

토지이용도가 다른 소유역 내 유기물 형광 (Fluorescence) 특성 변화 비교



김 세 원 |
K-water 연구원 선임연구원
kimseaa@kwater.or.kr



오 종 민 |
경희대학교 건설환경공학부 교수
jmoh@khu.ac.kr

머리말

자연유기물질은 크게 휴믹계물질(Humic-like substance, HLS)과 단백질계물질(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 따라 크게 산림, 하천수변서식식물, 토양침출수, 식물의 잔해 등으로부터 유입되어 발생하는 외부생성(allochthonous) 자연유기물질과 조류와 박테리아, 호소내 수생식물 등 물속에서 성장하는 생물군으로부터 유래된 내부생성(autochthonous) 자연유기물질로 구분할 수 있다(Wetzel et al., 1995; Jung et al., 2009;

Mcknight et al., 2001). 본 연구에서 사용한 형광(Fluorescence) 측정법은 시료 전처리가 간단하고, 저농도 시료에서도 형광분석이 가능하며, 여기파장(Excitation)과 방출파장(Emission)의 두 가지 파장에 대해 적절하게 선택함으로써 측정하려는 물질에 대한 선택도(selectivity)를 높일 수 있다. 따라서 다양한 수환경 내에 존재하는 용존유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)의 형광(Fluorescence) 특성을 분석하여, 각 소유역으로부터 유출되는 DOM의 생성기원 및 유출경로 예측을 통해 수질예측과 오염원을 추적하는 모니터링기법 적용을 통한 과학적인 유역관리가 필요한상황이다.

조사지점 및 현황

시화호 유역은 크게 시흥시의 시화공단과 안산시의 반월공단을 포함한 공단유역, 안산 신도시를 포함한 도심유역, 화성시를 중심으로 하는 농촌유역으로 구분된다. 하천을 중심으로 9개의 소유역과 호내 유역과 간석지로 구분된다(Fig. 1).

형광특성 분석을 위한 수질조사는 2009년 4월부터 12월까지 매월 정기수질조사와 강우사상에 따른 시간별연속조사를 수행하였다. 본 연구에서는 강우시 시간별 DOM 특성변화 및 생성기원 등을 위한 분석은 각 소유역을 대표하는 공단유역(4TG),

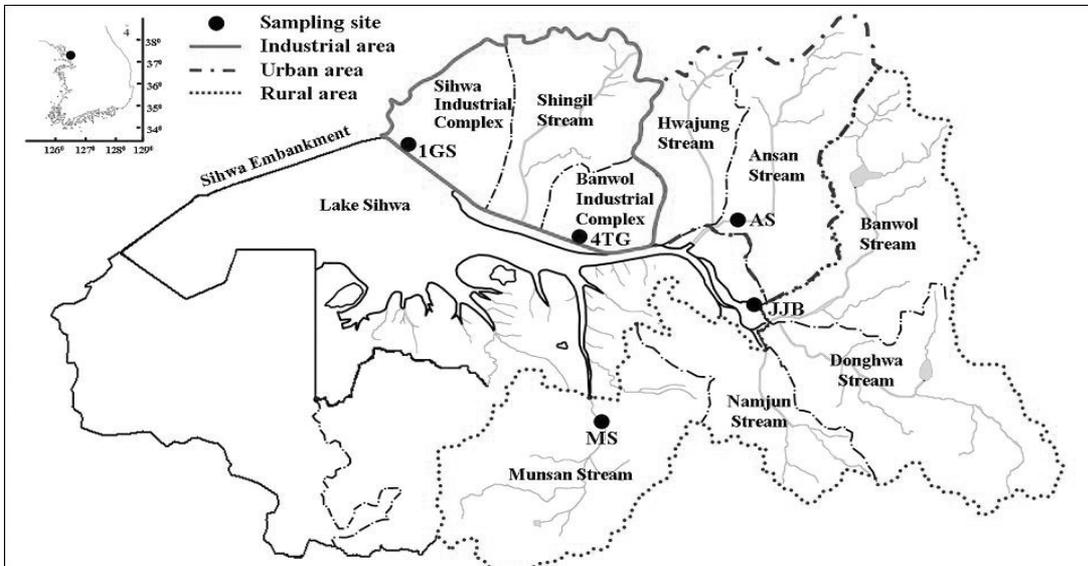


Fig. 1. Sampling sites in Lake Sihwa watershed during rainy season.

