

이포보 상류 용존 유기물의 공간적 분포 분석

윤상미 · 최정현[†]

이화여자대학교 환경공학과

Spatial Distribution of Dissolved Organic Matter Compositions Upstream of Ipobo

Sang Mi Yoon · Jung Hyun Choi[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
(Received 16 April 2018, Revised 17 July 2018, Accepted 20 July 2018)

Abstract

This research investigated the effects of weir (Ipobo) construction on the dynamics and the related spatial distributions of pollutants inflowing from tributaries (Yanghwacheon and Bokhacheon). Conductivity measurements and water sampling were conducted longitudinally, horizontally, and vertically in the waterbody upstream of the area located in Ipobo. Additionally, collected water samples were used for the dissolved organic carbon (DOC) analysis and fluorescence analysis which results in the SUVA, HIX, BIX, and FI calculation and parallel factor analysis (PARAFAC). Consequently, the results of the Conductivity, DOC, SUVA, and HIX showed that high concentration of pollutants that were flowing from the area of Bokhacheon which was mixed along the flow of the main river. The results of the BIX and FI did not show significant difference along the river flow which represented that allochthonous and terrestrial DOM, and for this reason was dominated in the whole waterbody rather than just the autochthonous DOM. The PARAFAC results showed that the two fluorescence components, humic-like and protein-like, constituted the fluorescence matrices of the water samples. The prevailing discipline notes that the two components were inflowing from the tributaries, however, a refractory component, humic-like substances, was relatively accumulated near the weir. From the results, the dynamics and spatial distributions of the DOM are dependent on the DOM characteristics, which induces the application of a specialized DOM analysis method to investigate the effects of a subsequent weir construction on the dynamics and spatial distributions of pollutants inflowing from the tributaries.

Key words : Dissolved organic matter, Fluorescence analysis, Ipobo, Spatial distribution

1. Introduction

전 지구적 기후변화로 인한 재해예방과 수자원 확보, 수질 개선을 목적으로 4대강 사업이 진행되었으며, 미래의 물 부족과 가뭄에 대비하고 용수 공급능력을 증대하기 위하여 16개보가 4대강(한강, 금강, 낙동강, 영산강)에 건설되었다(Lee et al., 2012). 일반적으로 보와 같은 하천 횡단구조물은 준설을 통해 하상 구조를 변화시키며 수심을 증가시키고 수체 흐름을 정체시켜 하천 지형 및 수리수문학적 특성을 변화시킨다고 알려져 있다(Chae et al., 2016; Kang, 2017; Li et al., 2013; You, 2013). 실제로 남한강에 위치한 여주보에서 이포보에 이르는 11.8 km 구간은 보 건설로 인해 1.7백만 m³에서 14백만 m³으로 저수량이 크게 증가함과 동시에 체류 시간은 7.2시간에서 53시간(2017년 5월 평균)으

로 증가하여, 보 건설이 하천의 저수량과 체류시간에 크게 영향을 주는 것을 알 수 있다(Chae et al., 2016; Hang Gang Watershed Management Committee, 2015; K-water, 2017).

수중 용존 유기물(Dissolved Organic Matter, DOM)은 수체에서 생물이 이용 가능한 유기탄소의 가장 큰 공급원 중 하나이며 탄소순환과 질소순환에서 중요한 역할을 담당한다(Fellman et al., 2010; Holbrook et al., 2006). 용존 유기물은 생분해도에 따라 크게 생물의 사체나 부식물 등이 휴믹화를 거쳐 형성되는 난분해성 물질(Refractory DOM)과 미생물 작용 및 분해에 의해 생성된 단백질, 탄수화물, 유기산의 생분해성 물질(labile DOM)로 구성된다(Hur et al., 2006; Park and Hur, 2008). 이와 같이 다양한 생성기원 및 경로로 인해 용존 유기물질은 비균질적인 복합유기물질로 존재하며 지역 및 수계 별, 수원 종류에 따라 서로 다른 분포 특성을 지니고 있다. 또한 직접 또는 간접적으로 용존 유기물의 농도와 성분은 물질의 생화학적 변화와 안정성, 이동 등에 영향을 미치므로(Chen et al., 2003; Stedmon et al., 2003), 수중 용존 유기물의 분포와 분해 특성은 대상 수체의 특성을 잘 반영한다고 할 수 있다.

일반적으로 용존 유기물을 정량화하기 위한 방법으로

[†] To whom correspondence should be addressed.
jchoi@ewha.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

TOC 분석이 많이 사용되고 있고, 크로마토그램을 이용한 분자량 측정, 레진을 이용한 친수성 및 소수성 성분 분리, NMR, FT-IR 등을 이용한 탄소구조 분석 등을 활용하는 시도가 이루어져 왔다. 하지만 이러한 방법들은 처리 방법이 복잡하고 측정 시간이 길기 때문에 적용하는데 한계가 크므로, 시료의 전처리가 필요하지 않고, 적은 시료량으로 빠르고 간단하게 유기물에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있는 분광학적 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Baghoth et al., 2011; Hur et al., 2007; Lee et al., 2009; Santin, 2009). 분광학적 방법은 UV/Vis 흡광도를 분석하는 방법과 고유형광을 분석하는 방법으로 나누어지며, UV/Vis 흡광도와 달리 형광 분석 방법은 분자 내 및 분자간의 상호 작용과 관련된 동적 특성뿐만 아니라 작용기, 구조 및 이질성과 관련된 정보까지도 제공한다. 자연수에 존재하는 용존 유기탄소의 상당 부분(50~75%)이 형광을 띄고 있는 휴믹물질로 이루어져 있고(Cumberland and Baker, 2007), 자연수 샘플에서 측정되는 형광특성의 대부분이 용존 유기물에 의해 나타난다고 알려져 있으므로(Stewart and Wetzel, 1980), 형광 분석을 통해 자연수의 대략적인 유기물 특성을 분석할 수 있다(Chen et al., 2003). EEM 형광분석(Excitation-Emission Matrix Fluorescence Analysis)은 유기물의 화학적 구성과 농도에 따라 형광 스펙트럼의 모양과 강도가 달라지며, 일정한 여기 파장(excitation wavelength)영역을 시료에 조사하여 얻은 형광(emission)에 대한 EEM 데이터를 통해 대상 수체의 유기물을 파악할 수 있다(Stedmon and Bro, 2008).

본 연구는 남한강에 위치한 이포보를 대상으로 보 건설로 인한 하천의 수리학적 특성 변화가 지류인 양화천과 복하천을 통해 유입되는 오염물질의 수체 내 거동 및 공간적 분포에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 전기전도도(Conductivity)와 용존 유기물의 특성 분석을 수행하였다. 전기전도도 값의 변화를 통해 이온성 물질들의 수체 유입 및 거동을 파악하였고, 형광분석을 이용한 용존 유기물의 특성 분석을 수행하여 보 건설이 대상 수체 내 유기물의 공간적 분포에 미치는 영향을 분석하였다.

