

장마시기에 따른 농업용 저수지 내 용존 유기물 분광특성과 분자량 변화

정가영^{1a} · 이윤경^{1b} · 유하영^{1c} · 남귀숙² · 허진^{1d,†}

¹세종대학교 환경에너지공간융합학과 · ²한국농어촌공사 농어촌연구원

Changes in Spectroscopic and Molecular Weight Characteristics of Dissolved Organic Matter in an Agriculture Reservoir during a Summer Monsoon

Ka-Young Jung^{1a} · Yun Kyung Lee^{1b} · HaYoung Yoo^{1c} · Gui-Sook Nam² · Jin Hur^{1d,†}

¹Department of Environment, Energy & Geoinformatics, Sejong University

²Rural Research Institute, Korea Rural Community Corporation

(Received 22 July 2021, Revised 15 November 2021, Accepted 19 November 2021)

Abstract

In this study, we investigated the variations of dissolved organic matter (DOM) in an agricultural reservoir during the monsoon period (June to October, 2020) with respect to the organic carbon concentration (DOC), molecular weight distribution, and optical properties. The monsoon period was divided into three phases - beginning storm (BS), during storm (DS), and after storm (AS). Our results showed significant differences in the concentrations and characteristics of DOM during the summer monsoon. The DOC concentrations were decreased after the monsoon, probably due to a dilution effect. In contrast, increasing trends were observed in the specific UV absorbance (SUVA), and relative abundances of humic-like fluorescence and larger-sized compounds. These observations implied that the large-sized and humic-like organic components with terrestrial origins strongly affected the reservoir DOM after the summer monsoon. Meanwhile, biopolymer size fraction, which is associated with algal activity, became more abundant after the monsoon. These results suggest that DOM with autochthonous sources became dominant as a result of the inflow of nutrients into the reservoir after the storm. Spatial changes in DOM within the reservoir were not pronounced as much as the temporal variations. All taken, it can be concluded that the summer monsoon simply led to the decrease of DOM concentrations while the sources and the quality of DOM underwent substantial changes, which may enrich refractory organic matter in the reservoir. This study reveals the importance of in-depth DOM quality monitoring before and after summer monsoon for effective water quality management in agricultural reservoirs.

Key words : Dissolved organic matter, Fluorescence, Multivariate statistics, Size exclusion chromatography, Summer monsoon

^{1a} 연구원(Researcher), jkyysj@naver.com, https://orcid.org/0000-0002-5877-0425

^{1b} 박사후연구원(Postdocs), tu0683@naver.com, https://orcid.org/0000-0002-1876-4987

^{1c} 연구원(Researcher), dbgkdud3@naver.com, http://orcid.org/0000-0001-6428-7512

² 책임연구원(Senior researcher), leo612@ekr.or.kr, http://orcid.org/0000-0002-5799-1365

^{1d} Corresponding author, 교수(Professor), jinhur@sejong.ac.kr, https://orcid.org/0000-0001-6735-1946

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.

1. Introduction

우리나라는 연 강수량의 약 50~70%가 장마기간에 집중되기 때문에 홍수 방어나 갈수기 농업용수 공급을 위한 많은 중소형 저수지가 만들어졌다(Kim, Kim et al., 2020; KMA, 2011). 현재 국내에는 약 17,147 여개의 크고 작은 저수지가 있으며, 농어촌 공사와 지자체에 의해 관리되고 있다(MAFRA and KRC, 2020). 전통적인 저수지 물 관리는 농업용수의 양적 확보가 주목적이었으나, 근래에 들어서는 관광이나 낚시터 등 부가적인 저수지 용도가 보다 다양해지고 있다. 나아가 생활용수와 유지용수 공급이 동시에 이루어질 수 있는 다원적 기능 창출을 위한 기능이 요구되고 있다(Jeon, 2007; Lim et al., 2020). 이에 따라 저수지 용수의 양적확보 뿐만 아니라 질적 관리의 중요성이 증대되고 있으나 산업발달과 도시화, 친수여가활동 등에 의해 발생하는 유입 오염물질 등 다양한 오염원의 증가로 인해 해마다 저수지 수질은 오히려 악화되고 있는 실정이다. 저수지의 주요 오염원은 강우 시 유역 토지에서 유출되는 비점오염원으로 지적되고 있다. 생활오염원 및 축산오염원이 그 뒤를 차지하고 있으며(KRCC, 2017), 일부 농업용 저수지의 경우 낚시터 및 경관자원 활용지로 사용되면서 이로 인해 발생하는 쓰레기 및 불법 소각 폐기물 등의 비점오염원이 저수지 내로 유입되는 경우가 발생됨이 보고된 바 있다(Song et al., 2012). 또한 소규모 저수지일수록 오염물이 쉽게 퇴적되며 이로 인해 식물 플랑크톤의 과도한 번식으로 수질오염이 장기간 지속될 수 있다(Kim et al., 2018). 이처럼 저수지는 수리수문 및 지형적 특성, 유역의 토지이용과 함께 운영목적에 따라 수질이 다양할 수 있다. 그러므로 저수지 물의 다양한 수요에 부합하는 수질을 확보하기 위해서는 수질을 결정하는 환경 영향 요인과 유기물 특성에 대한 심도 있는 이해가 필요하다.

