

## 한강수계 농경지역 하천과 삼림지역 하천에서 DOM과 POM의 분포 및 안정탄소동위원소 조성비

김재구 · 김범철\* · 정성민 · 장창원 · 신명선 · 이윤경

(강원대학교 환경과학과)

The Distribution of DOM and POM and the Composition of Stable Carbon Isotopes in Streams of Agricultural and Forest Watershed Located in the Han River System, Korea. Kim, Jai-Ku, Bomchul Kim\*, Sungmin Jung, Changwon Jang, Myoungsun Shin, Yunkyong Lee (Department of Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

The runoff characteristics of organic matter in turbid water were investigated in eleven tributary streams of the Han River system, Korea. The flow-weighted event mean concentrations of organic matter ranged from 1.5 to 3.2 mg L<sup>-1</sup> of DOM and 2.2 to 29.1 mg L<sup>-1</sup> of POM, respectively. The SUVA value which reflects the proportion of humic substance in organic matters was higher during the rainfall season, meaning that the runoff of refractory form increase in this period. Stable carbon isotope ratios of both POM and DOM were different among streams, which reflect the sources of organic matter. DOM isotope ratios were less depleted of <sup>13</sup>C than that of POM by approximately 1 to 2‰. δ<sup>13</sup>C of the several turbid streams (the Mandae Stream, the Jawoon Stream, and the Daegi stream) were heavier than those of clear streams. δ<sup>13</sup>C values in the turbid upstream tributaries were similar to those of downstream reaches (such as the Soyang River, the Sum River, and the Seo River). From the δ<sup>13</sup>C analysis of POM it could be calculated that C<sub>4</sub> pathway contributed approximately 15.9 to 23.6% of organic matter in several turbid upstream sites, and over 20% in the three sites of large downstream reaches. On the contrary it contributed only 9.1 to 12.8% in clear streams of forest watersheds. In the Soyang River, C<sub>4</sub> pathway organic matter contributed 8.8% of the DOM pool.

Key words : DOM, POM, humic substance, SUVA, stable carbon isotope, C<sub>3</sub>-plant, C<sub>4</sub>-plant

### 서 론

우리나라에서는 몬순 기후의 영향으로 여름철에 폭우가 자주 발생하며, 이 때 농경지와 토목 공사장에서 토양이 침식되어 대량의 탁수가 발생되고 있다. 근래의 강우 형태는 국지적으로 발생하며, 집중강우 성격을 띠고 있어

지역에 따라 짧은 시간에 대량의 탁수가 발생하는 특징을 가지고 있다(김 등, 2003). 주로 홍수기에 발생하는 탁수는 오염원으로서 하천과 호수 내 부영양화의 요인이 되고 수중 생태계 파괴, 정수장애와 같은 심각한 악영향을 미치고 있다(김 등, 1997). 특히 탁수의 발생은 점토입자에 흡착된 인의 유출을 수반하므로 하류의 호수나 하천에서 부영양화를 일으키는 원인이기도 하다(허 등,

\* Corresponding author: Tel: 033) 250-8572, Fax: 033) 251-3991, E-mail: bkim@kangwon.ac.kr

1998, 1999). 국내 최대 인공호인 소양호에서 발생하는 유기물의 발생근원은 주로 강우 시 상류하천에서 유입되는 유기물이 전체 유기물의 70~90%를 차지하며, 호수 전체 수질을 좌우 하는 것으로 보고되고 있다(허 등, 1998). 따라서 유기물의 기원을 규명하는 것은 수질 및 유역관리 측면에서 매우 중요한 일이다.

최근 들어 강우의 집중화 현상으로 한강 상류유역은 매년 강우 시 유역으로부터 흙탕물이 대량 발생되어 하천과 호수의 주요한 오염원이 되고 있다. 이에 대한 중요성이 인식되면서 비점오염원의 유출특성 및 오염부하량 등에 관한 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다(허 등, 1998). 그러나 아직 외부로부터 유입되는 유기물의 발생근원 및 기여도 등을 정량적으로 파악하기 위한 기초연구가 전혀 이루어지지 않고 있어 효과적인 유역관리방안을 수립하는데 한계를 가지고 있다.

유기물의 기원특성을 파악하기 위하여 유기물의 분광학적 그리고 생지화학적 특성을 이용한 다양한 연구가 시도되고 있다. 용존유기물(대부분 유기탄소로 구성)(Dissolved Organic Matter, DOM or DOC)을 구성하는 부식물질(Humic substance)는 대부분 외부기원 유기물로서 Chromophore라는 광화학반응을 일으키는 분자들을 포함하고 있다. 이러한 분자들은 자외선 영역에서 높은 흡광도나 형광도를 보임으로서 유기물의 기원특성을 나타낸다(Zepp, 1988; McKnight *et al.*, 1994). 또한 안정탄소동위원소를 이용한 유기물의 생지화학적 특성은 유기물 발생근원을 추적하기 위한 유용한 지표로서 널리 사용되고 있는 방법이다(Fry and Sherr, 1984; Owens, 1987). DOC의 주요 구성물질인 펠빅산(Fulvic acid)의 안정탄소동위원소 비( $\delta^{13}C$ )는 발생기원의 중요한 지표로서 이용된다(Schiff *et al.*, 1990). 특히 외부의 육상생태계로부터 유입된 DOC와 식물성 플랑크톤의 광합성에 의한 내부 생성된 DOC내 펠빅산은 일정한 차이를 보이고 있으며, 이러한 특성은 안정탄소동위원소 비에 반영된다(Malcom, 1990; McKnight *et al.*, 1994; McKnight *et al.*, 1997). 한편 DOC를 구성하는 휴믹산과 펠빅산의  $\delta^{13}C$ 값은 전체 DOC의 탄소동위원소 비와 비교해서 1~3‰ 정도 가벼운 것으로 알려져 있다(Schiff *et al.*, 1990).