2. Materials and Methods

2.1 연구 대상 및 시료 채취

본 연구는 한강에 위치한 이포보 상류 수체를 대상으로 진행되었다. 이포보는 대한민국 경기도 여주시 여주군 금사면 이포리에 위치하고 있으며, 상류에 2개의 지류, 양화천과 복하천이 흘러 들어오고 있다. 이포보는 '4대강 사업'에 의해 4대강(한강, 금강, 낙동강, 영산강)에 건설된 16개의 다기능보 중 하나로, 총 너비 591 m 중 가동보 295 m, 고정보 296 m으로 구성되어 있다. 보 주변에 수중광장, 문화관광, 자연형 어도, 전망대 등의 친수시설이 있고, 인근에 자연학습장, 자전거점터, 캠핑장, 피크닉 공원 등이 조성되어 있고(Yeouju city, 2015), 토지피복도(ME, 2010)를 통해 이포보 주변의 토지 이용을 보면 이포보 유역은 활엽수 산림지와 농경지가 높은 비중으로 분포하고 있는 것을 알 수 있다.

본 연구는 2017년 5월 13일에 시료 채취 및 전기전도도 측정을 진행하였다(Fig. 1). 유기물의 공간적 분포를 분석하기 위하여 수시료를 보 상류 5개 지점(종방향)을 기준으로 하천 단면의 중앙과 양안에서 하천 방향으로 50 m 지점(횡방향)에서 시료를 채취하였고, 수심이 1 m 이상인 경우 하층(수직방향)의 수시료를 채취하여 총 25개의 시료를 얻었다. 용존 유기물 분석을 위해 수시료 채취 시 유리 섬유 필터(GF/F filter, 0.7 μ m pore size)로 여과하여 입자성 유기물을 제거하였다. 유기물 분석을 위한 시료 채취와 병행하여 전기전도도의 공간적 분포에 대한 분석을 수행하였다. 전기전도도의 경우 보 상류 8개 지점(종방향)을 대상으로 횡방향 5개 지점, 수직방향 2개 지점에서 현장 측정하여 총 80개의 전기전도도 데이터를 얻었다.

2.2 실험방법

지류를 통한 이온성 물질의 유입과 수체 내에서의 이동을 확인하기 위해 시료 채취 시 YSI(YSI-85, YellowSprings, OH, USA)를 이용해 전기전도도를 측정하였고, 용존 유기물의 특성을 분석하기 위해 채취된 수시료를 대상으로 실험실에서 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon) 측정과 형광분석(Fluorescence analysis)을 실시하였다. 용존 유기탄소는 용존 유기물을 측정하는 일반적인 지표로, 수중 용존 유기물의 함량은 일반적으로 유기물의 주요 원소인 용존 유기탄소에 의해 측정할 수 있다(Leenheer and Croue, 2003; Ogawa and Tanoue, 2003). 용존 유기탄소는 TOC analyzer(TOC-L, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석하였고, 휴믹물질 함량을 나타내는 고유 흡광도(Specific UV Absorbance, SUVA)를 계산하기 위해 UV spectrometer(Biochrom, UK)를 이용한 자외선/가시선 흡광도 분석도 부가적으로 수행했다(Hur et al., 2006). SUVA는 유기물에 포함된 방향족 유기탄소의 상대적 함량을 나타내는 지표로, 시료의 UV 254 nm 흡광도를 용존 유기탄소 농도로 나눈 것이다. SUVA값이 높을수록 humic substance와 같은 소수성의 방향족 유기물질이 우세하다는 것을 의미한다(Leenheer and Croue, 2003). 형광분석은 유기물질 분석에 널리 사용되는 방법 중 하나인 형광분석기(Hitachi Fluorescence Spectrometer, F-7000)를 이용해 3D-matrix 방법으로 값을 얻었다. 광원은 700 V에서 Xenon lamp를 이용하였고 석영 셀(quartz cell)을 이용해 여기파장(Excitation Wavelength)은 250~400 nm의 범위에서 슬릿 폭(slit width) 5 nm로, 방출파장(Emission Wavelength) 290~540 nm의 범위에서 슬릿 폭 1 nm로 하여, 구간 내 모든 형광강도를 얻는 분석을 실시하였다. 유기물의 농도가 너무 높아서 측정이 어려운 경우에는 시료를 희석하여 측정하고, 결과에 희석 배수를 반영하였다.

위 값을 이용해 용존 유기물 특성과 기원에 관한 지표; HIX(humification Index), BIX(Biological Index), FI(Fluorescence Index)를 계산하였다. HIX는 유기물이 휴믹화된(lower H/C ratio)에 따라 형광세기가 장파장으로 갈수록 증가하는 성질을 이용해 유기물의 휴믹화 정도를 나타내는 지표이며, 여기파장 254 nm에서 방출파장 435~480 nm 범



Fig. 1. The study site and experiment points. The C means points for the conductivity measurement and the S+C stands for the water sample collection and conductivity measurement concurrently. The blue arrows stands for the inflowing tributaries, and the red line stands for the weir, Ipobo.

위의 형광세기의 합을 방출파장 300 ~ 345 nm의 합으로 나누었다(Zsolnay et al., 1999). BIX와 FI는 유기물의 기원에 대한 지표로 먼저 BIX는 여기파장이 310 nm일 때, 방출파장 380 nm의 형광세기를 방출파장 430 nm의 형광세기로 나눈 값이고, FI는 여기파장이 370 nm일 때, 방출파장 450 nm의 형광세기를 500 nm의 형광세기로 나눈 값이다(Birdwell and Engel, 2010).

용존 유기탄소의 측정을 통해 수체에 포함된 유기물 양(quantity)에 대한 정보를 파악할 수 있으나, 유기물 종류(quality)에 대해서는 파악하기 어렵다(Matilainen et al., 2011). EEM 형광 분석을 통해 산출되는 지표들도 특정 유기물 종류에 대한 정보를 대략적으로 제시하기 하지만 형광 분석 결과의 중첩 및 간섭 효과 때문에 정보가 제한적일 수 있다(Yang et al., 2015). 이를 보완하기 위해 Matlab(The MathWorks, Natick, MA, USA)을 이용하여 다변량 분석기법(Multivariate modeling technique)인 Parallel Factor Analysis(이하 PARAFAC)을 추가적으로 수행하였다. 이 방법은 각 성분과 기원에 따른 형광 특징을 개별적인 구성요소(Component)로 분해하고, 전체 용존 유기물 형광에 대한

각 구성요소의 상대적 기여도를 제공한다(Bro and Kiers, 2003; Fellman et al., 2010). PARAFAC 모델은 다음과 같은 식 (1)로 표현될 수 있다.