특히, 최근 들어 수계 내 난분해성 유기물질의 환경적 영향에 대한 문제가 대두되고 있다. 기존 BOD 및 COD 중심의 유기물 수질관리는 유기물 성상에 따른 산화율 차이 때문에 정확한 유기물 총량을 반영하기 어려운 단점이 있었다. 이를 보완하고자 2016년부터 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)를 유기물 수질지표항목으로 도입하여, 농업용 저수지를 포함한 다양한 수계 내 유기물 관리 강화를 하고 있다(Han and Choi, 2011; Jeong et al., 2018; Kim, Cho et al., 2020a; NEIR, 2010). 하지만 체계적인 수질관리를 위해서는 단순히 농도뿐만 아니라 유기물 성상에 대한 충분한 이해와 이에 맞는 관리가 필요하다. 저수지 내 TOC를 구성하는 대부분의 유기물질은 다양한 생성기원과 기후 등 환경적 영향을 받는 것으로 알려져 있으며, 광범위한 분자량과 작용기를 지닌 복잡한 혼합체 구조를 가지고 있다(Hur et al., 2006; Park and Hur, 2008). TOC 내 다양한 구조/성분 변화를 파악하기 위해서는 농도 외에 여러 가지의 고도분석 기법이 요구된다. 유기물 분석방법 중 분광 및 형광분석은 유기물의 성상을 빠르고 쉽게 측정할 수 있고, 유기물 구조와 관련한 다양한 정보를 얻을 수 있어 수계 유기물 연구에 활용되고 있다. Weishaar et al. (2003) 등은 고유흡광도(Specific UV Absorbance, SUVA)

를 용존성 TOC 즉, 용존 유기물(Dissolved organic matter, DOM) 내 방향족 구조에 대한 지표로 제시한 바 있다. 그 외에도 크기별 배제크로마토그램(Size exclusion chromatography, SEC)을 사용하여 DOM의 분자량 분포를 파악하기 위한 다수의 유기물 관련 연구가 진행되었다(Fernando et al., 2007; Sachse et al., 2005). 한편, 저수지 내 유기물의 성상은 집중 강우기 외부기원 유기물 유입의 증가로 인한 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2014; Kim, Cho et al., 2020a; Seo et al., 2019). 특히 우리나라의 몬순기후는 유역 내 다양한 기원의 유기물 유입을 촉진하여 저수지 수질 및 DOM 성상 변화에 큰 영향을 미칠 수 있다. 여름철 집중 강우는 수중 유기물의 근원이 되는 용존 유기탄소의 함량과 특성에 급격한 변화를 야기하며(Kim and Kim 2005; Yu et al., 2005) 이에 대한 연구는 호수 수질 관리 측면에서 중요한 의미를 가진다. 집중 강우에 의해 상류로부터의 부유물질과 영양염류의 유입이 크게 증가하며(Lee et al., 2012; Lee et al., 2019), Oh et al. (2009)은 남한강 수역의 필당호 유입지점을 대상으로 강우 시 유입되는 유기물 내 난분해성 물질이 상당히 포함되어 있음을 보여준 바 있다. 그러므로 이에 따른 수체 내외적인 변화와 변화요인에 대한 분석이 필요할 것으로 사료된다. 이러한 강우 영향은 농업용 저수지와 같은 중소형 규모 환경에서 더 극대화 될 수 있다(Lee et al., 2007). 따라서 본 연구에서는 연중 농업용 저수지 내 유기물 변화가 가장 클 것으로 예상되는 장마 전후 시기(6~10월)의 유기물 농도 및 성상을 비교 조사하였다. 경기도에 위치한 대표적인 농업용 저수지를 대상으로 구체적인 연구 목적을 다음과 같이 설정하였다. (1) 농업용 저수지 DOM의 농도, 분자량 분포, 분광 및 형광 분석 등을 통해 장마시기에 따른 용존 유기물의 성상 변화를 조사한다. (2) 강우량과 유기물 성상 간 연관성을 통계적 기법을 통해 밝힌다.