수중생태계로 유입되는 유기물은 발생기원에 따라 크게 생태계 외부로부터 유입되는 외부기원유기물(Allochthonous)과 생태계 내 일차생산을 기반으로 하는 내부생성유기물(Autochthonous)로 구분된다. 외부기원의 경우 인근 유역의 삼림이나 토양 등 육상 생태계를 통하여 주로 유입되며, 반면 내부생성유기물은 주로 식물성 플랑크톤의 광합성에 의한 유기물 합성과 이들의 체외 분비물

에 주로 의존한다. 강우 시 발생하는 유기물은 대부분 육상으로부터 기원된 광합성 식물체이며, 이들의 광합성 기작은 주로  $C_3$ -계열의 식물체이다. 그러나 유역 내 논과 밭, 경작지의 비율이 높은 경우  $C_4$ -계열의 광합성식물의 기여도가 높아진다. 일반적으로  $C_3$ -계열과  $C_4$ -계열 식물은 광합성 과정에서  $CO_2$  고정효소가 서로 다르기 때문에 이에 따른 탄소동위원소 비는 약 14‰ 정도 차이를 보이게 된다(Smith and Epstein, 1971; Hughes and Sherr, 1983). 이는  $C_4$ -식물체에 관하여는 RuBP carboxylase는  $C_3$ -계열의 PEP carboxylase에 비해서 동위원소의 분별작용이 적게 일어나기에  $C_4$ -계열 식물체의 탄소동위원소 비가 높은 값을 가진다. 유기물의 기원과 기여도에 따라  $C_3$ 계열이 우세한 경우 안정탄소동위원소 비는 더욱 가벼운 값을 보이며,  $C_4$ -계열이 우점하는 곳에서 무거운 값으로 나타난다. 따라서 유기물의 분광학적, 생지화학적(Biogeochemistry) 특성 등을 이용하여 유기물의 발생근원과 정량적인 기여도를 파악 할 수 있다. 본 연구는 강우 시 토지이용이 서로 다른 유역으로부터 발생하는 탁수를 대상으로 분광학적 특성과 안정탄소동위원소 비를 분석 함으로서 유역의 특성에 따른 유기물 근원과 기여도를 추적 함으로서 호수수질 및 유역관리를 위한 새로운 접근방안을 제시하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료채취

한강 본류수계인 남·북한강 상류지역에 위치한 11개 하천을 대상으로 강우 시 발생하는 탁수시료를 채수 하였다(Fig. 1). 본 조사는 여름철 집중강우가 있었던 2004년 8월 16일부터 20일까지 5일 간에 걸쳐 집중적으로 이루어졌으며, 강우초기에는 1시간 간격 그리고 강우 후기에는 3시간 간격으로 채수 하였다. 채수된 시료는 현장에서 수온, 전기전도도, pH를 측정한 후 실험실로 운반하여 전처리 하였다. 강우사상에 대한 유기물 평균농도는 유량가중평균농도(Event Mean Concentration, EMC)를 이용하였다 [Eq. 1].

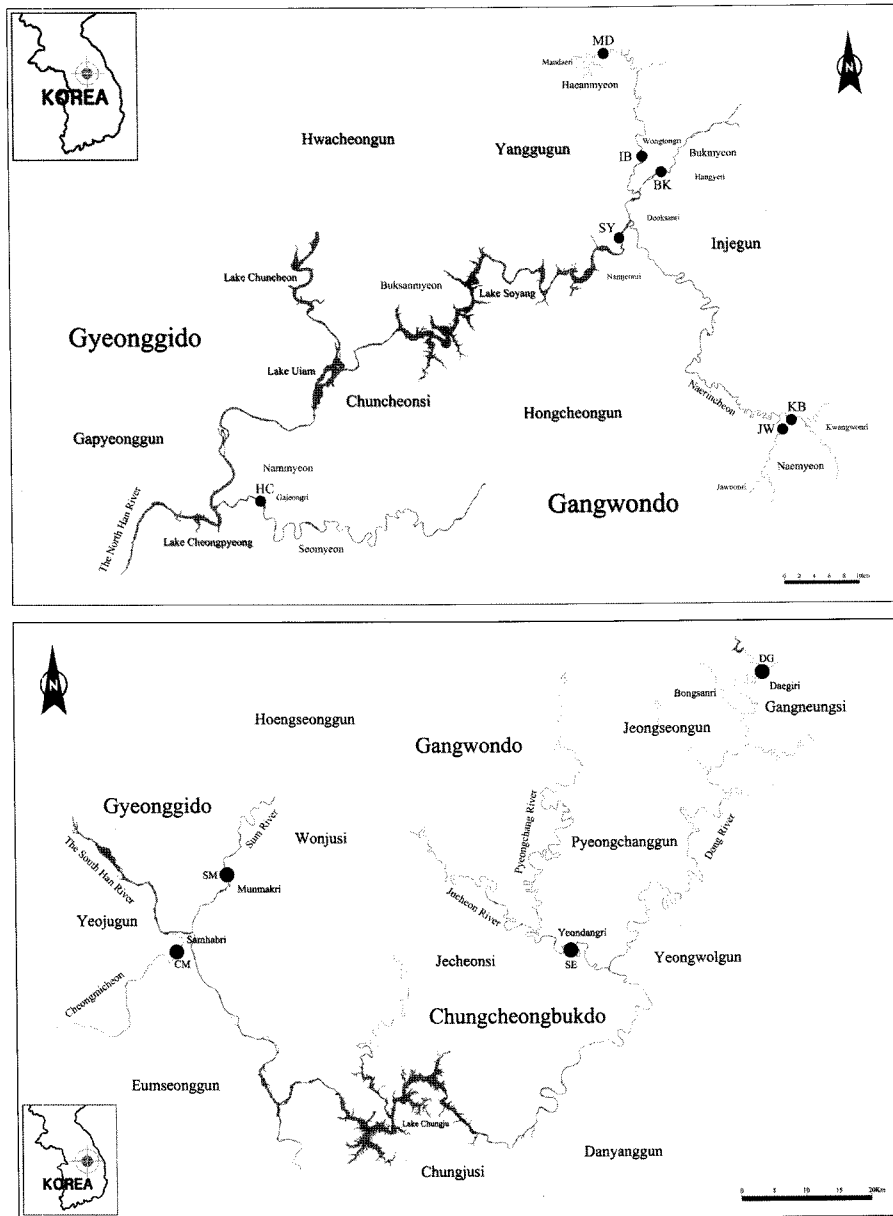
$$EMC = \frac{\sum QiCi}{\sum Qi} \quad [Eq. 1]$$