도심유역(AS) 및 농촌유역(MS) 각 1개 지점을 대상으로 하였다. 본 연구에 적용한 3D-EEMs(3-Dimensional Excitation Emission Matrix Spectroscopy) 형광분석을 위한 스캔 파장범위는 방출파장(Emission) 280~550nm, 여기파장(excitation) 200~400nm로 설정하였으며, slit은 10nm로 Ex/Em을 각각 유지하였다. 형광 3D-EEMs 측정을 통해 나타난 자연유기물질의 형광 출현파장을 Coble(1966)에 의해 제시된 유기물질 분포명명법에 따라 Fig. 2에 나타내었고, X축은 Emission Wavelength(nm)를 Y축은 Excitation Wavelength(nm)를 나타낸다. Coble은 담수시료에서 일반적으로 관찰된 6개의 형광 출현파장을 다

음과 같이 구분하였다. Peak A-humic-like (Ex/Em 237~260/400~500 nm); Peak C-humic-like(Ex/Em 300~370/400~500nm); Peak B₁- tyrosine-like(Ex/Em 275/310nm); Peak B₂-tyrosine-like(Ex/Em 225~237/309~321nm); Peak T-tryptophan-like (Ex/Em 275/340nm); Peak T₂-tryptophan-like(Ex/Em 225~237/ 340~381nm)(Fig. 2).

강우시 DOM 시공간적 변화 및 분포특성

본 연구에서는 3D-EEMs 형광분석을 통해 강우

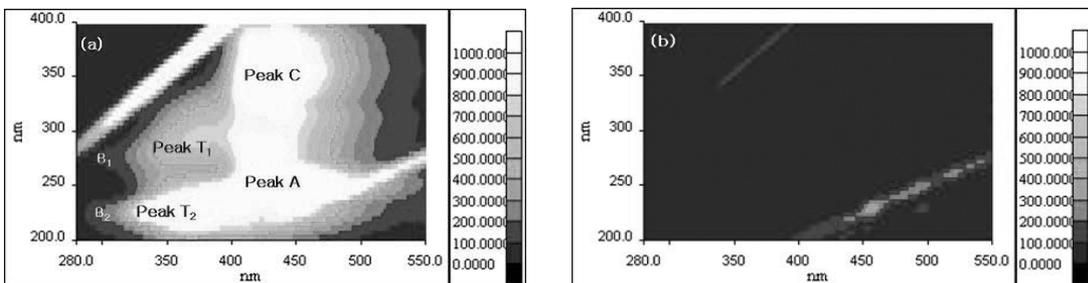


Fig. 2. (a) EEM showing common EEM features and the position of peaks A, B, C and T as named by Coble, 1996. (b) 3D-EEMs of sealed water.

시 각소유역을 대표하는 4TG, AS, MS에서 DOM의 시공간적 변화 및 분포특성을 비교 분석하였다(Fig. 3~5).

(1) 공단유역유입하천

3D-EEMs 분석에서는 초기강우시작 후, HLF(Peak A, C)와 PLF(Peak T₁, T₂, B₁, B₂) 영역에서비강우시보다강한형광세기를나타내고있고 모든영역에서 DOM 분포특성을나타내었다(Fig. 3). 일정시간 경과 후(Fig. 3(d))에는 Peak C와

Peak T₂ 영역은 유량증가에 따른 희석효과로 인해형광세기가 빠르게 감소하였고, 모든영역에서형광세기가감소하는특성을나타내었다.

(2) 도심유역유입하천

AS에서 3D-EEMs 분석결과 강우시 강한 형광 세기가 Peak A, C(HLF)와 Peak T₂ (PLF) 영역에서 나타나는 특성을 보였다. 강우지속시간 약 3시간 후(Fig. 4(d))부터 Peak C 및 Peak T₂ 영역의 형광세기는 감소하는 것으로 나타났다.