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (1)$$

$$i = 1, \dots, I; j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K$$

x_{ijk} 는 emission wavelength의 j 번째 변수와 excitation wavelength의 k 번째 변수에서 측정된 i 번째 샘플의 형광강도이며, a_{if} , b_{jf} , c_{kf} 는 모델 결과로 발생하는 각 Component 및 잔차(residual)에 대한 샘플과 변수의 중요성을 설명하는 매개변수이다. a_{if} 는 샘플 i 에서 모델의 결과로 Score로 정의되며 Component f 의 상대적인 농도로 해석될 수 있다. b_{jf} 와 c_{kf} 는 각각 분석 대상 f 의 emission spectrum과 excitation spectrum으로 추정된다. e_{ijk} 는 모델에 의해 추정되지 않는 변이(variation)를 포함한다(Andersen and Bro, 2003). 본 연구에서는 PARAFAC에서 얻은 각 Component와 선행논문을 비교하여 이포보 수체의 유기물 기원과 성분을 추정하고자 한다.

2.3 통계 방법

데이터의 공간적 분포를 확인하기 위해 SURFER Version 13 (Golden Software, Golden, Colorado, USA)을 이용해 각 채취 지점의 좌표와 강의 경계 좌표, 각각의 실험 데이터로부터 그림(Fig. 2, Fig. 3)으로 나타내었고, 시료 데이터 간 보간법(interpolation)으로는 Kriging 방법을 사용하였다. Kriging 방법은 공간적 데이터를 보간하는 방법 중 널리 사용되는 방법으로, 주위의 실측 값을 가중선형조합(weighted linear combination)으로 예측 값을 산출해 분산을 최소화하여 편향되지 않은 최적의 값을 제공하는 지구통계학적 그리딩(geostatistics gridding) 기법이다. Kriging 기법에는 단순 크리깅(simple kriging), 정규 크리깅(ordinary kriging), universal kriging 등 여러 가지 방식이 있다(Cressie, 1990; Kis, 2016). 단순 크리깅은 오차분산을 단순히 최소로 하는 가중치를 구하여 실측값들의 선형조합으로 예측값을 산출하는데, 이 경우 추정식이 편향되어 추정식 평균이 모집단의 평균과 일치하지 않는 한계가 있다. 본 연구에서 사용된 kriging 방식은 단순 크리깅의 한계를 보완하여 추정식이 편향되지 않으면서 오차분산을 최소로 하는 크리깅 기법인 정규 크리깅 방법이 사용되었다(Kim et al., 2008). 정규 크리깅의 식은 다음과 같다(식 (2)).

$$Z = \sum_{i=1}^n \lambda_i z_i \tag{2}$$

Z는 크리깅을 이용한 예측치이며, λ_i 와 z_i 는 각각 i번째

지점의 실측값의 가중치와 실측값이다. 또한 최적의 선형 방정식(linear predictor)이 되려면 오차분산이 최소가 되어야 한다. 오차분산은 예측값 Z와 참값 z_i 의 차이에 대한 기대값 E로 표현한다.

$$E = \left(Z - \sum_{i=1}^n \lambda_i z_i \right)^2 \rightarrow \text{minimum} \tag{3}$$

식 (3)에서 크리깅의 오차분산이 최소가 되는 가중치 λ_i 를 구하면 단순 크리깅 방법이며, 정규 크리깅은 모든 가중치를 더했을 때 1이 되도록 불편향 조건(unbiased condition)을 추가하여 식 (4)를 동시에 만족하는 가중치를 식 (3)을 이용해 구하면 된다(Cressie, 1990; Woo et al., 2006).

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = 1 \tag{4}$$

3. Result and Discussion

3.1 전기전도도, 용존 유기탄소 결과

전기전도도는 수체에 용존되어 있는 전해질 이온(solute ions)에 대한 지표로, 물에서 전류가 흐르는 능력을 측정하는 것이다. 수체에는 다양한 이온이 용존된 상태로 존재하며 강과 하천에서 전기전도도의 변화는 물이 흐르는 주변 지역의 지질과 토지이용 등에 영향을 받는다. 대부분의 담수는 주변 환경에 변화가 없다면 일정한 전기전도도를 유지

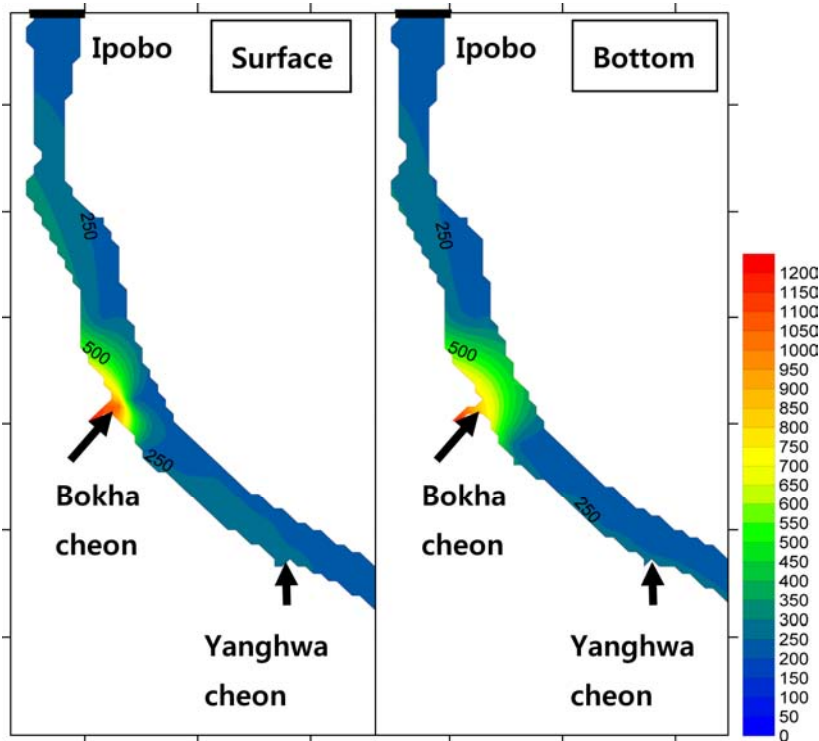


Fig. 2. Spatial distribution of the conductivity of matter found in the upstream area of Ipobo.