2. Materials and Methods

2.1 조사 지점 및 시료채취

경기도에 위치한 MH 저수지는 1941년도에 건설된 농업용 저수지로 유역면적은 260 ha, 유효저수량 248,000 m³, 평균 수심 2~3m의 저류지형 중소규모 농업용 저수지이다(Choi et al., 2019). 이 저수지는 하류지역 농경지 농업용수를 공급하고 있으며 동시에 유료 낚시터로 운영되고 있다. 국내 저수지의 대부분이 수심이 낮고 유효저수량이 작은 부영양상태이며, 이러한 특성을 갖는 농업용 저수지의 경우 유역으로부터 유입되는 영양염류와 오염원 및 토지이용형태, 강우량과 강우빈도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Kennedy et al., 1982; Krenkel and Vladimir, 1980; Tabuchi et al., 1991; William, 1987).

연구 대상 지역 채취 지점은 저수지 내 3지점 상류(유입부, #1), 중류(호중앙, #2), 하류(제방앞, #3)로 선정하였다(Fig. 1(a)). 우량 정보는 기상청(<http://www.weather.go.kr>)의 지역별 상세 관측 자료를 활용하였다. 2020년 우리나라 중부지방의 장마는 6월 24일 시작하여 8월 16일까지 지속되었다. 그 후에

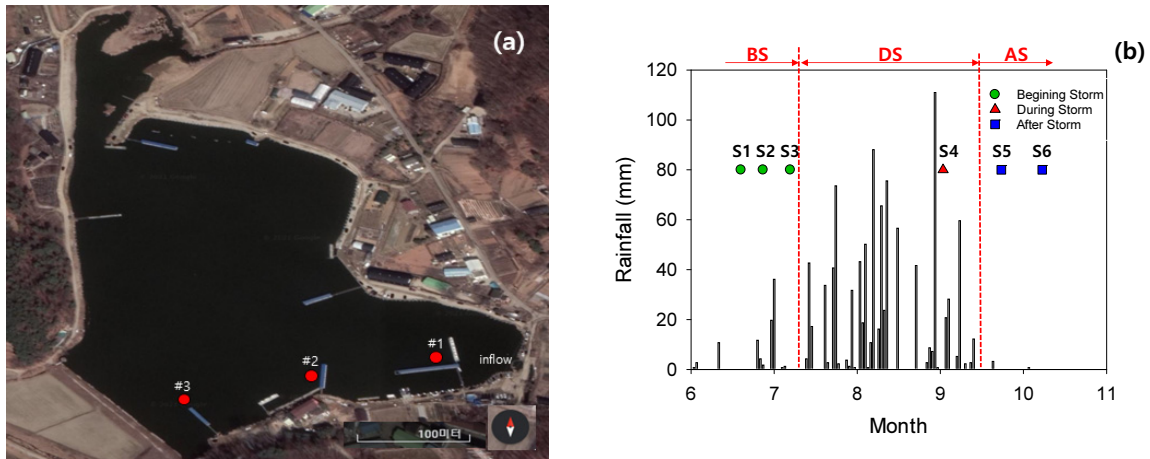


Fig. 1. (a) A map of the study area with sampling sites (b) Daily precipitation during the sampling period and sampling day (S1~S6).

도 태풍의 영향으로 9월 초까지 강우가 계속되었다. 평년에 비해 평균 강수량이 압도적으로 많았고(평년평균 366.4 mm vs. 2020년 평균 851.7 mm) 강수일수(평년평균 17.2일 vs. 2020년 평균 34.7일)도 길었다(KMA, 2020). 본 연구에서 조사 시기는 연중 수질변동이 가장 클 것으로 예상되는 장마 전후 시기(6~10월)로 하였으며 구체적으로 2020년 6월 18일(S1), 6월 26일(S2), 7월 6일(S3), 9월 1일(S4), 9월 22일(S5) 10월 7일(S6) 총 6회에 걸쳐 시료를 채취하였다(Fig. 1(b)). 본 연구의 채취 시기는 강우의 증감에 따라 S1~S3(Beginning Storm(BS)), S4(During Storm(DS)), S5~S6(After Storm(AS)) 그룹으로 구분하였으며, 연구 기간 중 내린 강우 중 약 93%가 장마 절정기인 DS 기간에 집중되었다. 채수는 저수지 3개 대표 지점 표층수를 대상으로 하였으며, 저수지 물리 세척한 PE 재질의 1L 플라스틱 용기로 채수한 후 냉암 보관 상태로 운반하여 분석하였다.

