석하였다. 양이온 및 미량원소 성분은 한국기초과학지원연구원에서 실시되었다. 음이온 성분은 이온크로마토그래피(Dionex 120)로 분석하였다.

2.3 동위원소분석

물시료의 탄소 동위원소 분석용 물시료는 pH를 11이상으로 알카리화 한 다음 BaCl₂용액을 이용하여 탄산 성분을 BaCO₃으로 침전시켰다. 침전물은 실험실에서 자연 건조시킨 다음 약 104% H₂PO₄와 90°C에서 하룻밤 동안 반응시켜 발생되는 CO₂가스를 포집하여 δ¹³C 동위원소를 분석하였다. 분석방법은 Swart et al.(1991)방법을 적용시켜 VG Isotech(PRISM II model) 동위원소 질량분석기를 이용하였다. 탄소 동위원소의 분석정밀도는 약 ±0.1%이다. 황 동위원소는 Yanagisawa and Sakai (1983)의 분석법에 따라서 처리한 후 SO₂ 가스를 분리하여 분석하였다. 분석정밀도는 약 ±0.2%이다.

3. 수리화학적 특성

하천수의 현장측정자료와 화학성분자료는 표 1에서 평균값, 최대값, 최소값으로 요약하였다. 하천별 pH와 전기전도도의 분포는 그림 1에서 도시하였다. 하천수의 평균 전기전도도 값은 갑천하류와 금강의 경우 298 μS/cm, 대전천은 224 μS/cm, 갑천 중상류는 190 μS/cm, 유등천은 187 μS/cm을 각각 보인다(그림 1a). 3대 하천중 갑천하류와 대전천이 높은 전기전도도 값을 보인다. 이는 대전천의 경우 하상변의 포장마차와 기타시설로부터 오염물질의 유

입에 기인하는 것으로 보인다. 갑천은 중상류와 하수종말 처리장 이후의 하류에서는 뚜렷하게 다른 전기전도도 값과 수리화학적 유형을 보인다. 하수종말처리장에서 방류되는 방류수의 수질기준은 BOD 20ppm으로 하천수의 수질변화를 유도할 수 있다. 따라서 하수종말처리장의 방류수가 합류되는 갑천하류는 중상류에 비해 높은 전기전도도를 보이고 수리화학적 유형의 차이를 보인다. 특히 자연적 기원보다는 오염물에서 기원한 것으로 판단되는 NO₃, SO₄ 및 Cl 함량이 다른 하천보다 높게 나타났다.

표 1. 대전광역시 하천수의 수리화학적 특성

Sample No	갑천 중상류			유등천			대전천			갑천하류 및 금강		
	최대	평균	최소	최대	평균	최소	최대	평균	최소	최대	평균	최소
pH	9.13	7.69	6.51	9.67	8.45	6.77	9.78	8.45	6.85	7.70	7.34	6.96
Temp(°C)	31.2	27.1	22.4	33.1	29.5	23.7	32.4	28.7	20.4	31.1	28.4	24.6
Eh(mV)	103	79.8	43.6	176	70.7	31.5	227	168	108	86.4	77.2	70.3
EC(μS/cm)	320	190	49.5	291	187	57.6	325	224	65.5	572	298	101
DO(mg/l)	7.32	4.86	2.01	7.80	5.08	1.23	9.75	7.27	4.52	4.57	3.53	2.57
EpCO ₂	65	14	0.15	50.7	5.21	0.05	7.04	3.67	0.04	27.5	11.3	4.51
K ⁺ (mg/l)	11	4.61	0.50	5.60	3.17	0.70	7.30	4.22	0.60	11.0	6.98	2.2
Na ⁺ (mg/l)	39.4	17.5	4.02	17.5	8.93	4.97	24.1	14.1	3.66	98.3	39.3	6.2
Ca ²⁺ (mg/l)	29.5	21.5	8.49	53.3	30.9	7.69	45.6	30.9	8.39	36.4	23.5	13.5
Mg ²⁺ (mg/l)	5.53	3.69	0.74	8.97	5.04	1.13	7.79	6.09	2.68	5.38	4.58	3.07
SiO ₂ (mg/l)	19.6	8.69	1.58	19.2	10.8	2.42	16.7	13.03	5.73	11.5	9.79	6.57
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	142	82.5	12.0	115	91.1	27.5	137	78.1	23.0	156	85.5	43
F(mg/l)	0.49	0.17	N.D	0.24	0.09	N.D	0.20	0.03	N.D	0.14	0.02	N.D
Cl(mg/l)	51.2	19.1	1.52	22.2	9.52	1.93	36.6	18.2	1.52	74.1	35.9	5.17
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0.57	0.08	N.D	N.D	N.D	N.D	0.46	0.08	N.D	1.42	0.4	N.D
NO ₃ ⁻ (mg/l)	10.6	3.62	N.D	12.1	3.79	1.90	17.2	8.38	N.D	15.3	10.7	5.5
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	19.3	9.81	1.50	78.4	22.6	9.00	43.0	32.8	15.3	78.6	39.6	8.54

