

토지이용도가 다른 소유역별 유입하천에서 용존유기물 형광특성 변화

김세원 · 오종민^{1,*} · 이보미² · 최광순

(한국수자원공사 K-water연구원, ¹경희대학교 환경학 및 환경공학과,
²세종대학교 지구환경과학과)

Change in Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter at Inflow Stream per Catchment of Different Land Use. Kim, Sea Won, Jong Min Oh^{1,*}, Bomi Lee² and Kwangsoo Choi (Korea Water Resources Corporation (K-water); ¹Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University; ²Department of Earth and Environmental Science, Sejong University)

The Lake Sihwa watershed includes industrial, urban, and rural areas simultaneously. In this study, we analyzed the characteristics of dissolved organic matter (DOM) in spatial-temporal runoff patterns at representative sites having different land use in the watershed of Lake Sihwa. The result of synchronous and 3D-EEMs (3-Dimensional Excitation Emission Matrix Spectroscopy) analysis in 4TG (industrial area), fluorescence distribution and variation clearly appeared in the Fulvic-like fluorescence (FLF) and Humic-like fluorescence (HLF) regions along with the Protein-like fluorescence (PLF) region. A characteristic that Peak A (HLF) region fluorescence intensity did not decrease and the HLF region of fluorescence intensity and spatial-temporal changes clearly appeared during rainfall in AS (urban area). The results of fluorescence analysis in MS did not show great changes in PLF and FLF while showing that fluorescence intensity changes over time in the Terrestrial-like fluorescence (THLF) region increased greatly. In conclusion, our results showed significant differences in the runoff characteristics of DOM particularly in industrial, urban and rural area, and these differences should be considered for the efficient controlling of DOM in the watershed.

Key words : fluorescence, DOM, Protein-like fluorescence, Fulvic-like fluorescence, Humic-like fluorescence, Terrestrial-like fluorescence

서 론

현재까지는 유역관리를 위해 유역으로부터 발생하는 강우시 비점오염물질 유출특성 분석을 위해 이화학적인 수질 분석을 통한 농도 중심의 결과분석이 대부분이었다. 수질 분석은 항목별 분석시간이 오래 소요되고, 수질특성

을 농도기준만으로 평가해 유출특성 분석에 많은 한계점을 나타내고 있다. 자연유기물질은 크게 휴믹계물질(Humic-like substance, HLS)과 단백질계 물질(Protein-like substance, PLS)로 구분할 수 있고, HLS는 주로 소수성(hydrophobic) 유기물질을 포함하고 PLS는 주로 친수성(hydrophilic) 유기물질을 포함한다(Leenherr, 2003; Steinberg, 2003). 수환경속에서 자연유기물질은 그 생성기원에

* Corresponding author: Tel: 031) 201-2125, Fax: 031) 202-8854, E-mail: jmoh@khu.ac.kr

따라 크게 산림, 하천 수변서식물, 토양 침출수, 식물의 잔해 등으로부터 유입되어 발생하는 외부생성 (allochthonous) 자연유기 물질과 조류와 박테리아, 호소 내 수생식물 등 물속에서 성장하는 생물군으로부터 유래된 내부생성 (autochthonous) 자연유기물질로 구분할 수 있다 (Wetzel *et al.*, 1995; Mcknight *et al.*, 2001; Jung *et al.*, 2009). 용존자연유기물질 분석 방법에는 총 유기탄소 (TOC) 분석법, 크기별 배제 크로마토그래피 (size exclusion chromatography) 및 레진분리법 (resin fractionation) 등 다양한 기법이 있다. 본 연구에서 사용한 형광 (Fluorescence) 측정법은 시료 전처리가 간단하고, 저 농도 시료에서도 형광분석이 가능하며, 여기파장 (Excitation)과 방출파장 (Emission)의 두 가지 파장에 대해 적절하게 선택함으로써 측정하려는 물질에 대한 선택도 (selectivity)를 높일 수 있다. 또한 분석 감도 (sensitivity)가 UV-VIS 분광광도계에 비해 10배 이상 높아 1.0 mgC^{-1} 이하의 저농도 자연유기물질을 분석할 수 있는 장점을 갖고 있다. 국외에서는 이미 형광특성 분석을 통해 유기물 기원을 추적하고 발생원을 파악하는 방법은 중요한 연구기법의 하나로 자리 잡고 있으며 (Baker, 2001; Mcknight *et al.*, 2001; Stedmon *et al.*, 2003; Hur *et al.*, 2006, 2007), BOD와 COD를 대체하는 유기물 지표로서도 큰 관심을 받고 있다 (Lee *et al.*, 2004; Hur *et al.*, 2008). Baker (2001)와 Westeroff *et al.* (2001)은 하수처리장의 영향을 받는 지표수의 용존자연유기물질 3D-EEM을 분석하고 그 분광특성을 이용하여 하수처리장 영향을 받는 지표수와 그렇지 않은 지표수를 구분하는 새로운 기법을 제시하였다. Jaffe *et al.* (2004),

Hur *et al.* (2006) 및 Mcknight *et al.* (2001)은 Synchronous 형광스펙트럼과 3D-EEM 측정방법을 이용하여 다양한 기원을 가진 해양, 하천, 호수에서 내부생성유기물질과 외부생성유기물질을 구분하였다. Nguyen *et al.* (2010)은 경안천을 대상으로 강우지속시간 동안 변화하는 DOM 형광특성, HIX와 FI를 이용한 DOM의 시간별 분포특성을 분석하였다. 따라서 다양한 수환경내에 존재하는 용존유기물질 (Dissolved Organic Matter, DOM)의 형광 (Fluorescence) 특성을 분석하여, 각 소유역으로부터 유출되는 DOM의 생성기원 및 유출경로 예측을 통해 수질예측과 오염원을 추적하는 모니터링 기법 적용을 통한 과학적인 유역관리가 필요한 상황이다. 본 연구에서는 토지이용현황이 서로 다른 공단, 도심 및 농촌유역이 함께 있는 인공호수 유역을 대상으로 형광특성분석을 통해 수계 유입하천의 강우유출수 영향에 따른 시공간적 DOM 특성변화 및 성분 분포특성을 분석하고, 수질항목과 형광특성 간의 상관관계를 도출하여 향후, 기존 수질항목을 대체하는 유기물 지표로서의 활용 가능성 여부를 평가하고자 한다.