2.2 용존 유기물 분석

2.2.1 용존 유기탄소 분석

용존 유기탄소(Dissolved organic carbon, DOC) 측정은 유기탄소 분석기(TOC-L, Shimadzu, Japan)로 하였다. 측정방식은 시료 내 탄소를 고온 연소시켜 분해, 산화반응으로 인해 발생하는 이산화탄소를 비분산형 적외선방식(Non dispersive infrared sensor, NDIR)으로 검출하는 NPOC (Non-Purgeable Organic Carbon)을 사용하였다. 시료는 0.45 μ m 멤브레인 필터(Advantec, Cellulose Acetate)로 여과한 후 분석하였다.

2.2.2 분광(UV) 분석

UV 흡광 스펙트럼은 UV-Visible spectrometer(UV-1800, Shimadzu, Japan)를 이용하여 200 nm부터 800 nm까지 측정하였다. 파장 254 nm에서 측정된 흡광도를 용존 유기탄소 농도로 나눈 값의 100배, 즉 SUVA 값을 구하여 용존 유기물 내 방향족 탄소 성분비를 얻었다. 일반적으로 높은 SUVA값은 유기물 내 방향족 탄소성분이 풍부함을 의미하며, 대체적

으로 유기물 소수성과 분자량과도 비례한다고 알려져 있다(Chin et al., 1997)

2.2.3 형광 분석 및 지표 도출

3차원 형광 여기 방출 매트릭스(Excitation-Emission Matrix, EEM)은 용존 유기물 내 단백질계, 풀빅산계, 휴믹산계 등의 형광성분을 파악하는데 이용되고 있다(Coble et al., 1990; Hur et al., 2006; Kim, Cho et al., 2020). 3차원 형광 EEM 스펙트럼은 형광광도계(HITACHI F-7000)로 측정하였다. 여기파장(Excitation, Ex), 방출파장(Emission, Em)에 대해 각각 파장 220~500nm/5nm 간격, 280~550nm/1nm 간격으로 측정하였다. Excitation 과 Emission 슬릿은 각각 10 nm로 고정하였으며 295 nm cutoff filter를 이용하여 295 nm 파장 이하의 빛을 차단하였다. 이를 통해 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 발생하는 장파장에서의 2차 랠리 산란(Raleigh scattering) 효과를 제거하였다. 또한 증류수를 사용하여 동일한 방법으로 측정한 후 시료의 측정값에서 증류수 형광 측정값을 차감하여, 물에 의해 발생하는 형광특성을 배제하였다.

형광지표(Fluorescence index, FI) 및 휴믹화 지표(Humification index, HIX)는 형광 EEM 스펙트럼 자료로부터 계산되었다. 형광지표(FI)는 DOM 내 휴믹물질(humic substances)의 기원을 간접적으로 나타내는 지표로서, 여기파장(Ex)을 370 nm로 고정 후 방출파장(Em) 450 nm과 500 nm에서 나온 형광세기를 서로 나눈 비율을 말한다(Mcknight et al., 2001). FI는 내부생성 및 외부생성 유기물질을 구분할 수 있는 지표로 알려져 있다. 휴믹화 지표(HIX)는 유기물의 휴믹화 정도를 나타내는 지표로 254 nm 여기 파장에서 Em 435~480 nm 범위의 형광세기 합을 300~345nm 범위 합으로 나눈 비율이다(Zsolnay et al., 1999).

또한 Coble (1996)의 EEM 형광 특성 분류법(Table 1)에 따라 단백질계, 펠빅산계, 휴믹산계 범위에서의 형광 세기를 라만 값(Raman Unit, RU)을 활용하여 비교하였다. 본 연구에서는 Table 1에 따른 분류법에 의해 각 파장 영역에서의 형광

Table 1. Classification of EEM fluorescence properties

Peak	Exmax (nm)	Emmax (nm)	Property
B	275	310	Tyrosine-like, Protein like
T	275	340	Tryptophan-like, Protein-like
A	260	380-460	Humic-like
C	350	420-480	Humic-like

피크 특성을 파악하였다.