E.C.: Electrical Conductivity, D.O.: Dissolved Oxygen, N.D :Not Detected

하천수의 pH는 6.33-9.83의 범위를 보이며, 상류에서 중성의 pH를 갖는 하천수가 도심지역을 통과하면서 pH 10가까운 알칼리성을 보인다(그림 1b). 이와 같은 도심권의 하천수가 알칼리화되는 것은 도심의 아파트 베란다에서의 세탁과 청소시 사용되는 비누와 세제가 우수관으로 직접 유입되기 때문으로 판단된다.

그림 2는 하천수의 수리화학적 유형을 보여주는 파이퍼도(Piper, 1944)이다. 하천수의 수리화학적 특성은 크게 4개의 그룹으로 구분된다. 그룹 I은 갑천의 중상류로 비교적 넓은 범위에 걸쳐 있지만 Ca-HCO₃의 유형을 보인다. 그룹 II는 유등천으로 Ca(Mg)-HCO₃ 유형에 속하지만 갑천 중상류보다 SO₄+Cl+NO₃의 함량비가 높아짐을 보인다. 대전천은 그룹 III에 주로 속하며 Ca(Mg)-HCO₃(SO₄, Cl)의 유형을 보인다. 갑천하류는 그룹 IV로 구분되며

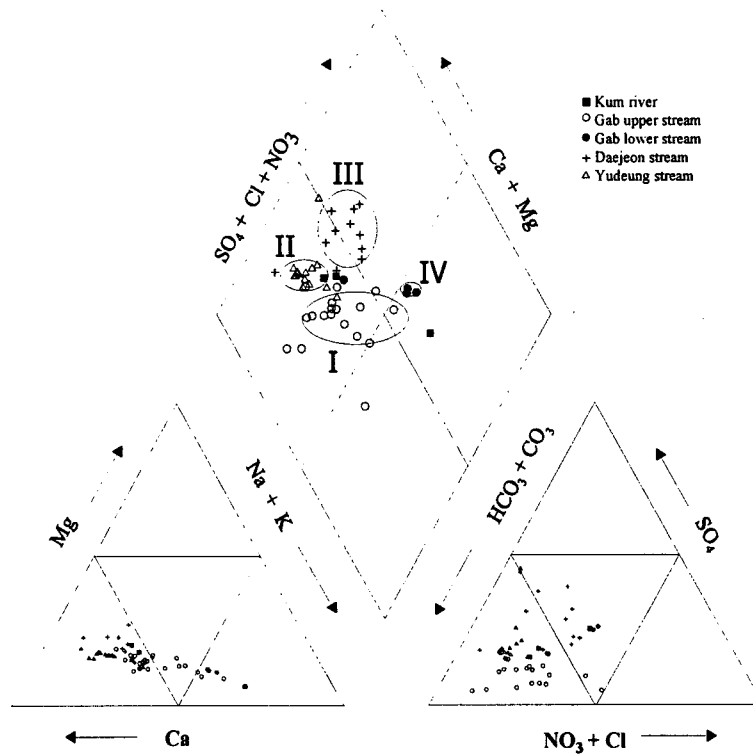


그림 2. 대전광역시 하천수의 수리화학적 유형을 보여주는 파이퍼도

Na(Ca)-HCO₃(SO₄, Cl)의 유형을 보인다. 수리화학적 유형을 기준으로 볼 때 갑천중상류, 유등천, 대전천, 갑천하류의 순서로 하천수의 수질이 저하되는 것을 알 수 있다.