( $\sum QiCi$ : 강우사상별 누적오염부하량,

$\sum Qi$ : 강우사상의 누적유출수량)

### 2. DOM과 POM 분석

DOM 분석을 위해 약 10 mL의 시료를 500°C에서 미



**Fig. 1.** Map of eleven sampling sites in the Han River system (Upper map shows the North Han River system, MD: the Mandae, IB: the Inbuk, BK: the Buk, JW: the Jawoon, KB: the Kyebang, SY: the Soyang River, HC: the Hongcheon River, Lower map indicates the South Han River system, DG: the Daegi, SE: the Seo River, SM: the Sum River, CM: the Chungmi).

리 태운 유리섬유여과지 (GF/F)에서 여과한 후, 0.1 N HCl 50  $\mu$ L를 첨가하여 pH를 2로 맞추어 측정 전까지 냉장으로 보관하였다. DOM 측정은 NPOC법을 이용하여 고온촉매연소산화법 (High Temperature Catalytic Oxidation, HTCO)으로 분석하였다. DOM 분석 전 시료는 CO<sub>2</sub>가 제거된 초 순수 Air gas로 4~8분 정도 Sparging 하여 무기탄소 (Dissolved Inorganic Carbon, DIC)를 제거

한 후, 680°C에서 태워 발생된 CO<sub>2</sub>를 비산적외선검출기 (Non-Dispersive Infrared, NDIR)로 검출하였다 (Shimadzu-5000A).

POM은 시료를 여과한 여과지를 60°C에서 12시간 건조하여, 암 상태로 분석 전까지 보관하였다. 시료 분석 전에 테스케이터 (12 N HCl)에서 4시간 동안 혼중하여 DIC를 제거한 후 Tin foil로 여과지를 싸 뒤, CHN 원소분석

기(FlashEA 1112)를 이용하여 고온연소 법으로 분석하였다.

**3. SUVA 분석**

난분해성 유기물의 지표인 비흡광계수(Specific Ultra-violet Absorbance, SUVA)는 Standard Method (APHA, 1998)에 따라 분광광도계를 이용하여 254 nm에서 DOM의 흡광도(Chromatic DOM, CDOM)를 측정 한 후 [Eq. 2], DOM에 대한 농도 비로서 SUVA를 계산하였다 [Eq. 3].

$$CDOM (m^{-1}) = A/r \quad [Eq. 2]$$

$$SUVA (m^{-1} L mg^{-1}) = CDOM / DOM \text{ concentration} \quad [Eq. 3]$$

(A=UV absorbance at 254 nm, r=cell path length in m)

**4. 안정탄소동위원소 비 분석**

강우기간 동안 시간대별로 채수한 탁수시료를 모두 혼합 한 후 DOM과 POM을 분리하여 안정탄소동위원소를 분석하였다. DOM시료는 혼합시료에서 약 1L를 분취하여 500°C에서 미리 태운 유리섬유여과지(GF/F)로 여과 한 후, 여과 액을 동결 건조하였다. POM시료는 혼합시료를 충분히 침강시킨 후 원심 분리하여 침강 액을 동결건조 하였다. DOM과 POM 건조된 시료에 1N HCL을 첨가하여 탄산염과 무기탄소를 제거한 후 105°C에서 건조 하였다. 충분히 건조된 시료는 Homogenizer를 이용하여 입자를 분말화 하였다. 분말화된 시료는 산화제(CuO)를 이용하여 약 850°C에서 강열하여 유기물을 산화시켜 얻은 CO<sub>2</sub>를 안정탄소동위원소 질량분석기(PRISM II)에 주입하여 안정탄소동위원소 질량 비(<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C)를 얻었다.

한편 무기물은 100% 인산염(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)을 샘플과 반응시킨 후 발생하는 CO<sub>2</sub>의 탄소동위원소 질량 비를 분석하였다. 시료의 탄소동위원소 비는 표준샘플(Peedee Belemnite)과 비교하여 δ(del) 값으로 표현하였으며 [Eq. 4], 샘플의 측정 오차는 ±0.05‰ 이내였다.

$$\delta^{13}C (‰) = [R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}} / R_{\text{standard}}] \times 10^3 \quad [Eq. 4]$$

(R<sub>sample</sub>: 시료의 탄소동위원소 비,  
R<sub>standard</sub>: 표준샘플의 탄소동위원소 비)

**결과 및 고찰**

**1. 하천의 유역특성**

한강수계의 본류인 북한강 상류지역에 위치한 북천(BK), 인북천(IB), 만대천(MD), 계방천(KB), 자운천(JW), 홍천강(HC), 소양강(SY) 등 7개의 하천과 남한강수계 청미천(CM), 대기천(DG), 서강(SE), 그리고 섬강(SM) 등 4개 하천의 배수구역을 대상으로 조사하였다(Fig. 1). 북한강수계 상류지역은 인구밀도가 낮고 대부분 산악지역으로 둘러싸여 있으며, 남한강수계 유역은 상대적으로 도시화 되었으며, 인위적 오염의 영향을 크게 받고 있는 지역으로 구분 할 수 있다.