2.2.4 분자량 분석

시료의 분자량 분포 측정에는 Liquid Chromatography-Organic Carbon/Nitrogen Detection Ultra Violet Detection (LC-OCD/OND, Atik DOC-LABOR, Germany) 장비를 이용하였다. 컬럼은 250 nm × 20 mmvTSK (HW 50S, Tosoh, Japan)을 이용하였다. 이동상으로는 인산염 완충액 (24 mM, pH 6.6)을 사용하였고, 유속은 1.1 mL/min로 하였다. OCD 유입부에는 인산 0.2 mL/min을 유입하여 무기탄소를 제거한 후 측정되었으며, UV 산화법을 통해 DOC 농도가 측정되었다. 유기물 내 분자량 크기는 20000 Da 이상(생고분자, Biopolymer, BP), ~1000 Da(휴믹물질, Humic Substances, HS), 200~500 Da(빌딩블럭, Building block, BB), 350 Da 이하인 저분자성 산 물질(Low molecular weight acids, LMWA)와 저분자성 중성물질(Low molecular weight neutrals, LMWN)로 구분된다.

2.3 통계분석

강우 시기 간의 유의미한 차이는 t-test를 이용하여 평가하였으며, 유의수준은 $p < 0.05$ 를 기준으로 하였다. 강우시기에 따른 영향과 유기물 농도 및 특성 지표들 간의 상호관계를 파악하고자 회귀분석 및 주성분분석(Principal Components Analysis, PCA), 군집분석(Cluster Analysis, CA)을 수행하였다. 통계프로그램으로는 SPSS(Ver.26)를 사용하였다. PCA 분석은 Varimax 회전방법을 채택하였다. CA 분석은 계층적 군집분석 방법 중 Ward법에 의한 결합방식을 지정하였고, 군집대상간 거리 측도(구간)은 유클리디안 제곱거리 방법을 적용하였다.

3. Results and Discussion

3.1 용존 유기탄소 농도 및 SUVA 값 비교

시료 채취 날짜별 각 시료의 DOC 농도 및 SUVA 값을 비교하였다(Fig. 2). S1 시기의 저수지 DOC 농도 범위는 4.9~5.7 mg/L였다. 장마가 본격 시작되면서 농도가 점차 낮아지다가 장마절정기(DS)에 농도는 2.6 mg/L로 크게 감소하였다. 그 후 강우량이 감소하면서 S5(2.7~2.8 mg/L), S6(3.2~3.4 mg/L) 시기에 다시 증가하는 추세를 보였다($p=0.029$ for t test between DS and AS). 이 결과는 장마기의 강우량 및 상류에서 유입되는 유량 증가의 희석 효과로 농도가 감소하다 장마 후 강우량은 줄어드는 상황에서 이미 유입된 토양으로부터 용출된 DOM의 영향을 점차 받기 때문으로 판단된다. SUVA값의 경우 장마 시작기(BS: S1~S3)에 비해 강우 절정기(DS: S4)에 더 높은 값을 보였다(장마 시작기 2.6 ± 0.3 vs. 강우 절정기 3.6 ± 0.1 , $p=0.0007$). 이는 지속적인 강우량 증가로 인한 희석효과로 전체적인 용존 유기물 양이 감소함에도 불구하고 방향족 고분자성분을 함유한 외부기원의 유기물질이 많이 유입되었음을 시사한다. 특히 조사지점 유역은 산림의 영향을 크게 받기 때문에 강우 시 토양에서 기원한 유기물의 유입이 많았을 것으로 판단된다(Park et al., 2011; Park et al., 2019). 장마기 이후 시점인 S5의 경우 외부기원의 유입감소로 SUVA값이 감소하였으나, S6 시기에는 SUVA 값이 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 장마기 유입된 토양이 퇴적물이 되고 퇴적물로부터의 일부 용출로 인한 결과로 해석할 수 있다(Oh et al., 2018). 또한 강우기 후 미생물에 의한 생분해 과정 중 생분해성 물질의 휴믹화 과정의 영향도 반영된 것으로 보인다. 친수성 유기물의 생물학적 분해는 소수성 유기물의 생성을 유발하며, 낮