재료 및 방법

1. 대상유역 현황

시화호 유역은 크게 시흥시의 시화공단과 안산시의 반월공단을 포함한 공단유역, 안산신도시를 포함한 도심유역, 화성시를 중심으로 하는 농촌유역으로 구분된다. 하천을 중심으로 9개의 소유역과 호내 유역과 간석지로 구분

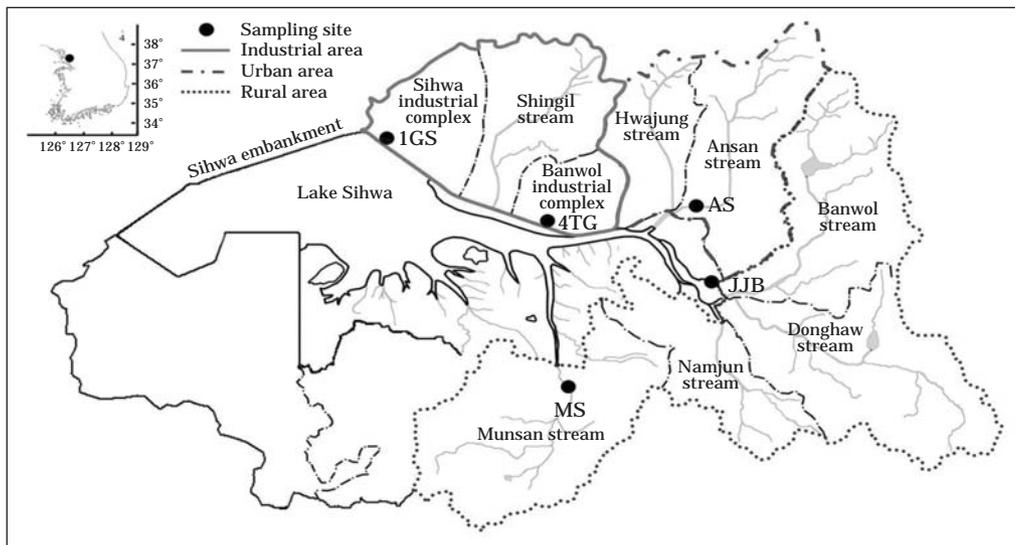


Fig. 1. Sampling sites in Lake Sihwa watershed during rainy season.

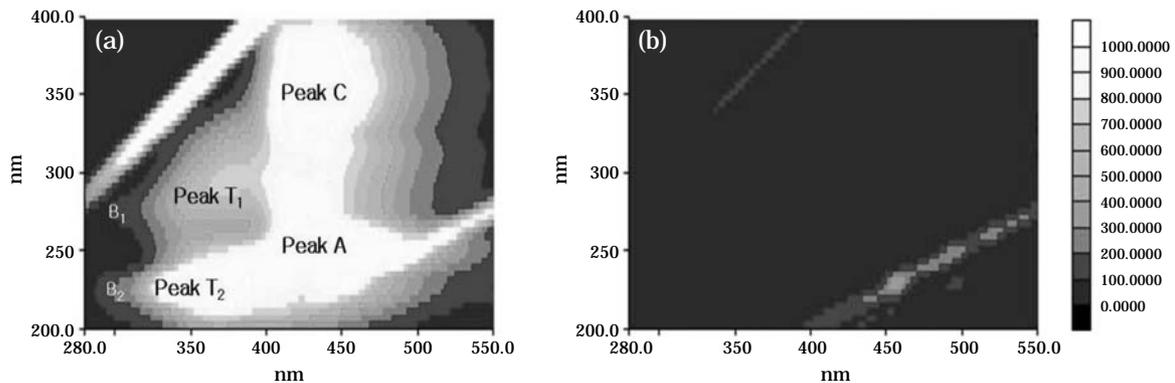


Fig. 2. (a) EEM showing common EEM features and the position of peaks A, B, C and T as named by Coble, 1996. (b) 3D-EEMs of sealed water.

되며, 시화호로 유입되는 하천의 표고별 누가면적의 구성 비율은 EL.100.0 m 이상 되는 비율이 안산천 유역(25%)을 제외하고는 대부분 10% 정도이며, EL.100.0 m 미만이 75~99.2%로 대부분 낮은 평탄한 지형으로 되어있다 (Fig. 1).

2. 수질조사 방법

형광(Fluorescence)특성 분석을 위한 수질조사는 2009년 4월부터 12월까지 매월 정기 수질조사와 강우시 강우사상에 따른 시간별 연속조사를 수행하였다. 비강우시 DOM 시공간적 분포특성 분석은 공단유역 2개 지점(1GS, 4TG), 도심유역 1개 지점(AS) 및 농촌유역 2개 지점(JJB, MS) 총 5개 지점을 대상으로 하였고, 강우시 시간별 DOM 특성변화 및 생성 기원 등을 위한 분석은 각 소유역을 대표하는 공단유역(4TG), 도심유역(AS), 농촌유역(MS) 총 3개 지점을 대상으로 조사 및 분석을 수행하였다.

3. 형광(Fluorescence) 분석방법

본 연구에서는 비강우시 시료는 3D-EEMs 분석방법을 통해 DOM의 시공간적 분포특성을 분석하였고, 강우시 시간별 DOM 변화 특성은 synchronous 형광스펙트럼분석을 통해 주요 DOM 특성을 파악한 후, 3D-EEMs 분석방법을 적용하여 보다 다양한 영역에서 나타나는 각 소유역별 유입하천의 DOM 변화 특성을 확인하였다. 3D-EEMs 형광 분석을 위한 스캔 파장 범위는 방출파장(Emission) 280~550 nm, 여기파장(excitation) 200~400 nm로 설정하였으며, slit는 10 nm로 Ex/Em을 각각 유지하였다. Synchronous 형광스펙트럼 분석은 방출파장과 여기파장 차이를 30 nm로 고정하여 250~600 nm 범위에서 scanning하여 측정하였다.

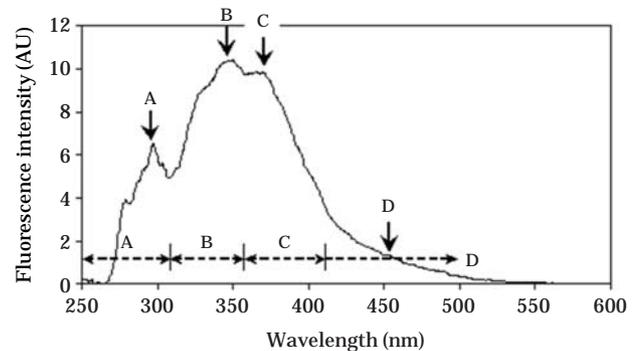


Fig. 3. Synchronous fluorescence spectra of typical stream sample ($\Delta\lambda=30$ nm). A: protein-like fluorescence, B: fulvic-like fluorescence, C: aquatic humic-like fluorescence, D: terrestrial humic-like fluorescence (Hur *et al.*, 2007).