조사대상하천들을 유역크기와 탁수에 의한 영향 정도에 따라 크게 5개 그룹으로 구분 할 수 있다(Table 1). 유역면적이 200 km<sup>2</sup> 이하로 작은 하천에 속하는 만대천(MD), 자운천(JW), 대기천(DG)은 하천의 상류지역에 경사도가 높은 고령지 경작지가 널리 분포하여 강우 시 토양침식에 따른 탁수의 영향이 크게 나타나는 하천들이다. 반면 계방천(KB) 상류지역은 삼림의 비율이 높아 토

**Table 1.** Precipitation during the rainy event of August 16 to August 20, 2004 and the land use characteristics of each watershed.

River system	Name of tributaries studied	Rainfall (mm/event)	Watershed area (km <sup>2</sup> )	Forest (%)	Soil erosion	Major source of organic matter
The North Han River (NHR)	Buk (BK)	176	276	91.6	Low	Forest
	Inbuk (IB)	220	721	91.8	High	Mixed
	Mandae (MD)	200	60	58.2	High	Crop
	Kyebang (KB)	187	157	94.2	Low	Forest
	Jawoon (JW)	187	133	83.6	High	Crop
	Hongcheon (HC)	130	1566	79.9	-	Forest
	Soyang (SY)	162	2015	90.7	-	Mixed
The South Han River (SHR)	Chungmi (CM)	287	597	35.0	High	Mixed
	Daegi (DG)	293	53	90.7	High	Crop
	Seo (SE)	171	1742	77.7	-	Mixed
	Sum (SM)	261	1491	70.9	-	Mixed

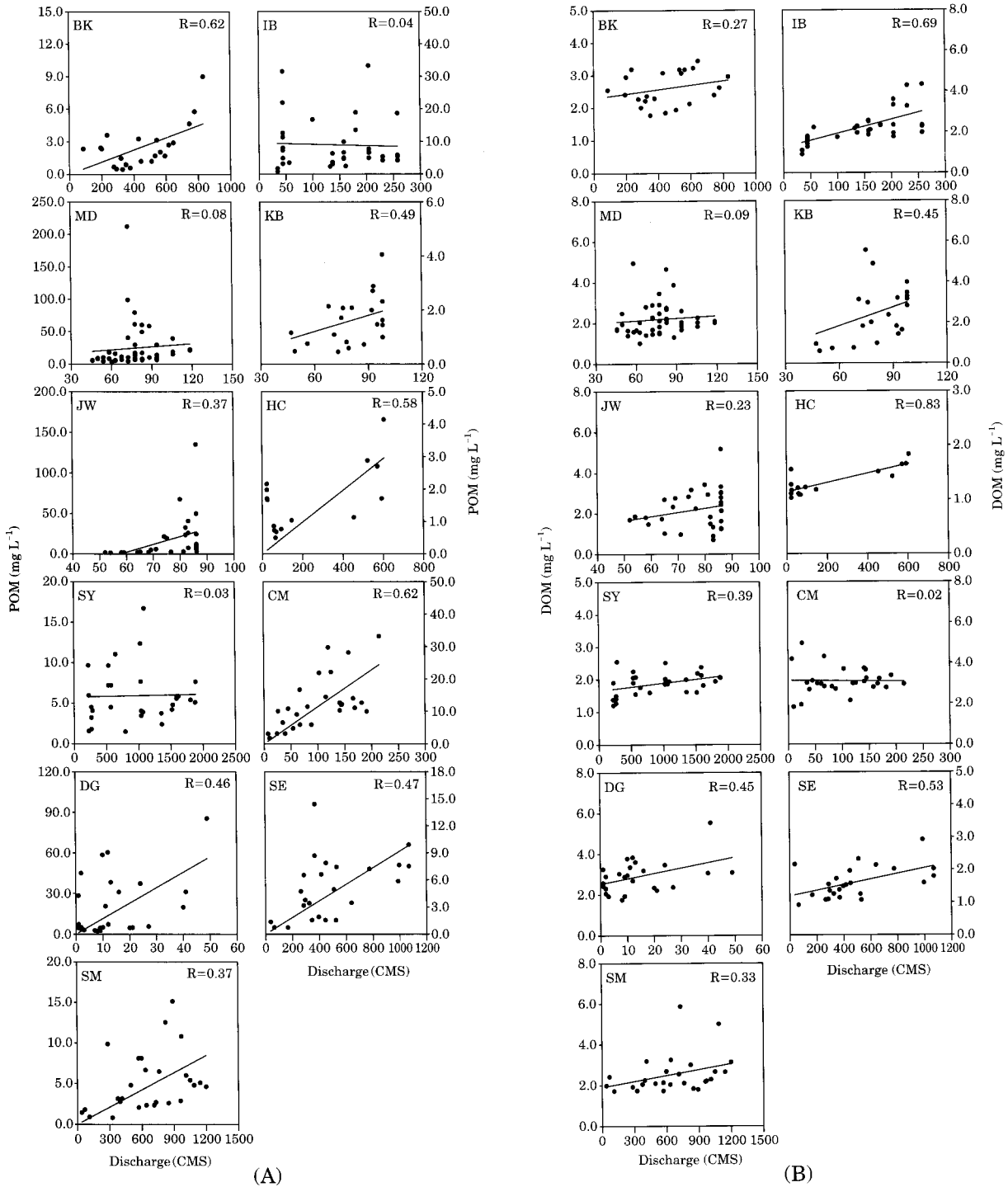


Fig. 2. Scatter plots of POM (A) and DOM (B) versus discharge rate.