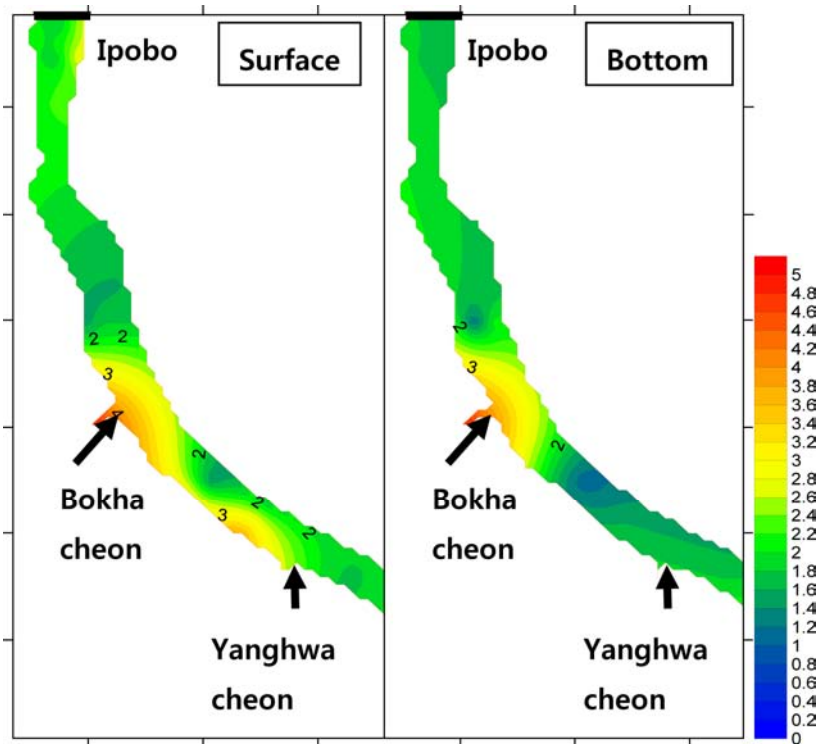


Fig. 3. Spatial distribution of the dissolved organic carbon in the upstream area of Ipobo.

하기 때문에 전기전도도 값의 변화를 통해 특정 오염원이 수체에 유입되었음을 알 수 있다(Jung, 2015; EPA, 2012). 여러 논문에서 전기전도도는 온도와 함께 수체의 거동과 유사시간, 지표수-지하수 교환 등을 관찰하기 위한 자연 추적자(natural tracer)로 사용되었다(Cirpka et al, 2007; Vogt et al, 2010). 또한 Monterio et al. (2014)에 의하면 Amazonian blackwater 유역에서 2년동안 30분 주기로 double beam UV-Vis spectrometer로 측정된 용존 유기물 농도와 conductivity meter로 측정된 전기전도도의 상관관계를 조사하였는데, 수체 주변 유역 환경의 화학적 특성 변화가 크지 않을 경우, 용존 유기물과 전기전도도가 높은 상관관계를 갖는 것으로 나타났다(풍수기 $r^2=0.99$, 갈수기 $r^2=0.97$). 본 실험에서 사용된 시료는 갈수기인 5월에 채취되어 환경 변화에 강우가 미치는 영향이 적고, 이포보 상류로 대상을 한정 하였으므로 수체가 비슷한 화학적 특성을 갖는다고 가정할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 지표인 양화천과 복하천을 통해 유입된 오염물질의 수체 내 거동 및 공간적 분포를 살펴보기 위해 전기전도도 값을 분석하였다. Fig. 2을 보면 측정된 전기전도도 값은 227~1,037 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 넓은 범위를 나타내었고, 지표인 양화천과 복하천이 유입되기 전 상류의 전기전도도 값은 240~260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 정도로 수체 전체적으로 비슷한 값을 보였다. 양화천 유입부에서 278 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 분류에 비해 조금 높은 값의 전기전도도가 측정되었고, 복하천 유입부에서는 1,037 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 상당히 높은 값의 전기전도도가 측정되어 복하천에 의해 많은 양의 이온성 물질들이 유입되는 것을 추정할 수 있었다. 양화천에서 유입된 이온성

물질들은 좌안을 따라 이동하다가 복하천 유입 이전에 희석되고, 복하천에서는 이포보 수체 상층으로 높은 농도의 이온성 물질이 유입되어 하층의 일부분과 유입된 지점의 우안까지 넓은 범위로 영향을 미치는 것을 알 수 있었다 (Fig. 2). 복하천 유입 이후에는 복하천이 유입되는 부분인 좌안의 전기전도도 농도가 높았으나, 이후 점점 희석되어 보 근처에서는 유입되기 이전의 전기전도도 농도와 비슷한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 복하천의 유입농도가 특히 높은 이유는 주변에 소규모 축산시설 및 농경지가 많이 존재하기 때문으로 추정된다.

수체 내 주된 탄소 공급원인 용존 유기물의 분포는 대상 수체의 특성을 잘 반영한다고 알려져 있으므로, 본 연구에서는 지표인 양화천과 복하천을 통해 유입된 오염 물질들 중 유기물에 초점을 맞춰서 분석을 진행하였고, 유기물의 대표 지표인 용존 유기탄소 결과를 보면 다음과 같다. 이포보 상류 수체의 용존 유기탄소는 실험 결과, 1.08~3.78 mg/L의 범위로 나타나며, 지표 유입 이후 분류의 용존 유기물 농도를 살펴보면 양화천 유입 후 좌안에서 3.78 mg/L, 복하천 유입 이후 좌안에서 1.79 mg/L로 나타났다. 본 연구는 용존 유기탄소 샘플 채취지점이 전기전도도 현장 측정 지점에 비해 다소 지표 유입부에서 먼 지점에서 이루어졌고, 양화천에 비하여 복하천의 채취 지점이 지표와 더 멀리 떨어져 있었기 때문에 분류에 의한 희석 효과가 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서, 우리 실험과 비슷한 시기에 측정된 환경부 물환경정보시스템(K-water, 2017)의 용존 유기탄소 결과(양화천 2, 복하천 4)를 추가하여 Fig. 3을 제

시하였다. 대체적으로 지류에서 높은 농도의 유기물이 이포보 상류 수체로 유입되고 분류를 따라 흐르면서 점차 희석되다가 보 주위의 우안 상층부에서 다시 유기물 농도가 높아지는 경향을 보이고 있다(Fig. 3).

3.2 난분해성 유기물 지표 결과; SUVA, HIX

시료의 분석 결과를 통해 계산된 SUVA 값은 0.62~3.44의 범위를 나타내었으며(Fig. 4(a)). 지점별로 나누어 일원일차분산분석(One-way Analysis of Variance, 이하 ANOVA)을 실시한 결과, 유의 수준 0.1수준에서 SUVA값이 지점별로 차이를 나타내었고(p-value = 0.0728), Student-Neumann-Kuels 사후분석을 통하여 복하천 유입에 의해 차이가 발생함을 알 수 있었다. 복하천 유입 이후 하천 우안 상층부와 중앙 하층부에서 높은 SUVA 값이 나타남을 알 수 있다(Fig. 4(a)).