1) 3D-EEMs (3-Dimensional Excitation Emission Matrix Spectroscopy)

형광 3D-EEMs은 다양한 형광특성을 강도와 함께 입체적으로 보여주는 특징이 있다. 형광 3D-EEMs 측정을 통해 나타난 자연유기물질의 형광 출현 파장을 Coble (1966)에 의해 제시된 유기물질 분포 명명법에 따라 Fig. 2에 나타내었고, X축은 Emission Wavelength (nm)를 나타낸다. Coble은 담수시료에서 일반적으로 관찰된 6개의 형광 출현 파장을 다음과 같이 구분하였다. Peak A-humic-like (Ex/Em 237~260/400~500 nm); Peak C-humic-like (Ex/Em 300~370/400~500 nm); Peak B₁-tyrosine-like (Ex/Em 275/310 nm); Peak B₂-tyrosine-like (Ex/Em 225~237/309~321 nm); Peak T₁-tryptophan-like (Ex/Em 275/340 nm); Peak T₂-tryptophan-like (Ex/Em 225~237/340~381 nm).

2) Synchronous 형광스펙트럼

Synchronous 형광스펙트럼은 한 번의 스캔으로 보다 짧은 시간 내에 하천수 유기물질의 형광특징을 보여줄 수 있는 특징을 갖고 있다. 일반 하천수 및 하수 방류수의 경우 Synchronous 형광스펙트럼은 일반적으로 크게 4개의 피크 영역을 보인다(Fig. 3). 파장 280, 340, 380, 450 nm의 형광세기를 각각 단백질계 형광특성 (Protein-like fluorescence, PLF), 펄빅산계 형광특성 (Fulvic-like fluorescence, FLF), 휴믹산계 형광특성 (Humic-like fluorescence, HLF), 육질성휴믹산계 형광특성 (Terrestrial humic-like fluorescence, THLF)으로 정의하였다(Hur *et al.*, 2006, 2008; Lee *et al.*, 2009).

결과 및 고찰

1. 비강우시 3D-EEMs를 이용한 DOM 공간분포 특성

시화호 소유역별 유입하천에서 형광 3D-EEMs를 통해 나타난 DOM 출현 파장범위 및 형광세기(Intensity) 등 각 peak별 공간분포 특성을 Table 1, 2에 나타내었다. HLF 계열에 포함되는 Peak C와 Peak A의 출현 파장범위는 각각 Ex.292~340/Em.406~439 nm, Ex.224~248

/Em. 401~437 nm의 범위에서 나타났다. PLF 계열에 포함되는 Peak T₁ (Tryptophan)과 Peak B₁ (Tyrosine)의 출현 파장범위는 각각 Ex.272~296/Em.314~376 nm, Ex.275/Em.310 nm의 범위에서 나타났다. 본 결과는 Coble (1996)과 Baker (2001)가 선행 연구결과에서 제시한 각 peak별 출현 파장범위와 유사한 것으로 나타났다.

1) 공단유역 유입하천

1GS와 4TG의 DOM 분포특성 분석결과 전반적으로 공단유역 하천에서는 HLF 및 PLF 계열에 포함되는 Peak가 모두 나타나는 것으로 조사되었다. 4TG는 HLF 계열에서는 Peak A가 평균 517a.u.로 높게 나타났고, PLF 계열에서는 Peak T₂가 1,386a.u.로 가장 높게 나타났고 Peak T₁, B₁, B₂도 각각 554a.u., 476a.u., 556a.u.로 모두 높게 나타났다. 시화 및 반월공단 유역에 위치한 공단하천은 유역에 염색공단, 제지공단 등 제조업 중심의 낙후된 공단들이 산재해 있고 유역관리가 체계적으로 이루어지지 못하고 있다. 이에 따른 영향으로 유역으로부터 미처리 공장폐수 및 하수 등 고농도의 오염물질이 유입되고 있어 본 3D-EEMs 측정 결과에서 나타난 것처럼 HLF (난분해성물질) 및 PLF 계열에 속하는 오염물질들이 모두 강한 형광세기를 보여 고농도의 오염물질이 유출되고 있는 것으로 판단된다.

Table 1. Ex./Em. range and average intensity of DOM characterization in Lake Sihwa watershed (Peak C, A, T₂).

Area		Peak C			Peak A			Peak T ₂		
		Ex.	Em.	Int.	Ex.	Em.	Int.	Ex.	Em.	Int.
		nm		a.u.	nm		a.u.	nm		a.u.
IA	1GS	308~340	406~435	588.4	224~240	409~435	1,051.4	228~232	348~351	1,071.0
	4TG	312~340	413~433	350.2	240~248	403~445	517.4	224~232	312~353	1,385.9
UA	AS	398~340	412~435	232.3	240~244	406~430	437.4	228~232	346~351	250.1
RA	JJB	312~340	410~435	306.5	224~244	411~437	517.7	228~232	348~351	252.6
	MS	292~336	406~439	435.4	224~244	406~434	694.5	224~228	348~355	454.5

Ex.: Excitation, Em.: Emission, Int.: Intensity, a.u.: Arbitrary Unit

Table 2. Ex./Em. range and average intensity of DOM characterization in Lake Sihwa watershed (Peak T₁, B₂, B₁).

Area		Peak T ₁			Peak B ₂			Peak B ₁		
		Ex.	Em.	Int.	Ex.	Em.	Int.	Ex.	Em.	Int.
		nm		a.u.	nm		a.u.	nm		a.u.
IA	1GS	272~284	351~364	329.7	228~232	310~320	269.1	275	310	177.9
	4TG	272~384	314~354	553.9	221~228	310~319	555.7	275	310	475.7
UA	AS	276~280	354~376	120.2	225~237	310~318	65.3	275	310	65.7
RA	JJB	276~288	314~351	132.9	225~237	309~321	66.7	275	310	65.4
	MS	280~296	350~364	189.1	228~230	310~321	145.5	275	310	109.3

Ex.: Excitation, Em.: Emission, Int.: Intensity, a.u.: Arbitrary Unit

2) 도심유역 유입하천

AS에서는 HLF 계열에 포함되는 Peak A가 평균 437a.u.로 가장 높게 나타났으며, Peak T₂ 영역에서 형광세기는 낮지만 250a.u.로 PLF 계열의 물질이 유입되는 것으로 나타났다. 위 결과로 볼 때 도심유역 하천의 경우 도로나 하천 주변 식생지역으로부터 HLF 계열 물질과 주거단지 및 상가단지에서 유입되는 하수 등의 영향에 따른 PLF 계열의 오염물질이 유입되는 것으로 판단된다.

3) 농촌유역 유입하천

토지이용특성에서도 나타난 것처럼 전형적인 농촌유역의 특성을 보이고 있는 농촌유역 하천에서는 주로 HLF 계열에 포함되는 Peak C와 peak A의 형광세기가 각각 306~435a.u., 517~694a.u.로 높게 나타나 논과 밭 등 토양에서 기원하는 오염물질 유입의 영향이 큰 것으로 나타났다. PLF 계열 중에서는 Peak T₂가 JJB에서 252a.u.로 약하게 나타났지만, MS에서는 454a.u.로 높게 나타나 같은 농촌유역에 위치해 있는 하천이지만 DOM 분포 특성이 다르게 나타났다.