양침식에 따른 탁수의 영향이 상대적으로 적게 나타나고 있다. 유역면적 200~600 km<sup>2</sup> 정도이고 탁수유출이 많은 하천은 인북천(IB)과 청미천(CM)이 있으며, 유역내 삼림의 비율이 높은 북천(BK)은 탁수에 의한 영향이 적게

나타났다. 유역면적이 1,000 km<sup>2</sup> 이상인 대형 하천은 북한강수계인 소양강(SY), 홍천강(HC) 등이 있으며, 남한강수계에 속하는 서강(SE)과 섬강(SM)이 있다. 이들 대형 하천들은 상류에 유역의 특성이 서로 다른 많은 지류하

천들을 포함하고 있어 희석효과로 인해 다른 중·소규모의 하천에 비해 탁수의 기원과 특성이 명확하지 않다.

## 2. POM와 DOM의 유출특성

강우 시 유량변동에 따른 POM와 DOM의 유출특성은 하천에 따라 다르게 나타났으며, 특정한 경향은 보이지 않았다. 토양침식이 많은 하천에서 유량의 증가에 따라 POM 농도는 크게 증가한 반면 DOM의 농도변화는 상대적으로 크지 않았다. 유량의 변동에 따른 POM와 DOM 농도간의 상관성도 하천에 따라 차이를 보였다. POM의 경우 북천(BK)과 청미천(CM)을 제외하고 유량과 POM 농도간에 상관성이 낮았다(Fig. 2A). 반면 홍천강(HC), 인북천(IB), 서강(SE), 대기천(DG), 계방천(KB) 등 5개 하천에서 유량과 DOM 유출간에 높은 상관성을 보였지만, 만대천(MD), 청미천(CM) 등에서는 상대적으로 상관성이 낮았다(Fig. 2B). 하천에서 강우 시 POM와 DOM의 유출특성이 서로 다르게 나타난 것은 하천의 규모나 유역특성이 서로 다르고 강우량, 강우강도, 선행강우 등 복합적인 형태로 나타나기 때문이다(Devito, 1994; Hinton *et al.*, 1997). 낮은 유량에서 높은 DOM 농도가 나타나기도 하고 유량이 많은 경우 희석에 따라 DOM가 낮아지

는 경우를 보이기도 한다(Johnson *et al.*, 1969). 또한 강우 시 DOM 농도는 세척효과(Flushing effect)의 영향으로 유량과의 상관성이 낮아 질 수 있다. DOM유출과 초기세척효과는 많은 연구를 통해서 보고되고 있다(Weber and Moore, 1967; Beck *et al.*, 1974; Brinson, 1976; McDowell and Fisher, 1976; Liken *et al.*, 1977; Naiman and Sibert, 1978; Moeller *et al.*, 1979; Mulholland and Kuenzler, 1979; Wallis, 1979; Lewis and Grant, 1980; Degens, 1982).

## 3. POM와 DOM의 유량가중평균농도 (Event Mean Concentration, EMC)

강우 시 하천으로 유출되는 유기물농도는 비강우시에 비해서 크게 증가하였다. 특히 하천에 따라 POM의 농도 변화는 매우 크게 나타났다. 비강우시 POM의 평균농도는 남한강 수계의 청미천(CM)과 대기천(DG)을 제외하고 0.24~1.05 mg L<sup>-1</sup> 정도로서 매우 낮았지만 강우 시 EMC는 2.24~29.12 mg L<sup>-1</sup> 범위로서 3~60배 이상 크게 증가하였다. 반면 비강우시 하천의 DOM 농도는 1.25~3.23 mg L<sup>-1</sup> 범위였으며, 이는 강우 시 EMC 농도와 비교하여 비슷한 수준이거나 약간 높은 정도이다. 남한강수계

Table 2. EMC of POM and DOM on dry days and rainy days.

River system	Name of tributaries studied	On dry days		In rainy periods	
		DOM (mg L <sup>-1</sup> )	POM (mg L <sup>-1</sup> )	EMC (DOM) (mg L <sup>-1</sup> )	EMC (POM) (mg L <sup>-1</sup> )
NHR	BK	2.00±0.14 (n=5)	0.87±0.27 (n=5)	2.65 (n=22)	3.01 (n=22)
	IB	1.40±0.51 (n=7)	0.24±0.14 (n=7)	2.46 (n=35)	9.22 (n=35)
	MD	1.25±0.40 (n=7)	0.39±0.52 (n=7)	2.17 (n=45)	25.59 (n=45)
	KB	1.47±0.17 (n=5)	0.41±0.39 (n=5)	2.62 (n=21)	1.59 (n=21)
	JW	1.29±0.17 (n=4)	0.58±0.16 (n=4)	2.17 (n=32)	18.82 (n=32)
	HC	1.40±0.12 (n=11)	0.76±0.27 (n=11)	1.54 (n=16)	2.24 (n=16)
	SY	1.68±0.58 (n=9)	0.80±0.38 (n=9)	1.95 (n=30)	5.74 (n=30)
SHR	CM	3.23±0.10 (n=15)	2.92±0.95 (n=15)	3.14 (n=27)	10.30 (n=27)
	DG	2.55±0.13 (n=3)	2.44±1.88 (n=3)	3.20 (n=27)	29.12 (n=27)
	SE	1.77±0.46 (n=7)	0.35±0.09 (n=7)	1.76 (n=24)	6.13 (n=24)
	SM	2.09±0.18 (n=16)	1.05±0.41 (n=16)	2.69 (n=27)	5.79 (n=27)

인 청미천(CM)에서는 강우 시 DOM의 농도가 오히려 낮아졌다(Table 2).

강우 시 하천들간의 POM 유출특성이 다른 것은 유역 내 토양 침식 정도와 관련이 있으며, 특히 유역 내 고령지 경작이 활발하고 강우 시 토사유출이 많은 대기천(DG), 자운천(JW), 만대천(MD)에서 POM의 농도변동이 크게 나타났으며, 반면 삼림의 비율이 높아 토양침식이 적게 일어나는 북천(BK), 계방천(KB), 홍천강(HC)에서 상대적으로 POM의 농도가 낮았다.