HIX 값은 2.63~6.53의 범위를 가지며(Fig. 4(b)), ANOVA 분석 결과 지점별 HIX값의 변동이 유의미한 차이가 없음(p-value = 0.31)을 알 수 있었다. 하지만 Fig. 4(b)를 통해 HIX값이 보에 가까워 질수록 점점 높아지는 경향성을 가지며, 이포보 우안 상층부에서 이포보 상류 수체 중 가장 높은 HIX 값인 6.53을 나타냈다. HIX 값이 5보다 작으면 식물의 바이오매스나 동물의 배설물에서 유래된 생성된 지

오래되지 않은 유기물임을 나타낸다고 알려져 있으므로 (Birdwell and Engel, 2010), 측정된 HIX 값으로부터 보 근처에 존재하는 유기물은 다른 지점들에 비해 생성된 후 어느 정도 지났지만 분해되지 않은 난분해성 유기물이 보에 의해 흐름이 정체됨에 따라 축적이 된 것으로 추정된다. 전기전도도와 용존 유기탄소 결과와 마찬가지로 난분해성 유기물의 지표인 SUVA, HIX도 복하천의 유입으로 값이 높아졌다가 흐름에 의해 희석되면서 다시 낮아지는 경향을 보인다(Fig. 4(a), Fig. 4(b)).

3.3 유기물 기원 지표 결과; BIX, FI

BIX는 값이 1보다 크면 수체 내에서 최근 생성된 생물 혹은 미생물기원의 유기물(autochthonous DOM)이 우세하다는 것을 나타내고, 0.6~0.7 보다 작으면 수체에서 용존 유기물 생산성이 낮음을 의미한다(Huguet et al., 2009). 실험 결과 BIX는 0.77~1.29의 범위를 나타내며 대부분의 BIX 값이 0.8~1.0 사이를 나타냈다(Fig. 4(c)). 지점별 BIX 값의 차이를 확인하기 위하여 ANOVA분석을 실시한 결과, BIX값은 지점별로 차이가 존재하지 않음을 알 수 있었다(p-value = 0.478). 또한, 측정된 BIX값으로부터 수체에서 생물 혹은 미생물 기원의 용존 유기물이 생성되긴 하지만,

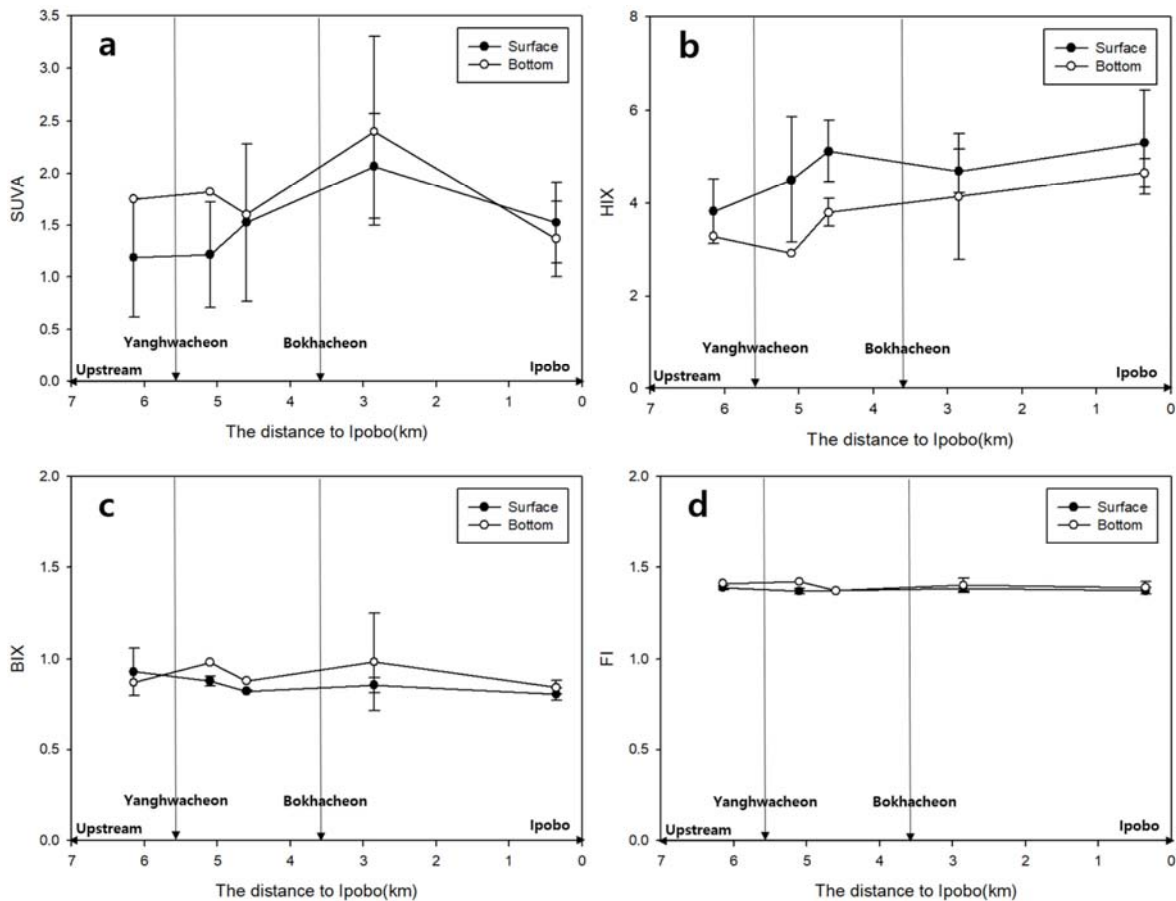


Fig. 4. Spatial distributions of (a) SUVA, (b) HIX, (c) BIX, and (d) FI in the upstream of Ipobo. Surface means water samples collected river surface and bottom means water samples collected river bottom when water depth is more than 1 m.

우세할 정도로 많은 양이 생성되지 않는 것으로 추정된다.

FI 값이 1.4보다 작으면 육상 기원(terrestrial origin)의 유기물이 우세함을 나타내고, 값이 1.9보다 크면 미생물 기원(microbially-derived)의 유기물이 우세함을 나타낸다(Birdwell and Engel, 2010). Fig. 4(d)에서 상층부의 모든 FI 값은 1.4이고, 하층부는 일부 값이 1.4를 넘긴 하지만 가장 높은 값이 1.44로 크게 높지 않다. 지점별 FI값의 차이를 확인하기 위해 ANOVA분석을 실시한 결과, FI값은 지점별로 유의미한 차이가 존재하지 않음을 알 수 있었다(p-value = 0.518). 또한, 대부분의 FI값이 1.4를 나타내므로 이포보 수체는 외부에서 유입된 육상기원의 유기물이 우세한 것으로 보인다. BIX와 FI의 결과로부터 이포보 상류 수체는 보의 건설로 인해 수체의 흐름이 영향을 받았으나, 수체 전반적으로 미생물 활동에 의해 자체적으로 생산된 유기물보다는 외부에서 유입된 육상기원의 유기물이 우세한 것으로 보인다.