4. 동위원소 특성

$\delta^{13}\text{C}$ 와 pCO_2 , 그리고 $\delta^{13}\text{C}$ 와 HCO_3 의 관계를 통해 하천수내 중탄산성분의 기원을 파악하고자 하였다(그림 3). 그림 3a에서 $\delta^{13}\text{C}$ 와 HCO_3 함량관계는 뚜렷하지는 않지만 정의 관계를 보이고 있다. 낮은 중탄산 함량을 보이는 하천수의 CO_2 는 주로 유기물 기원의 영향을 받은 것으로 보인다. 중탄산의 함량이 높아짐에 따라서 $\delta^{13}\text{C}$ 값이 높은 값을 보이는데, 이는 CO_2 의 기원이 유기물에서부터 무기물(암석)의 영향이 점차적으로 커지는 것으로 해석된다. 그림 3b는 CO_2 의 함량이 대기와의 평형과 토양과의 평형관계를 보여준다. 일반적으로 대기의 CO_2 압력이 $10^{-3.5}$ atm으로 알려져 있고, 토양층에서의 평균 pCO_2 는 $10^{-1.5} \sim 10^{-3.5}$ atm의 범위를 보인다(Appelo and Postma, 1993). 하천수중 pCO_2 가 대기평형 이하의 범위를 보이는 것은 하천수의 pH가 알칼리화되면서 낮아지는 것으로 보인다. 토양평형의 pCO_2 범위를 보이는 하천수는 유기물의 영향에 의한 것으로 보인다.