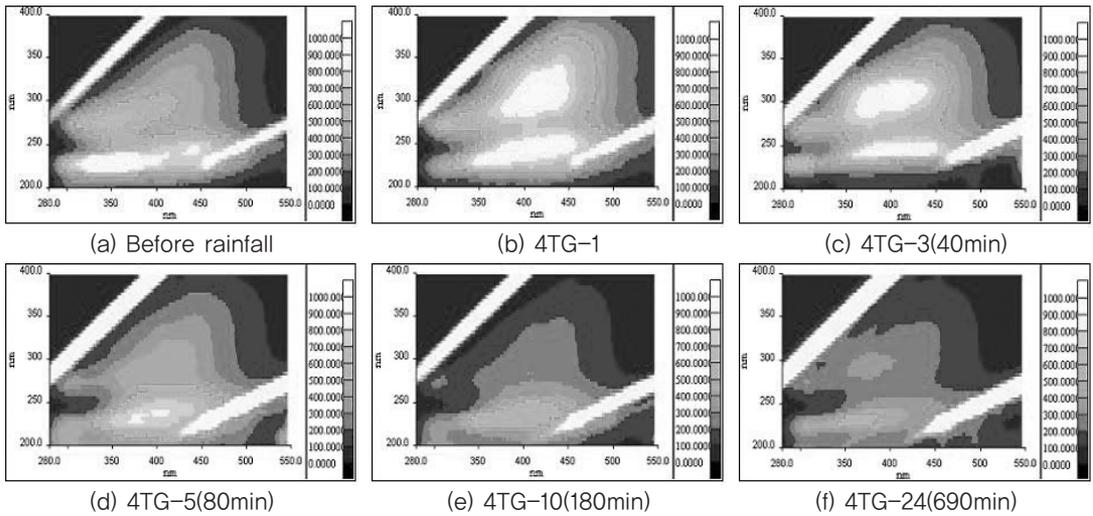


Fig. 3. 3D-EEMs in 4TG during rainfall (Total rainfall : 26 mm)

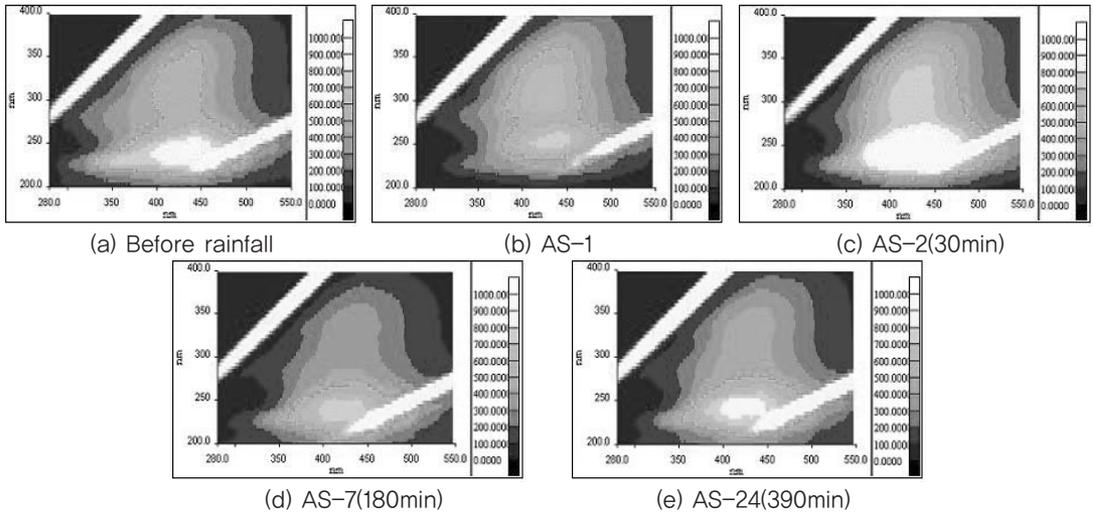


Fig. 4. 3D-EEMs in AS during rainfall (Total rainfall : 28 mm)

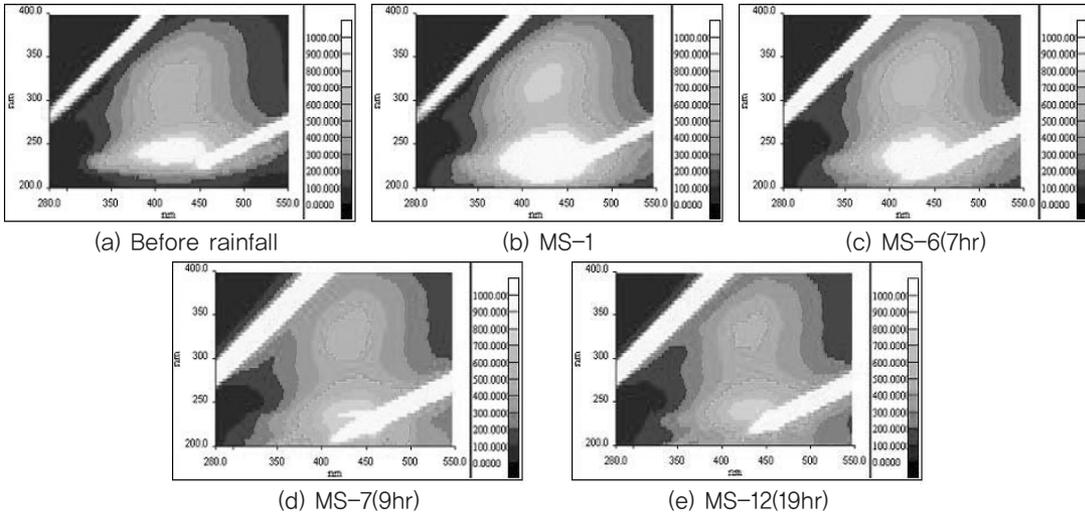


Fig. 5. 3D-EEMs in MS during rainfall (Total rainfall : 118 mm)