2. 강우시 DOM 시공간적 변화 및 분포 특성

본 연구에서는 synchronous와 3D-EEMs 형광분석을 통

해 강우시 각 소유역을 대표 하는 4TG (공단유역), AS (도심유역), MS (농촌유역) 3개 하천에서 DOM의 시공간적 변화 및 분포 특성을 비교분석 하였다 (Fig. 4~9).

1) 공단유역 유입하천

4TG에서 synchronous 분석결과 비강우시 PLF와 FLF의 형광특성이 나타났다. 강우시 초기세척효과의 영향으로 공단유역 및 토구내 축적되어 있던 오염물질이 순간적으로 유출되어 PLF 형광세기가 비강우시보다 강하게

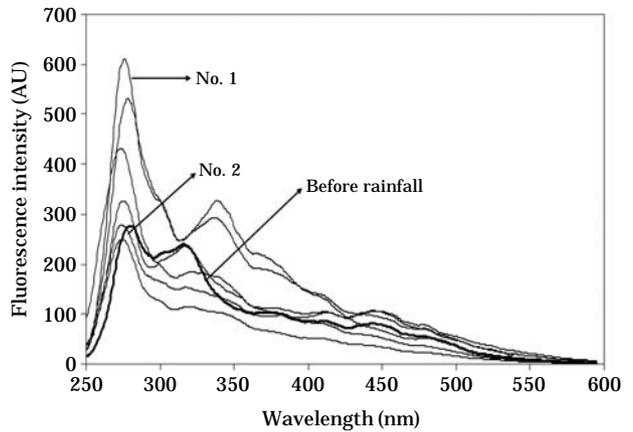


Fig. 4. The variation of Synchronous in 4TG during rainfall.

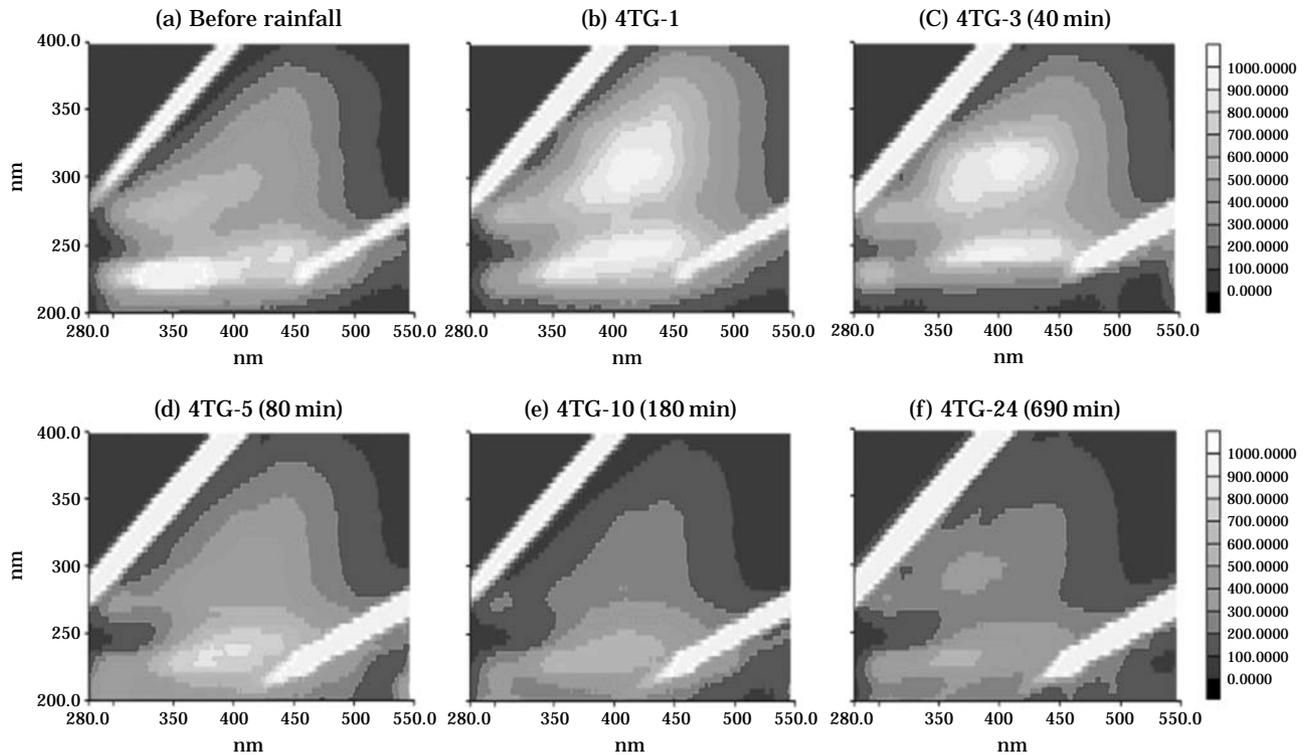


Fig. 5. 3D-EEMs in 4TG during rainfall (Total rainfall: 26 mm).

나타났다. FLF와 HLF 피크도 강우 지속시간 동안 나타나고 있지만, 형광세기가 PLF에 비해 상대적으로 약하고 변동 폭도 미미한 것으로 나타났다(Fig. 4). 3D-EEMs 분석에서는 초기강우 시작 후, HLF (Peak A, C)와 PLF (Peak T₁, T₂, B₁, B₂) 영역에서 비강우시보다 강한 형광세기를 나타내고 있고 모든 영역에서 DOM 분포특성을 나타내었다(Fig. 5). 일정 시간 경과 후(Fig. 5(d))에는 Peak C와 Peak T₂ 영역은 유량증가에 따른 희석효과로 인해 형광세기가 빠르게 감소하였고, 모든 영역에서 형광세기가 감소하는 특성을 나타내었다. 4TG에서 synchronous와 3D-EEMs 형광 분석결과 synchronous 분석결과에서는 PLF의 변화 특성이 뚜렷하게 나타난 반면, FLF 및 HLF에 대해서는 큰 특성을 찾아볼 수 없었다. 반면, 3D-EEMs 분석결과에서는 PLF와 더불어 FLF와 HLF 영역에서의 형광분포 및 변화가 뚜렷하게 나타나는 차이점을 보였고 시간 변화에 따른 DOM 변화는 두 형광 분석결과가 서로 유사한 경향을 보였다.