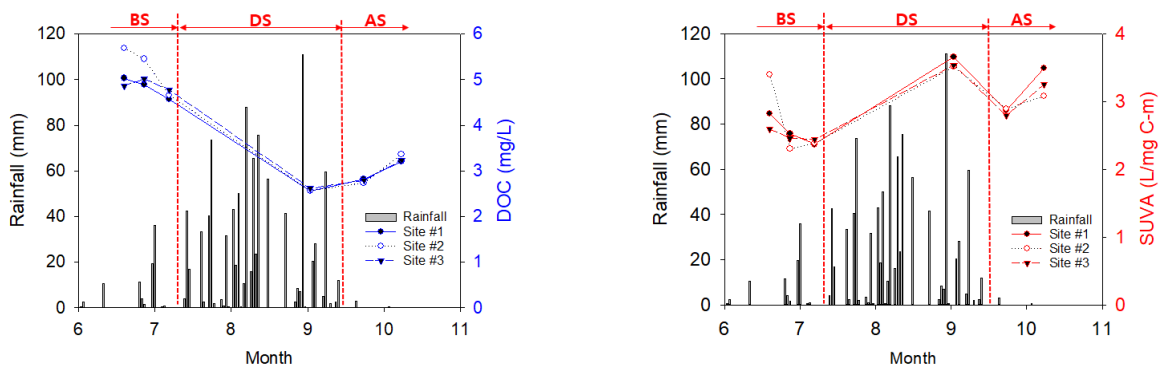


Fig. 2. Temporal and spatial precipitation changes, DOC concentrations, and SUVA values over the sampling period.

은 휴믹화 단계의 소수성-산 성분의 생물학적 변환은 소수성-중성 성분을 생성하는 경향이 있다(Oh et al., 2010). 특히 생분해성 물질과 휴믹물질이 함께 존재할 때 생분해 과정 중 휴믹화 경향이 더 크게 나타날 수 있다(Park et al., 2009). 따라서 강우기간 중 유입된 외부기원 소수성 유기물과 조류 등에 의한 내부생성기원 친수성 유기물의 생분해 영향으로 유기물질이 좀 더 휴믹화된 것으로 보인다.

각 시기별 DOC 농도 및 SUVA 값의 공간적 차이는 시기별 차이에 비해 크지 않았다. 예를 들어 DOC 농도의 경우 장마 시작기(BS) 평균 공간적 차이(5.5%)는 시기별 차이(33.1%)의 약 1/6 수준에 그쳤다. 이는 유기물 농도와 특성의 변동성이 중소형 규모의 저수지 내에서는 크지 않음을 시사한다.

3.2 용존유기물질 형광지표 및 3차원 형광 EEM 특징 비교

3.2.1 형광지표 및 휴믹지표 비교

장마 전후 기간의 형광지표 변화를 비교하였다(Fig. 3). McKnight et al. (2001)에 따르면 일반적으로 1~2 범위의 낮은 FI 값은 토양이나 식물부패와 관련 있는 휴믹물질이 유기물 내 풍부하고, 그보다 높은 값은 생물학적 기원의 내부생성 유기물질이 상대적으로 더 많은 것으로 해석할 수 있다. 본 연구에서 조사한 시기 내 FI 지표는 1.76~1.91 범위를 보였다. 장마 시작기와 장마 절정기의 FI 값에는 유의미한 차이가 나타나지 않았고, 장마 시작기(BS) 및 절정기(DS)에 비해 장마 후기(AS)에 상대적으로 더 높은 값을 보였다($p < 0.05$). 이는 장마기에 외부로부터 유입 및 내부퇴적물에서 용출된 영양염류 등의 영향으로 장마 후 미생물 활동 및 대사산물이 증가한 것으로 해석할 수 있다. 장마시기에 따른 FI 지표 값의 유의미한 차이는 장마 전과 후 유기물 기원에 변화가 있었음을 의미한다. 하지만, 그 수준이 DOM 기원을 명확히 구분할 수 있는 변화는 아니었으며, 상대 표준편차는 2.7%로 매우 낮았다. 이전의 연구에서도 FI가 강우시의 DOM 기원을 구분하는데 명확한 경향성이 없어 강우기 DOM기원 변화 확인이 어려움을 보고한 바 있다(Hood et al., 2006; Nguyen et al., 2010).

Zsolnay et al. (1999)은 HIX 값이 높을수록 고분자의 방향족 탄소구조를 많이 함유하며, 외부 유입 토양유기물 휴믹화

지표로 사용할 수 있음을 보고한 바 있다. 본 연구에서 조사 기간 동안의 HIX 값의 범위는 2.49~4.87이었다. 최대 강우 시기인 DS에 가장 높은 값(4.77±0.13)을 보였으며 이는 Jung et al. (2009)이 보고한 기원별 용존 유기물의 HIX 값 중 논토양(3.7) 및 퇴적물 기원(5.5)과 유사하였다. 이는 강우의 영향에 의해 외부기원 물질 및 부유 퇴적물 등 많은 휴믹물질이 유입되었을 수 있음을 시사한다.