3.4 PARAFAC 결과

용존 유기물의 특성을 나타내는 형광 파장이 EEM결과들에 중첩되어 있으므로, 구성요소들의 관계를 파악하기 위하여 PARAFAC analysis를 수행하였다. 수시로 분석을 통해 얻어진 EEM 결과들을 사용해서 PARAFAC 분석을 진행한 결과, 3가지 Component를 선정하였고, 이를 Fig. 5에 나타내었다. 기존 문헌을 이용하여 Table 1에 각 Component가 나타내는 유기물의 성분과 기원 등을 분석하였다(Cory and Mcknight, 2005; Fellman et al., 2010; Stedmon et al., 2003; Stedmon and Markager, 2005). 유기물의 기원은 크게 수체 주변 유역의 토지 이용과 관련된 외부에서 유입되는 외부 기원 유기물(allochthonous DOM)과 수체 내 미생물 활동을 통해 독립적으로 생산되는 내부기원 유기물(autochthonous DOM), 그리고 인간활동에 의해 직접적으로 방류되거나, 지하수를 통해 간접적으로 침출되거나, 공중 확산을 통해 수체로 유입되는 유기물로 나눌 수 있다(Hudson et al., 2007). 이렇게 기원에 따라 다른 성분의 유기물이 형성되며, 이러한 차이가 수체 내의 물리적 희석, 생화학적 반응에도 불구하고 어느 정도 유지되므로, 이를 바탕으로 유기물에 대한 기원 추적이 수행될 수 있다(Hur et al., 2007).

Component 1과 Component 3은 육상기원(Terrestrial)의 유기물로, Component 1(이하 C1, ex < 250 nm, em 445 nm)은

Table 1. Characteristics of the components identified by the PARAFAC analysis

	Excitation (nm)	Emission (nm)	Description and Origin	Reference
C1	<250	445	UVC humic-like Terrestrial	Stedman, 2005
C2	<250(280)	350	Tryptophan-like Autochthonous	Fellman, 2010
C3	<250(300)	405	UVC humic-like Terrestrial	Fellman, 2010

농업용수 유입 시 나타나는 UVC humic-like의 형광특징을 가지며, Component 3(이하 C3, ex < 250(300), em 405)은 C1과 마찬가지로 UVC humic-like의 형광특징을 나타내고 특히 습지나 숲 환경에서 많이 발견된다(Fellman et al., 2010). Component 2(이하 C2, ex < 250(280), em 350 nm)는 UVB protein-like로 아미노산, 단백질 형태의 유기물로, 지표수의 생물학적(biological and microbial) 생산에 관계된 요소이며 분해력이 작은 Tryptophan의 형광 특징을 가진다고 알려져 있다(Cory and Mcknight, 2005; Fellman et al., 2010; Stedmon et al., 2003; Stedmon and Markager, 2005). 그 외에도 PARAFAC 결과를 활용하여 각 Component의 Score를 얻고 평균을 계산하였다. Score는 PARAFAC 모델의 결과로 Component의 상대적인 농도를 나타내므로, Score는 각 Component 농도에 직접적으로 비례한다(Bro, 1999; Holbrook et al., 2006; Murphy et al., 2013).

Component 분석 결과는 수체 주변 유역 환경의 특징을 잘 반영함을 알 수 있다. 수체 전체에서 C1의 Score가 가장 높다는 것은 이포보 주변 유역의 많은 부분을 차지하는 농경지로부터 유입된 외부기원 유기물질이 수체에 다량 존재한다는 것을 나타낸다. 수체로 유입된 유기물을 이용한 생물학적 활동의 결과로 C2가 두 번째로 높게 나타났고, 이포보 유역 산림(활엽수림)지역 유기물 유입의 영향을 받아 C3이 나타난 것으로 보인다.

좀 더 자세히 유기물의 공간분포를 확인하기 위해 EEM 데이터를 지류(지류 유입 후 2지점), 보 근처(보 이전 한 지점), 본류(나머지 2지점); 3가지로 분류하여 각 Score 평균을 계산하였다. 각 위치에 분포하는 유기물의 상대적인 비율을 비교하기 위하여 humic-like Component인 C1과 C3

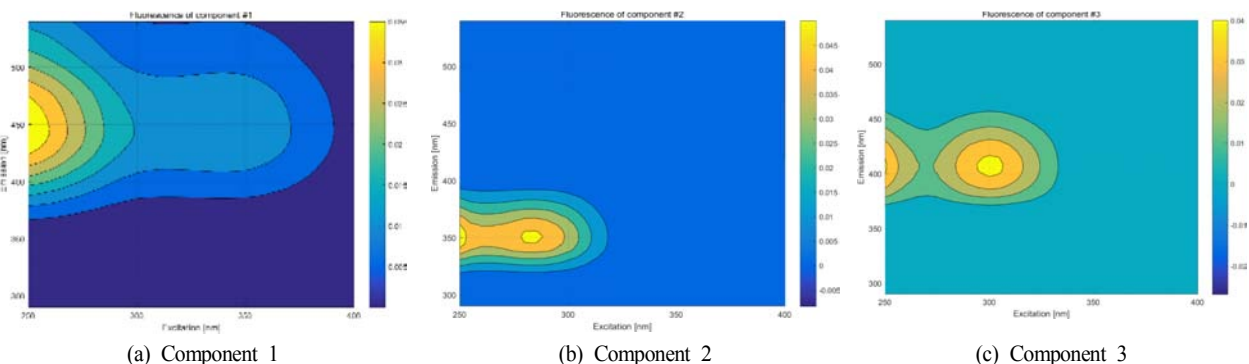


Fig. 5. Three components identified by PARAFAC analysis (a) Component 1, (b) Component 2, and (c) Component 3.

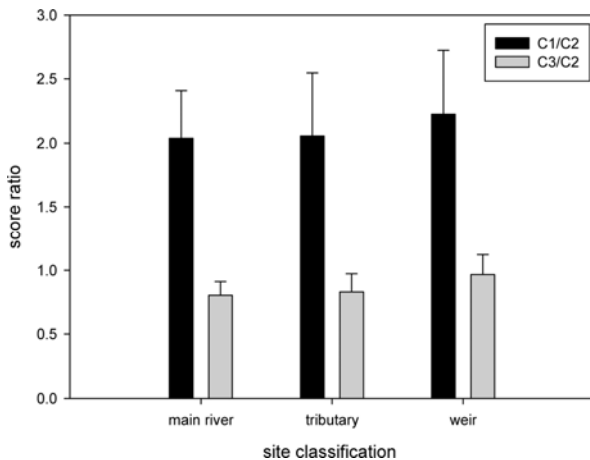


Fig. 6. Score ratio of the protein-like component (C2) to humic-like components (C1, C3) by locations.