(3) 농촌유역유입하천

MS에서 3D-EEMs 분석결과 강우지속시간에 따라 Peak C 영역은 서서히 감소하는 특성을 나타내고 있는 반면, Peak A 영역은 시간변화에 따라 큰 변화가 없이 계속 강한 형광세기분포를 나타내는 특성을 보였다(Fig. 5).

강우시 DOM과 수질항목간의 상관관계분석

강우시 수계 유입하천의 유기물 및 영양염류 농도와 형광특성과의 상관관계 분석을 위해 2009년 6월과 7월에 발생한 강우사상 시료를 대상으로 상관관계 분석을 실시하였다.

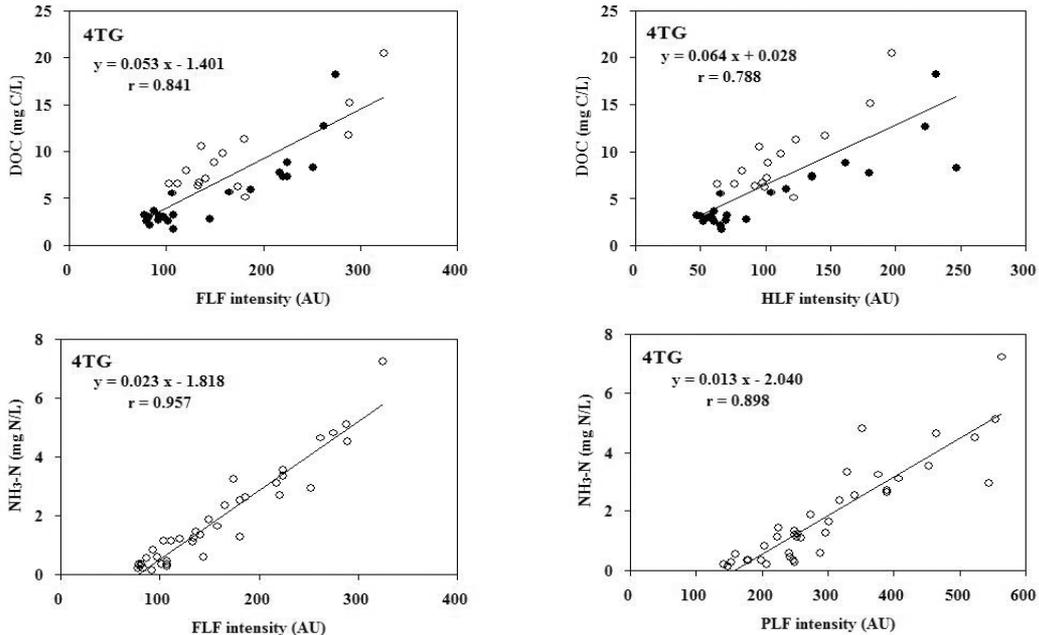


Fig. 6. Relationships between DOC, NH₃-N and characteristics of fluorescence during rainfall in 4TG.

(1) 공단유역유입하천

4TG의 경우 유기물농도 지표와 형광특성간의 상관관계를 분석하였을 때 COD_{Mn}보다 DOC와 높은 상관계수를 갖는 것으로 나타났다. 이는 형광분석시 입자성유기물을 제거하고 용존성유기물만을 반영하였기 때문으로 사료된다. 특히 FLF에서 가장 높은 상관계수를 얻을 수 있었으며 이를 통해 DOC=0.053×FLF-1.401의 회귀식을 얻을 수 있었다(Fig. 6).

(2) 도심 및 농촌유역 유입하천

AS의 경우 4TG에 비해 전반적으로 유기물과 형광특성간의 상관관계가 낮게 나타나고 있지만, DOC와 FLF의 상관관계는 높게 나타나고 있고 이를 이용하여 DOC=0.063×FLF -4.654의 회귀식을 얻을 수 있었다(Fig. 7). MS의 경우 DOC와 PLF간에 음의 상관관계를 나타내고 있는데, 이는 강우시 하천유역에 분포하고 있는 논, 밭 및 간석지로부터 토양에서 기원하여 유출되는 유기물형광특

성이 강우 유출수 영향에 따른 유량증가로 인한 오염물질 희석효과보다 강하기 때문에 판단된다.