비강우시 하천에서 DOM/POM의 비율은 1.0~5.8 범위로서, DOM의 비율이 높게 나타났다. 반면 우기 시 DOM/POM 비율은 0.1~1.6 범위였으며 POM의 비율이 크게 증가하였고, 이는 유역특성에 따라 다르게 나타났다. 유역 내 경작지의 비율이 높은 만대천(MD), 자운천(JW), 청미천(CM), 대기천(DG) 등에서 DOM/POM 비율이 낮았고, 반면 삼림지역으로부터 유출되는 북천(BK), 계방천(KB), 홍천강(HC) 등에서 POM의 유출이 상대적으로 적었다. 강우 시 하천에서 POM의 증가는 대부분 하상에 침적되고, 분해되어 하천 생태계 영향을 주는 주요한 요인이 될 수 있다. 따라서 하천에서는 POM의 중요성에 대한 연구가 필요하다.

#### 4. 하천간의 SUVA 특성비교

비강우시 하천에서의 SUVA 배경농도는  $1.94 \sim 3.07 \text{ m}^{-1} \text{ L mg}^{-1}$  범위였으며, 강우 시에 이러한 SUVA값은 증가하

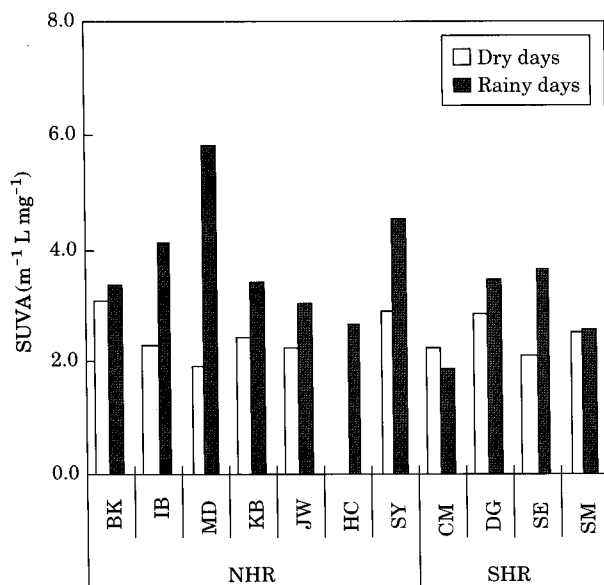


Fig. 3. Comparison of SUVA on dry days and EMC of rainy periods.

는 경향을 보였다(Fig. 3). 이는 부식물질인 휴믹산을 포함한 난분해성유기물의 유출이 높게 일어남을 의미한다(연세대 환경공해연구소, 1997). 특히 유역 내 고령지 경작지의 비율이 높은 만대천(MD)에서 강우 시 SUVA 값은 3배 이상 크게 증가하였으며, 이는 강우 시 경작지로부터 난분해성유기물의 유출이 많이 일어난다는 것을 뜻한다. USEPA(1997)는 상수원 정수처리 시 응집이나 연수화 과정이 필요한 SUVA 농도값이  $2.0 \text{ m}^{-1} \text{ L mg}^{-1}$  정도인 것으로 제시하고 있다. 이러한 기준을 적용할 때 국내 하천의 배경 SUVA 값이 상대적으로 높으며, 강우 시에는 대부분 기준을 초과하는 것으로 나타났다.

#### 5. POM와 DOM의 안정탄소동위원소 비 ( $\delta^{13}\text{C}$ )

POM의 경우 강우 시 탁수의 영향을 크게 받는 만대천(MD), 대기천(DG), 자운천(JW), 청미천(CM), 인북천(IB)의  $\delta^{13}\text{C}$ 값은  $-24.8 \sim -23.2\%$  범위를 보였으며, 반면 삼림유출의 특성이 우세한 북천(BK), 계방천(KB), 홍천강(HC)의  $\delta^{13}\text{C}$ 값은  $-25.7 \sim -25.2\%$ 로서 탁수하천에 비해서 약 1~2% 정도 낮은 값을 나타냈다. 대형하천인 소양강(SY), 섬강(SM), 서강(SE)은 탁수하천들과 비슷한  $\delta^{13}\text{C}$ 값을 보임으로서 유역으로부터 토사유출에 따른 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다(Table 3).

한편 DOM의 생지화학적 특성도 비슷하게 나타났다. 탁수의 영향이 크게 나타나는 하천들의  $\delta^{13}\text{C}$ 값은  $-26.8 \sim -25.0\%$  범위였으며, 삼림기원이 우세한 하천들의  $\delta^{13}\text{C}$ 값은  $-27.9 \sim -27.4\%$ 로서 탁수유출이 많은 하천들에 비해서 약 1~2% 정도 낮은 값을 보였다. 대형하천인 소양강은 탁수하천들과 비슷하였으나, 서강(SE)과 섬강

Table 3.  $\delta^{13}\text{C}$  of POM and DOM in eleven streams of the Han River System. Estimation of relative contribution of  $\text{C}_4$  plants to POM and DOM.

River system	Name of tributaries	Isotope ratios (%)		Isotopic contribution(%)	
		POM	DOM	POM	DOM
NHR	BK	-25.7	-27.4	9.1	0.0
	IB	-24.4	-26.8	18.5	1.4
	MD	-23.7	-25.0	23.6	14.4
	KB	-25.2	-27.4	12.8	0.0
	JW	-24.7	-25.3	16.8	12.2
	HC	-25.3	-27.9	12.2	0.0
	SY	-23.6	-25.8	24.1	8.8
SHR	CM	-23.2	-25.1	27.3	13.4
	DG	-24.9	-25.8	15.9	8.6
	SE	-24.1	-27.1	20.8	0.0
	SM	-23.7	-27.5	23.6	0.0

(SM)은 삼림기원이 우세한 하천들과 비슷한  $\delta^{13}C$ 값을 보였다(Table 3).