의 Score를 protein-like Component인 C2의 Score로 나눠서 값을 비교하였다(Fig. 6). 3가지의 값이 차이를 비교하기 위해 ANOVA 분석을 실시한 결과, C1/C2는 지점별로 유의미한 차이가 없었지만(p -value = 0.252), C3/C2는 차이가 있었고(p -value = 0.00445) 사후검정의 결과 보 근처에서 가장 높은 값을 나타냈다. 이는 보 근처가 다른 곳에 비해 비교적 분해하기 어려운 humic-like 물질이 더 많은 비율로 존재함을 나타내며, 보 근처로 갈수록 높아지는 경향성을 나타냈던 HIX 결과와도 일치함을 알 수 있다. 보 근처에서 유기물이 머무르는 동안 비교적 분해가 쉬운 유기물이 분해됨에 따라 난분해성 물질이 차지하는 비율이 높게 나타난 것으로 보인다. 연구의 결과들로부터 이포보 상류 수체의 유기물은 복하천에서 다량 유입되어 강을 따라 흐르면서 비교적 분해되기 쉬운 protein-like 물질은 줄어들고 보 근처에서 분해되지 않은 humic-like 유기물질이 보 양안에 축적되는 것으로 보인다.

4. Conclusion

본 연구는 남한강에 위치한 이포보를 대상으로 보 건설로 인한 하천의 수리학적 특성 변화가 지류인 양화천과 복하천을 통해 유입되는 오염물질의 수체 내 거동 및 공간적 분포에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 전기전도도와 용존 유기물의 특성 분석을 수행하였다. 전기전도도 값의 변화를 통해 이온성 물질들의 수체 유입과 거동 및 용존 유기물과의 상관관계를 파악하였고, 형광분석을 이용해 용존 유기물의 분해 특성 및 기원에 대한 추가적인 정보를 얻을 수 있었다.

전기전도도와 용존 유기탄소 결과로부터 지류에서 들어온 오염물질들이 분류를 따라 흐르면서 혼합되는 것을 알 수 있었고, 두 결과 모두 전반적으로 복하천에서 높은 것으로 보아 복하천에서 오염물질들이 높은 농도로 유입됨을 확인할 수 있었다. 형광분석을 통한 유기물 특성 분석을 통해 난분해성 유기물의 지표인 SUVA, HIX는 모두 복하

천의 유입으로 높아지며 이포보 우안 상층부에서 높은 HIX 값을 보였다. 유기물의 기원을 나타내는 BIX와 FI 결과는 분류 수체 내에서 큰 변화를 보이지 않았고, 이를 통해 수체 전반적으로 미생물 활동에 의해 자체적으로 생산된 유기물보다는 외부에서 유입된 난분해성 육상기원의 유기물이 우세한 것을 알 수 있었다.

PARAFAC 분석의 결과로부터 humic-like와 Protein-like 물질이 지류를 통해 높은 농도로 유입되었으나, 보 근처에서는 비교적 난분해성인 humic-like 물질이 더 높은 비율로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히, PARAFAC 분석을 통해 산정된 C3/C2 값이 보 근처에서 가장 높은 값을 보였고, 이러한 형광분석의 결과들로부터 이포보 상류 수체의 유기물은 지류에서 다량 유입되어 강을 따라 혼합되면서 흐르다가 보 근처에서 분해되지 않은 난분해성 유기물질이 보 양안에 축적되는 것을 알 수 있었다. 전기전도도와 용존 유기탄소 분석으로부터 지류인 양화천과 복하천을 통해 유입되는 오염물질이 분류를 통해 흐르면서 혼합이 되어짐을 알 수 있었으나, 형광분석을 이용한 유기물 특성 분석을 통해 난분해성 유기물들의 분포가 보를 중심으로 달라짐을 알 수 있었다. 이로부터 유기물에 초점을 둔 오염물질의 수체 내 거동 및 공간적 분포를 살펴보기 위해서는 다양한 용존 유기물 분석 방법을 종합적으로 적용하는 것이 적합하다고 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (NRF-2016R1D1A1B04934910)입니다.

References

- Andersen, C. M. and Bro, R. (2003). Practical Aspects of PARAFAC Modeling of Fluorescence Excitation-Emission Data, *Journal of Chemometrics*, 17(4), 200-215.
- Bagtho, S. A., Sharma, S. K., and Amy, G. L. (2011). Tracking Natural Organic Matter (NOM) in a Drinking Water Treatment Plant Using Fluorescence Excitation-emission Matrices and PARAFAC, *Water Research*, 45(2), 797-809.
- Birdwell, J. E. and Engel, A. S. (2010). Characterization of Dissolved Organic Matter in Cave and Spring Waters Using UV-Vis Absorbance and Fluorescence Spectroscopy, *Organic Geochemistry*, 41(3), 270-280.
- Bro, R. (1999). Exploratory Study of Sugar Production Using Fluorescence Spectroscopy and Multi-way Analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 46(2), 133-147.
- Bro, R. and Kiers, H. A. (2003). A New Efficient Method for Determining the Number of Components in PARAFAC Models, *Journal of Chemometrics*, 17(5), 274-286.
- Chae, S. K., Oh, S. H., and Ahn, H. K. (2016). Study on Change of Algae Occurrence Before & After Gangcheon and Ipoh Weir Construction at Namhan River, *Journal of Wetlands Research*,