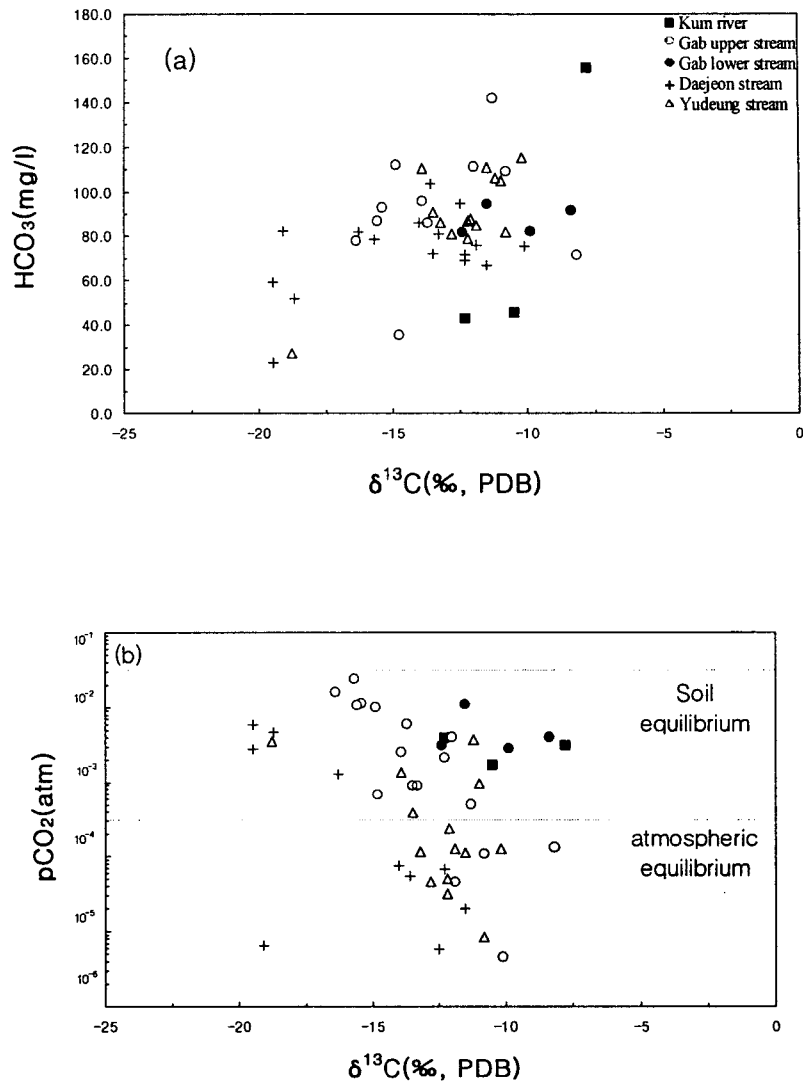


그림 3. 대전광역시 하천수의 $\delta^{13}\text{C}$ 과 pCO_2 및 HCO_3^- 와의 상관 관계

$\delta^{34}\text{S}$ 와 SO_4 함량사이의 관계는 크게 4개의 그룹으로 나누어진다. 그룹 I은 SO_4 의 농도가 낮은 갑천의 중상류가 해당되고, 그룹 II는 유등천, 그룹 III은 대전천, 그룹 IV 갑천하류에 속한다. 갑천중상류, 유등천, 대전천의 순서로 SO_4 의 함량의 증가와 $\delta^{34}\text{S}$ 가 낮아지는 경향을 보인다. 도심 하천수의 황산염은 대기의 아황산가스의 용해, 황화광물의 용해반응, 인위적 오염물 등에서 기원이 된다.

3개 지류중에서 갑천 중상류에서 $\delta^{34}\text{S}$ 가 가장 높고 SO_4 농도가 가장 낮다. 갑천유역의 지질은 중생대 화강암류가 대부분을 차지하고 있으며 농경지가 많이 발달되어 있다. 따라서 증발잔류암에서 기원한 SO_4 의 공급은 없다고 할 수 있다. 갑천 중상류에 용존되어 있는 SO_4 의 기원은 화강암류에 있는 황화광물이 용해되어 공급되었거나 대기중의 SO_4 의 유입

을 고려할 수 있지만, 이상 두 가지 요인으로만 10 mg/l 이상의 SO₄ 농도를 설명하기가 어렵다. 다른 요인으로 갑천 중상류지역의 농경지에서 사용한 비료로부터 공급된 SO₄가 토양 중에 잔류하다가 물에 용해되어 공급될 가능성이 있다. 대전천은 SO₄의 농도가 30~45 mg/l로 상당히 높으며, δ³⁴S는 0~-4‰ 범위로 유등천과 갑천 중상류보다 낮다. 대전천 상류에는 옥천계 퇴적암이 일부 분포하고 있지만 증발잔류암이 존재하지는 않기 때문에 SO₄가 높은 이유는 인위적 오염 밖에 고려할 수 없다. 대전천은 대전 도심을 통과하면서 SO₄ 농도가 급격하게 증가하기 때문에 SO₄가 유기오염물의 산화에서 공급되는 것으로 판단되며 δ³⁴S가 낮은 값을 보이는 것이 유기오염을 뒷받침한다. 유등천과 대전천은 대화공단 앞에서 갑천과 합류되어 갑천의 하류를 이룬다. 대화공단 부근에서는 하수종말처리장이 위치하고 있으며 하수종말처리장을 지나면서 수질이 급격하게 나빠지기 때문에 하수종말처리장에서 배출되는 물의 수질이 갑천에 비하여 현저히 나쁜 것을 알 수 있다. 갑천 하류는 SO₄가 40 mg/l 이상으로 매우 높고 δ³⁴S는 4‰ 부근의 값을 보인다. 만일 갑천 하류의 물이 대전천, 유등천 및 갑천 중상류에서 공급되는 물만이 혼합된 것이라면 그림 4에서 갑천하류의 조성이 대전천과 갑천 중상류의 중간 정도에 도시될 것이다. 그러나 전혀 다른 위치에 도시되는 것으로 보아 종말처리장에서 공급되는 SO₄가 크게 영향을 주는 것으로 판단된다. 유량으로 볼 때 갑천이 가장 많지만 황동위원소 조성이 대전천 쪽으로 더 편향되는 것으로 볼 때 하수종말처리장에서 공급되는 SO₄는 유기물이 산화되어 공급되는 것이 주를 이루고 있음을 알 수 있다.