유기물의 기원을 광합성 식물체(주로  $C_3$ 와  $C_4$  계열식물)로 가정하여 Isotopic mass balance를 추정하였다.  $C_3$ -계열의 평균 안정탄소동위원소 비는  $-27\%$ ,  $C_4$ -계열 식물체의 평균값은 약  $-13\%$ 을 End member로 하였다. 일반적으로 농경지나 경작지의 비율이 높아질수록  $C_4$ 계열 작물의 기여도가 높아지고 이에 따라 안정탄소동위원소 비는 증가하는 경향을 보인다. 본 조사결과 탁수하천인 만대천(MD), 자운천(JW), 대기천(DG)에서 POM에 대한  $C_4$ 계열 식물의 기여도는 15.9~23.6% 정도 인 것으로 나타났으며, 그 외 인북천 18.5%, 그리고 청미천 27.3%로서 논과 밭 경작지로부터 유출되는 유기물의 기여도가 높은 것으로 나타났다. 반면 삼림하천인 북천(BK)과 계방천(KB), 홍천강(HC)의  $C_4$ 계열 식물의 기여도는 9.1~12.8% 정도로서 상대적으로 낮게 나타났다. 반면 대형하천인 소양강(SY), 서강(SE), 섬강(SM)은 경작지로부터 유출되는 유기물의 기여도가 20% 이상으로 높았다(Table 3).

DOM의 경우 탁수하천인 만대천(MD), 자운천(JW), 대기천(DG)에서 8.6~14.4%, 그 외 인북천(IB) 1.4%, 청미천(CM) 13.4%로서 하천에 따라 DOM에 기여하는  $C_4$ 계열의 안정탄소동위원소의 기여도는 차이를 보였다. 삼림하천인 북천(BK), 계방천(KB), 홍천강(HC)에서  $C_4$ 계열의 동위원소 기여도는 없었으며, 이는 하천 유역 내 논과 밭, 경작지의 비율이 매우 낮아 유기물유출이 거의 일어나지 않았음을 의미한다. 대형하천인 소양강(SY)의 경우 8.8%정도 기여하는 것으로 나타났으며, 서강(SE)이나 섬강(SM)에서  $C_4$ 계열의 기여도는 없었다(Table 3).

#### 6. 탁수하천과 삼림하천의 DOM의 안정탄소동위원소 비 ( $\delta^{13}C$ )

담수에서 DOM의 안정탄소동위원소 비는 약  $-28.7\sim-16.3\%$  범위로서 비교적 넓은 범위를 보이고 있으며(Eadie et al., 1978; Kerr and Quinn, 1980), 이는 유역의 특성을 반영하는 혼합물의 형태이기 때문이다. 그러나 본 조사에서 나타난 하천 DOM의  $\delta^{13}C$ 는  $-27.4\sim-25.0\%$ 로서 매우 낮은 값을 보였고, 하천간에 약 1~2% 정도 차이를 보였다. 하천들간의 안정탄소동위원소비는 차이는 크게 두 가지 가능성으로 설명될 수 있다. 삼림기원이 우세한 하천에서 상대적으로 안정탄소동위원소비가 낮은 것은 주로 식물체의 목질부로부터 유출되는 리그닌(Lignin)의 함량과 관련성이 있을 것으로 보인다. Hedges

와 Parker (1976)는 유기물에 포함된 리그닌의 함량이 증가함에 따라 안정탄소동위원소비가 낮아지는 경향을 보고한 바 있다. 따라서  $C_3$ 계열의 식물체가 우세한 삼림기원하천에서 유기물에 포함된 리그닌의 함량이 높아 탄소동위원소비가 상대적으로 낮아진 경우이다. 두 번째는 탁수하천의 경우  $C_4$ 계열 광합성 식물의 기여도가 상대적으로 크기 때문에 안정탄소동위원소비가 높게 나타난 것으로 판단된다.

## 적 요

남한강과 북한강 상류지역에 위치한 11개 하천을 대상으로 강우 시 발생하는 탁수의 생지화학적 특성을 조사하였다. 강우 시 하천에서 POM와 DOM의 유출특성은 유량변동에 따라 다르게 나타났으며, 특히 POM의 유출은 하천의 유역특성과 밀접한 관련이 있는 것으로 나타났다. 강우의 영향에 따라 DOM내 용존 부식물질(Humic substance)의 비율을 반영하는 SUVA값이 증가하였고, 이는 하천유역으로부터 난분해성유기물의 유입이 증가함을 의미한다. 강우 시 발생된 탁수의 생지화학적 특성을 분석한 결과 농경지역에서 유출되는 탁수가 삼림지역으로부터 유출되는 탁수보다 안정탄소동위원소비가 약 1~2% 정도 높게 나타났다. 이는 상대적으로 안정탄소동위원소비가 높은  $C_4$ 계열의 작물이 농경지역에서 우세한 경우 또는 삼림지역으로부터 유출된 탁수에서 주로  $C_3$ 계열의 식물체의 리그닌(Lignin)의 함량이 높기 때문이다. 유기물의 기원에 따라 Isotopic mass balance를 적용한 결과 농경지나 경작지의 비율이 높아질수록  $C_4$ 계열 작물의 기여도가 높아지고 이에 따라 탄소동위원소비가 증가하는 경향을 보였다. 본 연구결과를 바탕으로 안정탄소동위원소를 이용한 탁수 연구는 유기물의 기원특성을 연구하는데 유용한 지표가 될 수 있다.

## 사 사

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF 2004-002-F00051).