- 18(4), 394-403. [Korean Literature]
- Chen, J., Leboeuf, E. J., Dai, S., and Gu B. (2003). Fluorescence Spectroscopic Studies of Natural Organic Matter Fractions, *Chemosphere*, 50(5), 639-647
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., and Booksh, K. (2003). Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter, *Environmental Science and Technology*, 37(24), 5701-5710.
- Cirpka, O. A., Fiene, M. N., Hofer, M., Hoehn, E., Tessarini, A., Kipfer, R., and Kitanidis. P. K. (2007). Analyzing Bank Filtration by Deconvoluting Time Series of Electric Conductivity, *Groundwater*, 45(3), 318-328.
- Cory, R. M. and Mcknight, D. M. (2005). Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 39(21), 8142-8149.
- Cressie, N. (1990). The Origin of Kriging, *Mathematical Geology*, 22(3), 239-252.
- Cumberland, S. A. and Baker, A. (2007). The Freshwater Dissolved Organic Matter Fluorescence-Total Organic Carbon Relationship, *Hydrological Processes*, 21(16), 2093-2099.
- Fellman, J. B., Hood, E., and Spencer, R. G. M. (2010). Fluorescence Spectroscopy Opens New Windows into Dissolved Organic Matter Dynamics in Freshwater Ecosystems: A Review, *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2452-2462.
- Han River Basin Environmental Office. (2014). *Namhan River Mid-watershed Water Environment Management Plan (2013~2015)*, Han River Basin Environmental Office, 82-83. [Korean Literature]
- Han Gang Watershed Management Committee. (2015). *Aquatic Ecosystem Monitoring in Weirs of the Han River (III)*, 11-1480347-000079-10, Han River Environment Research Center. [Korean Literature]
- Holbrook R. D., Yen, J. H., and Grizzard, T. J. (2006). Characterization Natural Organic Material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC, *The Science of the Total Environment*, 361(1-3), 249-266.
- Hudson, N., Baker A., and Reynoles, D. (2007). Fluorescence Analysis of Dissolved Organic Matter in Natural, Waste and Polluted Waters - A Review, *River Research and Applications*, 23(6), 631-649.
- Huguet, A., Nacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M., and Parlanti, E. P. (2009). Properties of Fluorescent Dissolved Organic Matter in the Gironde Estuary, *Organic Geochemistry*, 40(6), 706-719.
- Hur, J., Kim, M. K., Park, S. W. (2007). Analyses of Synchronous Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter for Tracing Upstream Pollution Sources in Rivers, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 29(3), 317-324. [Korean Literature]
- Hur, J., Shin, J. K., and Park, S. W. (2006). Characterizing Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter for Water Quality Management of Rivers and Lakes, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 28(9), 940-948. [Korean Literature]
- Jung, S. H. (2015). *Experimental and Numerical Study of Two-dimensional Mixing Based on the Conductivity Tracing in Natural Streams*, Master's Thesis, Seoul National University, Seoul, 1-40. [Korean Literature]
- Kang, H. S. (2017). *A study on the Establishment of a Survey System for Water Ecological Continuity [Final Report]*, The Ministry of Environment. [Korean literature]
- Kim, J. S., Rim, H. W., Um, M. J., Kim, W. I., Ahn, W. S. (2008). Spatial Adjustment of Rainfall using Kriging Method and Application of Distributed Model, *Proceedings of the Korea Water Resources Association Conference*, Korea Water Resources Association, 130-134. [Korean Literature]
- Kis, I. M. (2016). Comparison of Ordinary and Universal Kriging Interpolation Techniques on a Depth Variable (a Case of Linear Spatial Trend), Case Study of the Sandrovac Field, *The Mining-Geology-Petroleum Engineering Bulletin*, 31(2), 41-58.
- Lee, M. K., Choi, K. S., Kim, S. W., and Kim, D. S. (2009). characterization of Dissolved Organic Matter in Stream and Industrial Waste Waters of Lake Sihwa Watershed by Fluorescence 3D-EEMs Analysis, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 31(9), 803-810. [Korean Literature]
- Lee., B. G., Kim, H. J. , Hyeon, Y. J. , Jeong, S. H., and Kim, E. Y. (2012). *A Study for Integrated Management of Water Quantity and Quality to Improve the Water Environment of 4 Rivers Restoration Project*, Research Paper 2012-04, Korea Environment Institute, 1-22. [Korean Literature]
- Leenheer, J. A. and Croue, J. P. (2003). Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter, *Environmental Science & Technology*, 37(1), 18-26.
- Li, J., Dong, S., Liu, S., Yang, Z., Peng, M., and Zhao, C. (2013). Effects of Cascading Hydropower Dams on the Composition, Biomass and Biological Integrity of Phytoplankton Assemblages in the Middle Lancang-Mekong River, *Ecological Engineering*, 60, 316-324.
- Matilainen, A., Gjessing, E. T., Lahtinen, T., Hed, L., Mhatnager, A., and Sillanpaa, M. (2011). An Overview of the Methods used in the characterization of natural organic matter (NOM) in relation to Drinking Water Treatment, *Chemosphere*, 83(11), 1431-1442.
- Ministry of Environment (ME). (2010). *Environmental Geographic Information Service*, <https://egis.me.go.kr/main.do> (accessed by Feb. 2018)
- Monteiro, M. T. F., Oliveira, S. M., Luizao, F. J., Candido, L. A., Ishida, F. Y., and Tomasella, J. (2014). Dissolved Organic Carbon Concentration and its Relationship to Electrical Conductivity in the Waters of a Stream in a Forested Amazonian Blackwater Catchment, *Plant Ecology & Diversity*, 7(1-2), 205-213.
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Graeber, D., and Bro, R. (2013). Fluorescence Spectroscopy and Multi-way Techniques. PARAFAC, *Analytical Methods*, 23, 6557-6566.
- Ogawa, H. and Tanoue, E. (2003). Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters, *Journal of Oceanography*, 59(2), 129-147.
- Park, M. H. and Hur, J. (2008). Changes in Spectroscopic Characteristics and Pyrene Binding Reactivities of Dissolved Organic Matters by Biodegradation, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 30(9), 893-899. [Korean Literature]
- Santin, C., Yanashita, Y., Otero, X. L., Alvarez, M. A., and Jaffe

- R. (2009). Characterizing Humic Substances from Estuarine Soils and Sediments by Excitation-Emission Matrix Spectroscopy and Parallel Factor Analysis, *Biogeochemistry*, 96(1-3), 131-147.
- Stedmon, C. A. and Bro, R. (2008). Characterizing Dissolved Organic Matter Fluorescence with Parallel Factor Analysis: a Tutorial, *Limnology and Oceanography*, 6(11), 572-579.
- Stedmon, C. A. and Markager, S. (2005). Resolving the Variability in Dissolved Organic Matter Fluorescence in a Temperate Estuary and its Catchment Using PARAFAC analysis, *Limnology and Oceanography*, 50(2), 686-697.
- Stedmon, C. A., Markager, S., and Bro, R. (2003). Tracing Dissolved Organic Matter in Aquatic Environments New Approach to Fluorescence Spectroscopy, *Marine Chemistry*, 82(3), 239-254.
- Stewart, A. J. and Wetzel R. G. (1980). Fluorescence: Absorbance Ratios-a molecular-Weight Tracer of Dissolved Organic Matter1, *Limnology and Oceanography*, 25(3), 559-564.
- United States Environmental Protection Agency (EPA) (2012). *United States Environmental Protection Agency (EPA)*, <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms59.html> (accessed Feb. 2018)
- Vogt, T., Hoehn, E., Schneider, P., Freund, A., Schirmer, M., and Cirpka, O. A. (2010). Fluctuations of Electrical Conductivity as a Natural Tracer for Bank Filtration in a Losing Stream, *Advances in Water Resources*, 33(11), 1296-1308.
- Korea Water Resources Corporation (K-water). (2017). *Water Resources Management Information System (WAMIS)*, <http://www.wamis.go.kr/> (accessed Feb. 2018)
- Woo, K. S., Jo, J. H., and Lee, D. J. (2006). Stress Recovery Technique by Ordinary Kriging Interpolation in P-Adaptive Finite Element Method, *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, 26(4), 677-687.
- Yang, L., Hur, J., and Zhuang, W. (2015). Occurrence and Behaviors of Fluorescence EEM-PARAFAC Components in Drinking Water and Wastewater Treatment Systems and Their Applications: A Review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), 6500-6510.
- Yeoju City. (2015). *Yeoju City*, <http://www.yeaju.go.kr/cms/content/view/1684> (accessed Feb. 2018).
- You, K. A. (2013). *Initial Effects of Large Artificial Structure Construction on River Ecosystem*, Ph. D. Dissertation, Graduate School of Konkuk University, Seoul, 40-42. [Korean Literature]
- Zsolnay, A., Baihar, 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), 45-50.