2) 도심유역 유입하천

AS에서 synchronous 분석결과 강우초기에는 PLF 및 FLF peak가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 일정 시간 경과 시점부터는 다시 빠르게 각 peak별 형광세기가 감소하는 형광특성을 나타내고 있다(Fig. 6). THLF의 경우

강우초기 peak가 나타나고 있는데 이는 초기강우 유출수 영향으로 안산천변에 조성되어 있는 수변완충지역으로부터 일시적으로 육상기원 휴믹물질이 유입된 결과로 사료된다. 3D-EEMs 분석결과 강우시 강한 형광세기가 Peak A, C (HLF)와 Peak T₂ (PLF) 영역에서 (d) 나타나는 특성을 보였다. 강우지속시간 약 3시간 후(Fig. 7(d))부터 Peak C 및 Peak T₂ 영역의 형광세기는 감소하는 것으로 나타났다. Synchronous와 3D-EEMs 분석에서 나타난 강우시 시공간적 DOM 변화 및 분포특성은 유사한 경향을 보였지만, 3D-EEMs 분석결과에서는 Peak A 영역 형광세기가 강

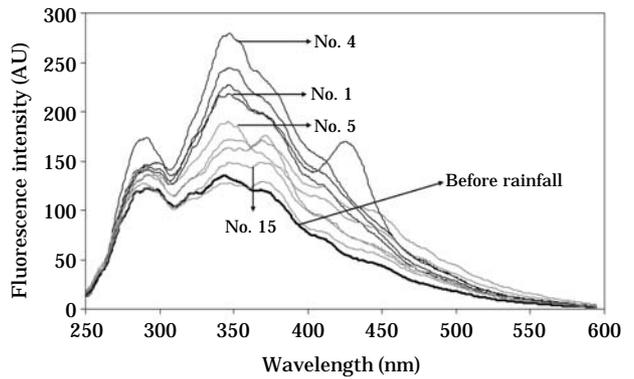


Fig. 6. The variation of Synchronous in AS during rainfall.

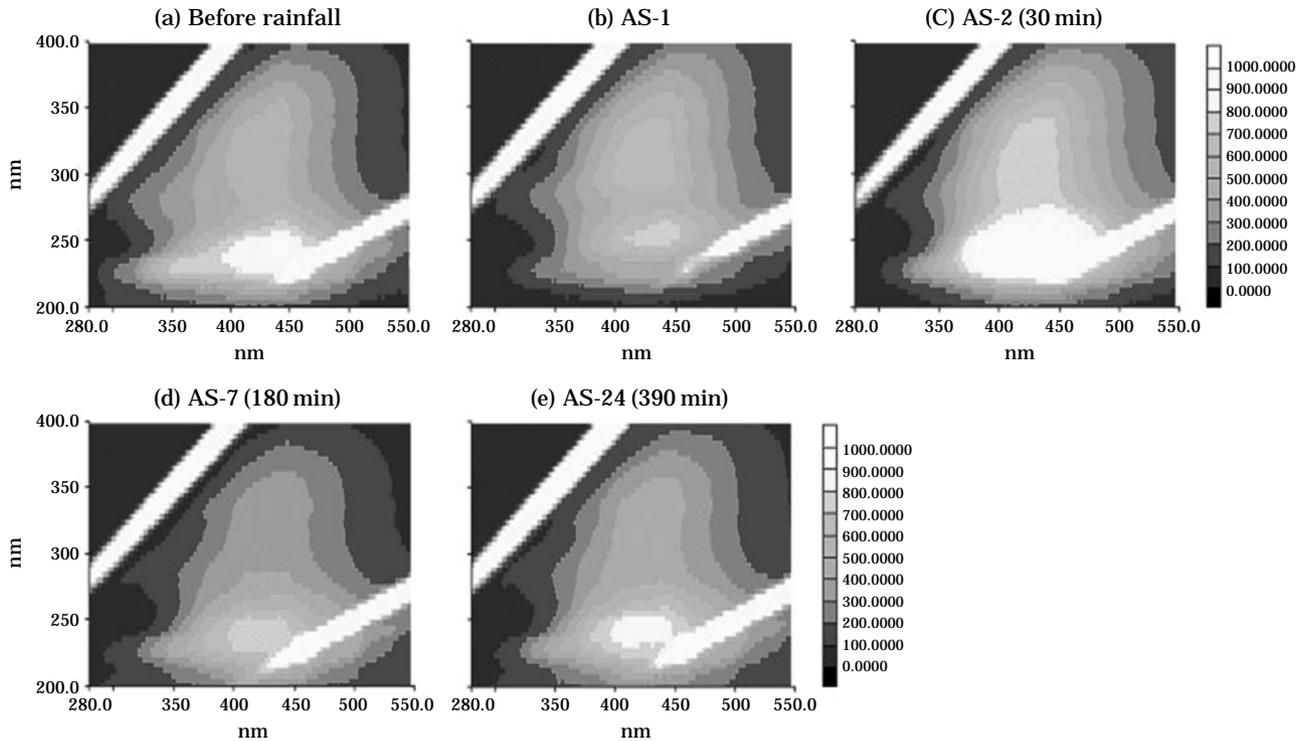


Fig. 7. 3D-EEMs in AS during rainfall (Total rainfall: 28 mm).

우지속시간 동안 감소하지 않고 일정 범위 이상의 형광 세기를 유지하는 특성과 Peak T₂ 영역에서의 시공간적 변화가 뚜렷하게 나타나는 특성을 나타내었다(Fig. 7).

3) 농촌유역 유입하천

MS에서는 synchronous 분석결과 PLF와 FLF는 유사한 형광세기를 보이며 큰 변화를 나타내지 않았다. 반면, THLF는 강우지속시간 동안 강우영향으로 강우 중·후반까지 지속적으로 빠르게 증가한 후, 매우 느린 속도로 서서히 감소하는 특성을 나타내었다(Fig. 8). 이는 유량증가에 따른 희석효과보다 토양에서 기원한 유기물의 유입

농도가 크기 때문으로 판단된다. 3D-EEMs 분석결과 강우지속시간에 따라 Peak C 영역은 서서히 감소하는 특성을 나타내고 있는 반면, Peak A 영역은 시간변화에 따라 큰 변화가 없이 계속 강한 형광세기 분포를 나타내는 특성을 보였다(Fig. 9).

3. 강우시 DOM과 수질항목 간의 상관관계 분석

강우시 수계 유입하천의 유기물 및 영양염류 농도와 형광특성과의 상관관계 분석을 위해 2009년 6월과 7월에 발생한 강우사상 시료를 대상으로 각 하천별 회귀분석을 실시하였다(Table 3).