## 인 용 문 헌

김범철, 최광순, 심수용. 1997. 비점오염원으로부터의 인의 홍



- 수유출. 하천·호수의 수질보존과 유역관리에 관한 한·일 공동 세미나 자료집. 167-177.
- 김법철, 전만식, 김윤희. 2003. 아시아 몬순지역에서의 수질관리방안. 춘천 물 포럼 발표논문집. 59-77.
- 환경부. 1997. 살균기법 및 부산물 제거기술.
- 허우명, 김법철, 김윤희, 최광순. 1998. 소양호 유역에서 비점오염원의 홍수유출과 오염수괴의 호수내 이동. *육수지* **31**: 1-8.
- 허우명, 김법철, 김윤희. 1999. 달방댐 유입수의 강우에 따른 인 농도변화와 인 부하량. *육수지* **32**: 43-48.
- APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Beck, K.C., J.H. Reuter and E.M. Perdue. 1974. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the Southeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **38**: 341-364.
- Brinson, M.M. 1976. Organic matter losses from four watersheds in the humid tropic. *Limnol. Oceanogr.* **21**: 572-582.
- Degens, E.T. 1982. Transport of carbon and minerals in major world river Part 1, Proceedings of a workshop arranged by Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) and the United Nations Environment Programme (UNEP) at Hamburg University, March 8-12.
- Devito, K.J. 1994. Hydrologic control of sulfur dynamics in headwater wetlands of the Canadian Shield. Ph. D. Thesis, York University, Toronto, Canada. 210p.
- Eadie, B.J., L.M. Jeffrey and W.M. Sackett. 1978. Some observations on the stable carbon isotope composition of dissolved and particulate organic carbon in the marine environment. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42**: 1265-1269.
- Fry, B. and E.B. Sherr. 1984.  $\delta^{13}\text{C}$  measurements as indicators of carbon flow in marine and freshwater ecosystems. *Contrib. Mar. Sci.* **27**: 196-229.
- Hedges, J.I. and P.L. Parker. 1976. Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico: *Geochim. Cosmochim. Acta.* **40**: 1019-1029.
- Hinton, M.J., S.L. Schiff and M.C. English. 1997. The significance of storms for the concentration and export of dissolved organic carbon from two Precambrian Shield catchments. *Biogeochem.* **36**: 67-88.
- Hughes, E.H. and E.B. Sherr. 1983. Subtidal food webs in a Georgia estuary:  $\delta^{13}\text{C}$  analysis. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **67**: 227-242.
- Johnson, N.M., G.E. Liken, F.H. Bormann, D.W. Fisher and R.S. Pierce. 1969. A working model for the variation in stream water chemistry at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire. *Wat. Res. Res.* **5**: 1353-1363.
- Kerr, R.A. and J.G. Quinn. 1980. Chemical comparison of dissolved organic matter isolated from different oceanic environments. *Mar. Chem.* **8**: 217-229.
- Lewis, W.M. and M.C. Grant. 1980. Acid precipitation in the western United States. *Science* **207**: 176-177.
- Likens, G.E., F.H. Bormann, R.S. Pierce, G.S. Eaton and N.M. Johnson. 1977. Biogeochemistry of a forested ecosystem, Springer-Verlag. NY.
- Malcolm, R. 1990. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream, and marine environments. *Anal. Chim. Acta.* **232**: 19-30.
- McDowell, W.H. and G.G. Fisher. 1976. Autumnal processing of dissolved organic matter in a small woodland stream ecosystem. *Ecology* **57**: 561-569.
- McKnight, D.M., E.D. Andrews, S.A. Spaulding and G.R. Aiken. 1994. Aquatic fulvic acids in algal rich antarctic ponds. *Limnol. Oceanogr.* **39**: 1972-1979.
- McKnight, D.M., R. Harnish, R.L. Wershaw, J.S. Baron and S. Schiff. 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochem.* **36**: 99-124.
- Moeller, J.R., G.W. Minshall, K.W. Cummins, R.C. Petersen, C.E. Cushing, J.R. Sedell, R.A. Larson and R.L. Vannote. 1979. Transport of dissolved organic carbon in streams of differing physiographic characteristics. *Org. Geochem.* **1**: 139-150.
- Mulholland, P.J. and E.J. Kuenzler. 1979. Organic carbon export from upland and forested wetland watersheds. *Limnol. Oceanogr.* **24**: 960-966.
- Naiman, R.J. and J.R. Sibert. 1978. Transport of nutrients and carbon from the Nanaimo River to its estuary. *Limnol. Oceanogr.* **11**: 1-10.
- Owens, N.J.R. 1987. Natural variation in  $^{15}\text{N}$  in the marine environment. *Adv. Mar. Biol.* **24**: 390-451.
- Schiff, S.L., R. Aravena, S.E. Trumbore and P.J. Dillon. 1990. Dissolved organic carbon cycling in forested watersheds: A Carbon isotope Approach. *Wat. Res. Res.* **26**: 2949-2957.
- Smith, B.N. and S. Epstein. 1971. Two categories of  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios for higher plants. *Plant Physiol.* **47**: 380-384.
- USEPA. 1997. National primary drinking water regulation: Disinfectants and disinfection by-products; Notice of data availability; proposed rule. **62**(212): 59387-59484. Washington, D.C.
- Wallis, P.M. 1979. Sources, transportation and utilization

of dissolved organic matter in groundwater and streams: Kananskis center for environmental research, University of Calgary, Inland Water Directorate Scientific Series # 100: Environment Canada, Ottawa.

Weber, C.I. and D.R. Moore. 1967. Phytoplankton, seston, and dissolved organic carbon in the Little Miami River at Cincinnati, Ohio. *Limnol. Oceanogr.* **12**: 311-318.

Zepp, R.G. 1988. Environmental photoprocesses involving natural organic matter. *In*: Humic substances and their role in the environment (F.H. Frimmel and R.F. Christman, eds.). Wiley, NY.

(Manuscript received 12 February 2007,  
Revision accepted 5 March 2007)