3.2.2 3차원 형광 EEM 특징 비교

시기에 따른 형광 EEM 성분변화를 관찰하였다(Fig. 4) 강우량의 증가로 S4 시기 전체 유기물 농도와 함께 형광세기도 낮아졌다. 한편, 최대 형광 피크 파장 위치는 장마 시작기(BS)에 Em 404~414 nm에서 본격 장마기(S4이후)에는 Em 420~440 nm로 좀 더 장파장으로의 이동이 관찰되었다(Fig. 4). 이러한 red shifting 현상은 유기물의 구조가 방향족 고분자성 유기물에 유사해짐을 의미한다(Chen et al., 2003; Gusso-Choueri et al., 2011). 이 결과는 앞선 분광 특성 변화에서 관찰한 장마기 외부기원의 휴믹성분 유기물의 유입 증가 영향과 잘 일치한다.

강우에 의한 DOC 농도 희석효과를 배제하기 위해, 형광세기를 DOC로 나누어준 값(DOC-normalized fluorescence)으로 시기별 형광 특성을 다시 비교하였다(Table 2). 그 결과 동일 DOC 농도에서 장마 절정기로 갈수록 단백질 유사계열의 생분해성 물질과 관련한 Peak B, T 형광세기는 낮아지고 HLF 계열의 난분해성 물질 특성을 갖는 Peak A, C 값이 높아지는 추세를 보였다. 장마가 시작되는 시점(BS)에서 Peak B, T, A, C의 형광세기는 $A > T > C > B$ 순으로 우세하였다(Table 2). 그러나 DS 시기에는 휴믹계인 Peak C가 단백질계인 Peak T 세기보다 더 높아져 $A > C > T > B$ 순서를 보였다. Peak A, C 세기는 강우가 약해진 AS 시기에 다소 감소하는 경향이 관찰되었다. 이러한 형광특성 변화는 강우의 영향에 따른 단백질계 내부생성 기원 유기물 유출 및 난분해성 물질 유입 변화를 잘 반영한다.

3.3 분자량 분포 변화

LC-OCD 분석을 통해 저수지 내 5가지(BP, HS, BB, LMWN, LMWA) 분자량 분포를 관찰하였다. 샘플링 시기에 따라 BP

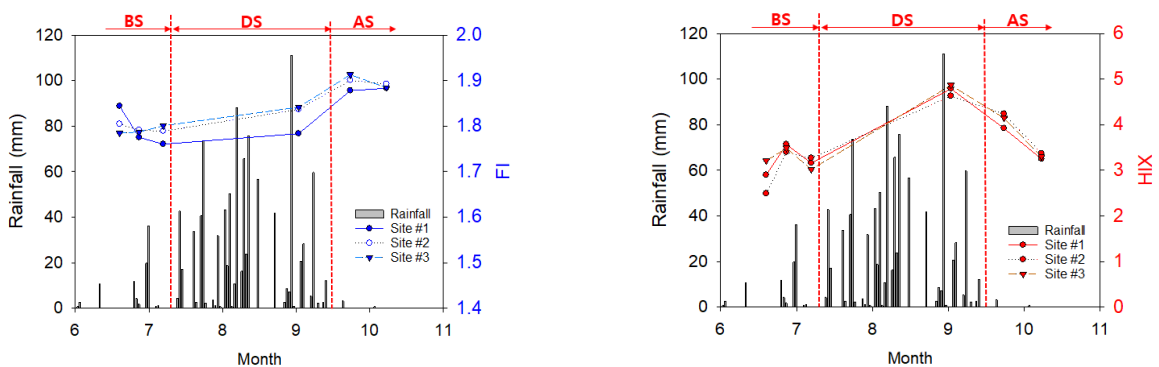


Fig. 3. Temporal variations of the FI and HIX values over the sampling period.