1) 공단유역 유입하천

4TG의 경우 유기물 농도 지표와 형광특성 간의 상관관계를 분석하였을 때 COD_{Mn}보다 DOC와 높은 상관계수를 갖는 것으로 나타났다(p-value < 0.0001). 이는 형광분석시 입자성 유기물을 제거하고 용존성 유기물만을 반영하였기 때문으로 사료된다. 특히 FLF에서 가장 높은 상관계수를 얻을 수 있었으며 이를 통해 DOC=0.053×FLF-1.401의 회귀식을 얻을 수 있었다(Fig. 10). 또한 영양염류 지표 중 하나인 TN과 좋은 상관관계를 갖는 것으로 조사되었으며 특히 NH₃-N와 좋은 상관관계를 보였다(Table 3, Fig. 10).

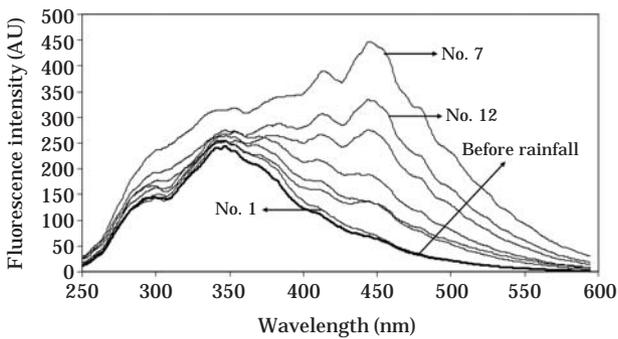


Fig. 8. The variation of Synchronous in MS during rainfall.

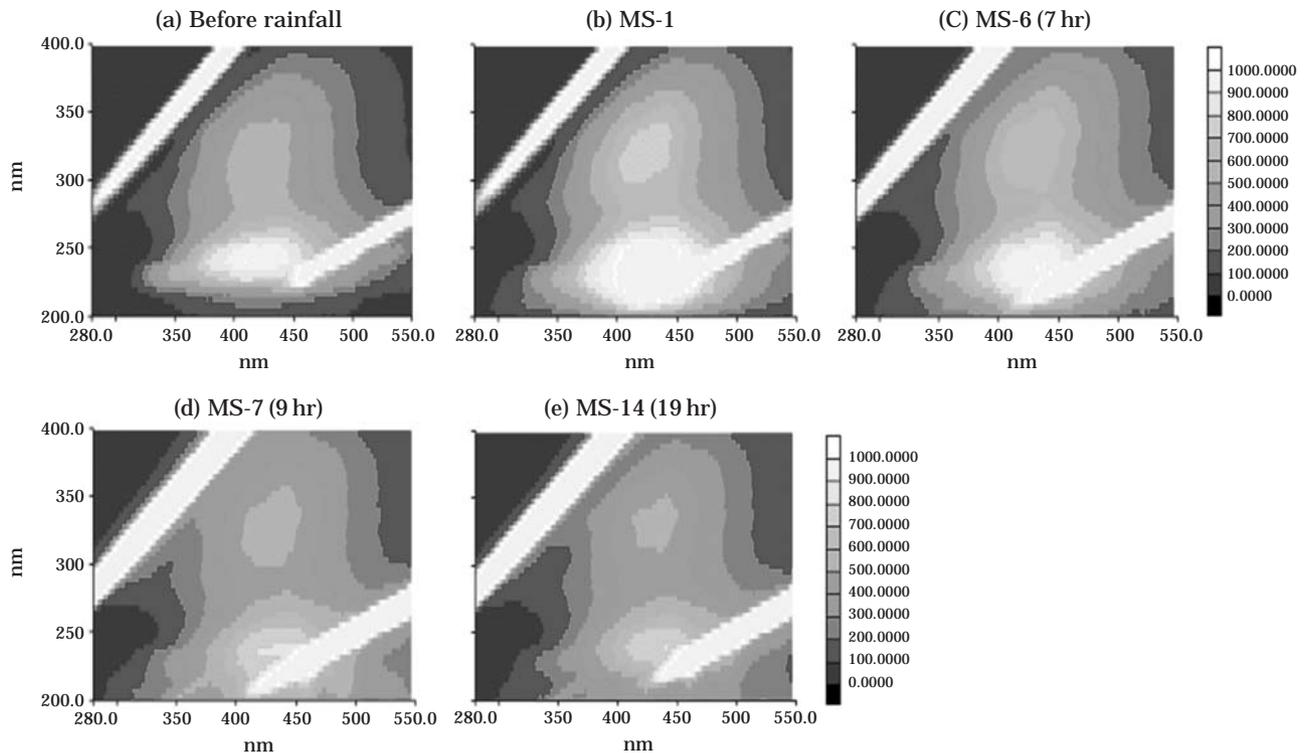


Fig. 9. 3D-EEMs in MS during rainfall (Total rainfall: 118 mm).

Table 3. Relationships between various indices and characteristics of fluorescence during rainfall.

		COD _{Mn}	DOC	TN	TP	NH ₃ -N	NO ₃ -N	PO ₄ -P
4TG (n=38)	PLF	0.598***	0.716***	0.860***	0.579**	0.898***	-0.024	-0.020
	FLF	0.590***	0.841***	0.934***	0.579**	0.957***	-0.007	0.043
	HLF	0.406*	0.788***	0.891***	0.334	0.852***	0.109	0.034
	THLF	0.468*	0.563**	0.433*	0.249	0.339	0.056	0.225
AS (n=29)	PLF	-0.477*	-0.275	-0.657**	-0.372	-0.695***	-0.585**	0.414
	FLF	0.422	0.858***	0.434	-0.231	0.224	0.554**	-0.513*
	HLF	0.259	0.748***	0.288	-0.251	0.071	0.364	-0.308
	THLF	-0.618**	-0.221	-0.606**	-0.509*	-0.669***	-0.302	0.581**
MS (n=24)	PLF	-0.129	-0.861***	-0.028	0.535	-0.099	0.647	0.253
	FLF	-0.078	0.299	0.337	-0.322	0.199	-0.087	0.421
	HLF	-0.145	0.057	0.634*	-0.390	0.361	0.241	0.610*
	THLF	-0.168	-0.199	0.627*	-0.215	0.292	0.442	0.659*
Total (n=91)	PLF	0.656***	0.052	0.463***	0.495***	0.743***	-0.214	-0.015
	FLF	0.252	0.790***	0.510***	0.254	0.381*	0.238	0.008
	HLF	-0.060	0.638***	0.372*	-0.027	0.089	0.377*	0.029
	THLF	-0.105	0.313*	0.055	-0.103	-0.192	0.383*	0.086