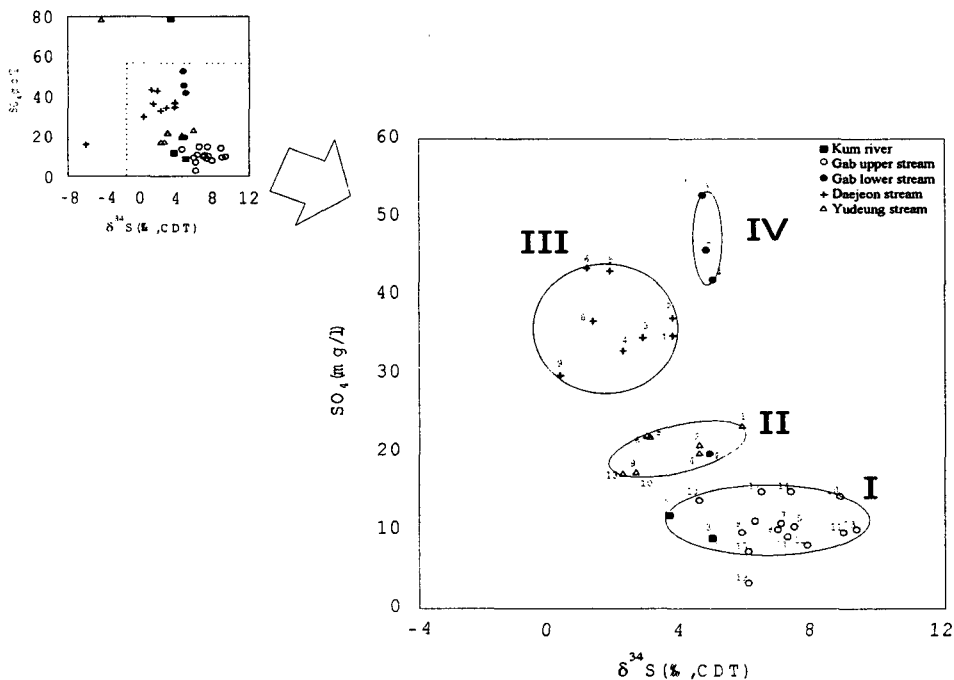


그림 4. 대전광역시 하천수의 δ³⁴S와 SO₄함량과의 상관관계

5. 결 론

대전지역 도심하천(갑천, 유등천, 대전천)의 수리화학적 특성은 상류에서는 Ca-HCO₃ 유형을 보이다가 도시권을 통과하면서 Ca(Mg)-HCO₃(SO₄, Cl)의 유형으로의 변화를 보이고, 하류에서는 Na(Ca)-HCO₃(Cl, SO₄) 유형으로 변화되면서 금강으로 흘러 들어간다. 전기전도도와 수리화학 유형을 기준으로 보면 갑천하류, 대전천, 유등천, 갑천중상류의 순서로 좋은 수질을 보인다. 인구밀집지역 도심권의 하천수는 pH가 최고 9.8의 알카리성을 보인다. 이는 아파트의 우수관을 통한 세계의 유입에 의한 것으로 해석된다. 이와 같은 상류-중류(도심권)-하류사이에 큰 수리화학적 특성 차이는 자연적인 영향보다는 인위적인 오염물의 유입에 기인하는 것으로 보인다. $\delta^{13}\text{C}$ 분석결과 하천수내 탄산의 기원은 낮은 농도에서는 유기물에 의한 영향이 크고, 농도가 증가함에 따라서 무기물(암석)의 영향이 점차적으로 증가하는 것으로 해석된다. $\delta^{34}\text{S}$ 값은 황산염의 농도와 비례적 관계를 볼 때, 갑천 중상류의 경우에는 황산염의 기원이 자연적 반응의 비료 등으로부터 유입된 것으로 보이며, 대전천의 경우에는 유기오염에 의한 황산염의 유입이 상당한 것으로 판단된다. 갑천하류는 하수종말처리장의 방류수의 영향이 큰 것으로 판단된다.

시민들의 생활과 밀접한 도시하천으로서의 본래 기능을 다하기 위해서는 오염물질의 인위적 유입의 차단과 아파트 우수관을 통한 세계의 유입차단 그리고 하수종말처리장에서의 하천수의 방류기준의 강화가 필요하다.

사 사

본 연구는 2001년 한국기초과학연구원의 연구기자재 공동활용사업의 일환으로 수행되었다.

참고문헌

- 대전광역시, (2000) 물관리 정책방향 : 3대 하천 수질관리, 제 9 회 세계 물의 날기념 물관리 학술연구발표회, 115-127.
- Appelo, C. P. J. and Postma, D. (1993) Geochemistry, groundwater and pollution, A. A. Balkema Publisher, 90-94.
- Piper, A.M. (1994) Graphic procedure in the geochemical interpretation of water analyses, Transactions of American Geophysical Union, v.25, 914-923.
- Swart, P.K., Burns S.J and Leder J.J. (1991) Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon in carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique, Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section), v. 86, 89-96.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983) Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements, Anal. Chem, 55, 985-987