(3) 도심 및 농촌유역 유입하천

하천간 구분 없이 형광특성과의 상관성을 비교한 결과 DOC와 FLF 및 HLF간의 상관관계가 높은 이유는 DOC 농도에 펠빅산과 휴믹산이 많은 영향을 주기 때문으로, 하천내 용존유기물중 50% 이상이 펠빅산, 휴믹산으로 다른 물질에 비해 높은 비율을 차지하고 있는 것으로 알려져 있다(Thurman, 1985). NH₃-N은 PLF와 비교적 유의한 상관관계를 보였으나 다른 형광특성과 좋은 상관관계를 보이지 않았다.

결론

본 연구는 공단, 도심 및 농촌유역의 서로 다른 유역특성을 갖고 있는 시화호유역을 대상으로 형광

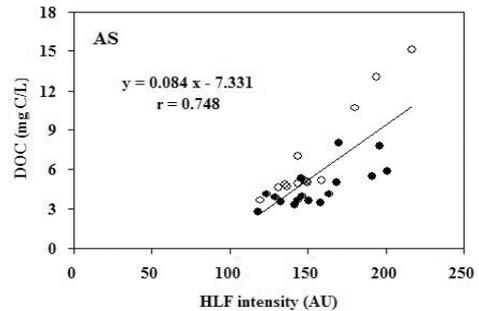
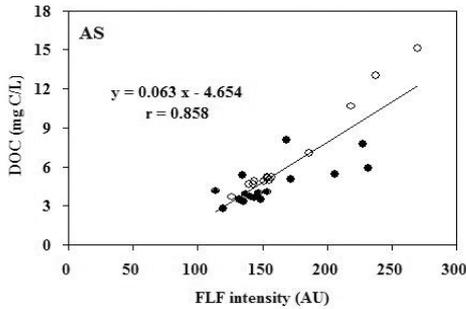


Fig. 7. Relationships between DOC and characteristics of fluorescence HLF during rainfall in AS.

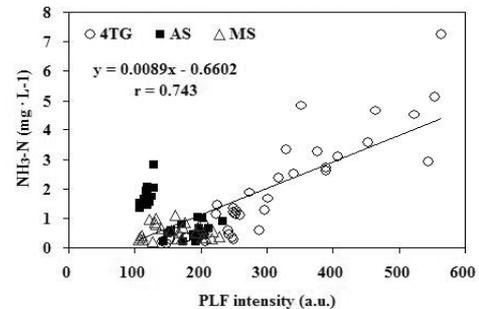
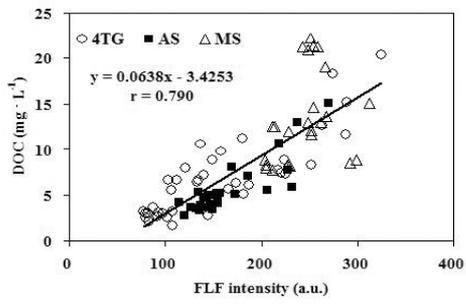


Fig. 8. Relationships between DOC, NH₃-N and characteristics of fluorescence during rainfall.

분석을 통해 각 소유역 유입하천에서의 오염물질 유출특성을 분석하였다. 4TG는 강우시 시공간적 오염물질 유출특성 분석결과, 초기세척효과가 강하게 나타나 강우초기 단백질 및 휴믹계열의 고농도 오염물질이 빠르게 유출된 후, 다시 유량증가에 따른 희석효과로 인해 오염물질 유출농도가 급격하게 감소하는 유출특성을 나타내고 있다. AS는 다른 도심유역하천들이 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 입자성오염물질과 함께 단백질계열의 오염물질 유입현상이 뚜렷하게 나타나고 있어 단백질계열의 오염물질저감방안이 함께 수립되어야 한다. 농촌유역하천은 초기세척효과가 나타나지 않고, 후기 유출현상이 강하기 때문에 충분한 사전조사를 통해 오염물질이 최고농도에 도달하는 시점을 대상으로 선택적인 유역관리가 필요하다. ☞

참고문헌

1. Coble, P. G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*52:326-346.
2. Steinberg, C.E.W. 2003. *Ecology of Humic Substances in Freshwaters*. Springer New York: 361-429.
3. Leenheer, J. A., Croue, J. P. 2003. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental science & technology* 37(1): 18A-26A.
4. Wetzel, R. G., Hatcher, P. G., and Bianchi, T. S. 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.
5. 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.
6. Mcknight, D.M., Boyer E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46:38-48.