*p-value<0.01, **p-value<0.001, ***p-value<0.0001

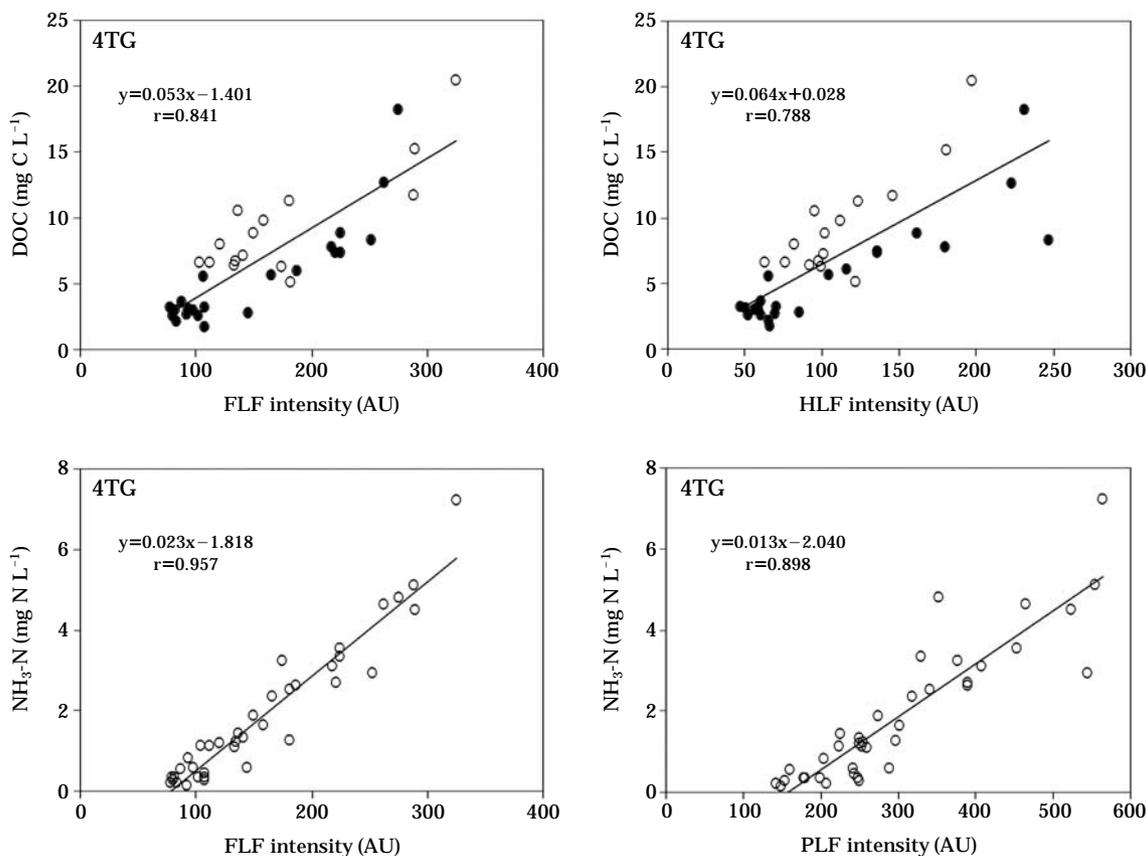


Fig. 10. Relationships between DOC, NH₃-N and characteristics of fluorescence during rainfall in 4TG.

2) 도심 및 농촌유역 유입하천

AS의 경우 4TG에 비해 전반적으로 유기물과 형광특

성간의 상관관계가 낮게 나타나고 있지만, DOC와 FLF의 상관관계는 높게 나타나고 있고 이를 이용하여 DOC

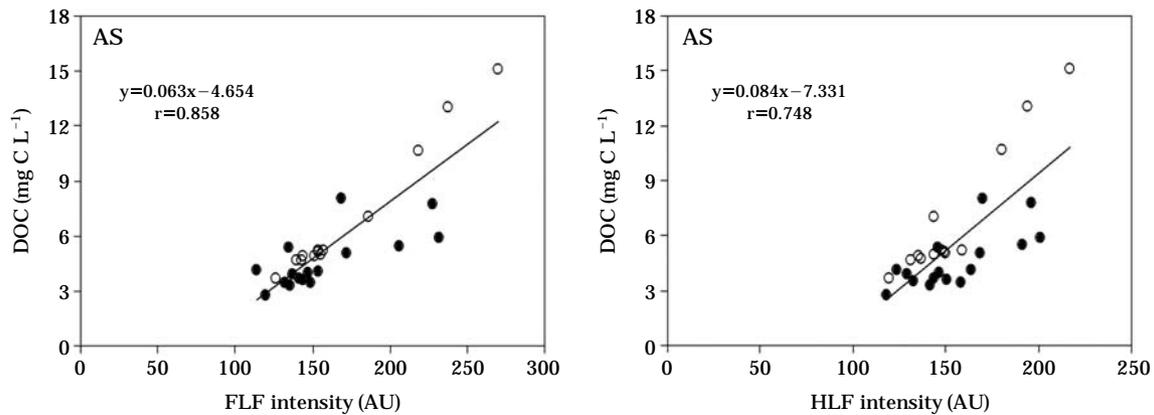


Fig. 11. Relationships between DOC and characteristics of fluorescence during rainfall in AS.

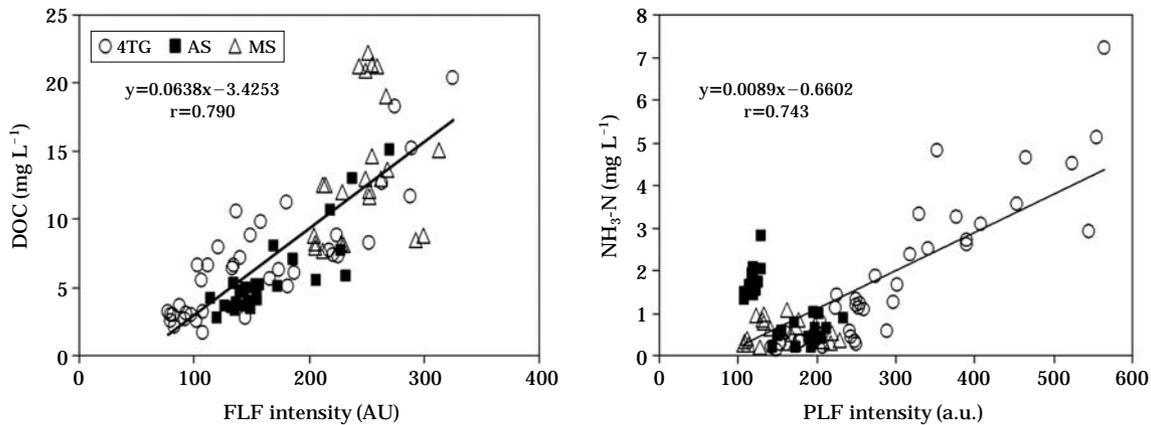


Fig. 12. Relationships between DOC, $\text{NH}_3\text{-N}$ and characteristics of fluorescence during rainfall.

$=0.063 \times \text{FLF} - 4.654$ 의 회귀식을 얻을 수 있었다(Fig. 11). MS의 경우 DOC와 PLF 간에 음의 상관관계를 나타내고 있는데, 이는 강우시 하천유역에 분포하고 있는 논, 밭 및 간석지로부터 토양에서 기원하여 유출되는 유기물 형광특성이 강우유출수 영향에 따른 유량증가로 인한 오염물질 희석효과보다 강하기 때문으로 판단된다.

하천 간 구분 없이 형광특성과의 상관성을 비교한 결과, COD_{Mn} 의 경우 PLF가 가장 높은 상관계수를 갖는 것으로 나타났고, DOC는 FLF와 HLF에서 좋은 상관관계를 갖는 것으로 조사되었다($p\text{-value} < 0.0001$) (Table 3). DOC와 FLF 및 HLF 간의 상관관계가 높은 이유는 DOC 농도에 펠빅산과 휴믹산이 많은 영향을 주기 때문으로, 하천 내 용존유기물 중 50% 이상이 펠빅산, 휴믹산으로 다른 물질에 비해 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다(Thurman, 1985). 4TG, AS 및 MS에서 조사된 평균 DOC 농도는 각각 6.95 mg L^{-1} , 5.62 mg L^{-1} , 13.45 mg L^{-1} 로 조사되었다. $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 PLF와 비교적 유의한

상관관계를 보였으나 다른 형광특성과는 좋은 상관관계를 보이지 않았다.

각 소유역을 대표하는 유입하천의 강우시 시료에 대해 좋은 상관관계를 보인 형광특성에 대해 1차 회귀식을 구하고 이를 토대로 유기물질 농도 전환식을 산정하였다. 4TG, AS 및 MS 시료 등 각 유입하천 특성에 따라 가장 좋은 상관관계를 보이는 형광특성을 제시하고 이를 토대로 유입하천에 따른 DOC, $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 전환식을 제시할 수 있다. 다만 각 하천을 구분하지 않는 지표를 제시하고자 할 때 가장 적절한 지표는 DOC의 경우 FLF이며 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 경우 PLF로 나타났다(Fig. 12).

적 요

본 연구는 공단, 도심 및 농촌유역의 서로 다른 유역특성을 갖고 있는 시화호 유역을 대상으로 형광분석을 통

해 각 소유역 유입하천에서의 오염물질 유출특성을 분석하였다. 4TG는 강우시 시공간적 오염물질 유출특성 분석 결과, 초기세척효과가 강하게 나타나 강우초기 단백질 및 휴믹계열의 고농도의 오염물질이 빠르게 유출된 후, 다시 유량증가에 따른 희석효과로 인해 오염물질 유출농도가 급격하게 감소하는 유출특성을 나타내고 있다. AS는 다른 도심유역 하천들이 갖고 있는 강우시 오염물질 유출특성과는 다른 양상을 나타내고 있다. 토지이용특성상 도심유역 특성을 나타내고 있지만, 신도시 조성시 하천주변에 공원과 수변완충지역이 조성되어 있어 강우시 오염물질 유출속도를 저감시키는 역할을 하고, 단백질계열의 오염물질과 함께 휴믹계열의 오염물질도 함께 유출되는 유출특성을 나타내고 있다. MS는 입자성 오염물질과 함께 단백질계열의 오염물질 유입 현상이 뚜렷하게 나타나고 있어 단백질계열의 오염물질 저감방안이 함께 수립되어야 한다. 농촌유역 하천은 초기세척효과가 나타나지 않고, 후기유출현상이 강하기 때문에 충분한 사전 조사를 통해 오염물질이 최고농도에 도달하는 시점을 대상으로 선택적인 유역관리가 필요하다.

사 사

본 연구는 2009년도 K-water연구원 「시화호 유역 수질오염원 전수조사」의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

인 용 문 헌

Baker, A. 2001. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Characterization of Some Sewage-Impacted Rivers. *Environmental Science & Technology* **35**(5): 948-953.

Coble, P.G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* **52**: 326-346.

Hur, J., S. Hwang and J. Shin. 2008. Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an Urban river. *Water Air and Soil Pollution* **191**(1-4): 213-243.

Hur, J., J.K. Shin and S.W. Park. 2006. Characterizing Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter for Water Quality Management of Rivers and Lakes. *Journal of Korean Society Environmental Engineers* **28**(9): 940-948.

Hur, J. and M.H. Park. 2007. Examining Synchronous Flu-

orescence Spectra of Dissolved Organic Matter for River BOD Prediction. *Journal of Korean Society on Water Quality* **23**(2): 236-243.

Hur, J., M.A. Williams and M.A. Schlautman. 2006. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere* **63**: 387-402.

Jaffe, R., J.N. Boyer, X. Lu, N. Maie, C. Yang, N.M. Scully and S. Mock. 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry* **84**: 195-210.

Jung, K.Y., M.H. Park, J. Hur, S.Y. Lee and J.K. Shin. 2009. Comparison of Spectroscopic Characteristics and Chemical Oxygen Demand Efficiencies for Dissolved Organic Matter from Diverse Sources. *Journal of Korean Society on Water Quality* **25**(4): 589-596.

Lee, S. and K.H. Ahn. 2004. Monitoring of COD as an organic indicator in wastewater and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization. *Water Science Technology* **50**(8): 57-63.

Leenheer, J.A. and J.P. Croue. 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology* **37**(1): 18A-26A.

Lee, B.M., M.H. Park, T.H. Lee, J. Hur and H.J. Yang. 2009. Prediction of the Concentration and Distributions of Refractory Organic Matters in Wastewater using Spectroscopic Characteristics. *Journal of Korean Society on Water Quality* **25**(4): 560-567.

Mcknight, D.M., E.W. Boyer, P.K. Westerhoff, P.T. Doran, T. Kulbe and D.T. Andersen. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* **46**: 38-48.

Nguyen, H.V.M., J. Hur and H.S. Shin. 2010. Changes in Spectroscopic and Molecular Weight Characteristics of Dissolved Organic Matter in a River During a Storm Event. *Water Air Soil Pollution* **212**: 395-406.

Stedmon, C.A., S. Markager and R. Bro. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* **82**: 239-254.

Steinberg, C.E.W. 2003. Ecology of Humic Substances in Freshwaters. Springer New York. pp. 361-429.

Thurman, E.M. 1985. Organic geochemistry of Natural Waters. Kluwer Academic. Boston, MA, USA. pp. 497-498.

Westerhoff, P., W. Chen and M. Esparza. 2001. Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treat-

ed wastewater. *Journal of Environment Quality* **30**(6): 2037-2045.

Wetzel, R.G., P.G. Hatcher and T.S. Bianchi. 1995. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substances for rapid

bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography* **40**(8): 1369-1380.

(Manuscript received 22 August 2011,
Revised 16 September 2011,
Revision accepted 20 September 2011)