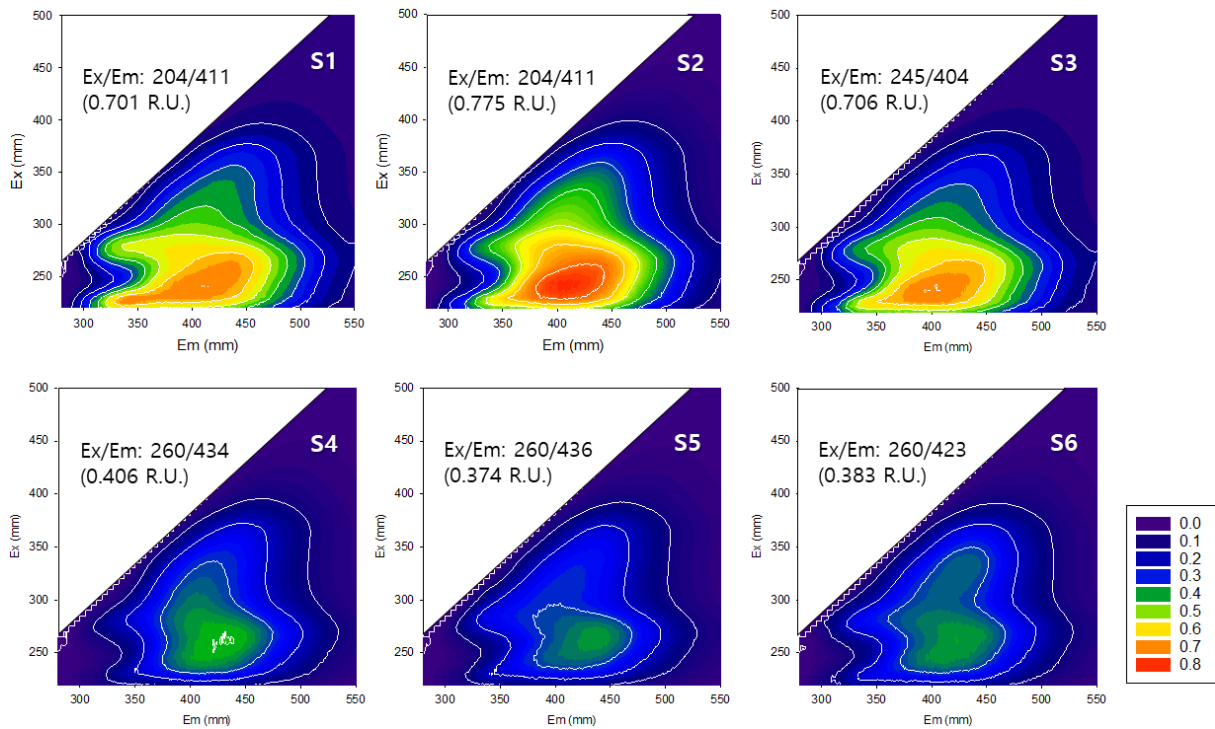


Fig. 4. Changes in 3D-EEM fluorescence peak range and intensities by rainfall effect (at site#1).

Table 2. DOC-normalized fluorescence peak intensity and the peak locations (Peak B: Tyrosin, Protein-like, Peak T: Tryptophan, Protein-like, Peak A: Humic-like, and Peak C: Humic-like)

Site	Peak	Ex (mm)	Em (mm)	Intensity (L RU/mg-C)					
				S1	S2	S3	S4	S5	S6
#1	B	275	310	0.053	0.044	0.046	0.034	0.036	0.037
	T	275	340	0.100	0.083	0.087	0.074	0.078	0.078
	A	260	380~460	0.134	0.147	0.140	0.158	0.133	0.119
	C	350	420~480	0.064	0.069	0.059	0.105	0.091	0.093
#2	B	275	310	0.058	0.045	0.061	0.034	0.034	0.038
	T	275	340	0.106	0.082	0.108	0.080	0.075	0.075
	A	260	380~460	0.115	0.136	0.143	0.168	0.140	0.110
	C	350	420~480	0.054	0.064	0.062	0.113	0.094	0.099
#3	B	275	310	0.047	0.044	0.048	0.036	0.033	0.039
	T	275	340	0.088	0.086	0.092	0.081	0.073	0.077
	A	260	380~460	0.134	0.147	0.140	0.170	0.140	0.114
	C	350	420~480	0.062	0.068	0.063	0.118	0.093	0.091

와 HS 분포에 변동이 있었으나, 전반적으로 분자량 분포는 HS > BB > LMWN > BP > LMWA 순이었다(Table 3). 기존 연구에서도 하천(77%), 습지(66%), 저수지(77%) 등의 수 환경에서 높은 휴믹물질 성분 분포가 보고된 바 있다(Chen et al., 2016; He et al., 2016). 분자량 분포의 가장 큰 변화는 장마절정기(DS)에서 나타났다. 이 시기에 BP는 감소하고 HS는 증가하는 경향을 보였다. HS가 외부기원 유기물과 관련성이 큰 점을 고려할 때 이 결과는 앞선 분광 및 형광 특성과 일치한다. 장마 후(AS) 시기에서 BP 성분이 다시 증가하고, HS는

감소하였다. BP는 미생물 및 조류 등 내부기원에 의해 생성되며 장우시기 외부로부터 유입된 많은 영양염류에 의한 미생물의 활동에 따른 대사산물 등이 많아져 BP의 분포가 증가하는 것으로 알려져 있다(Her et al., 2003; Huber et al., 2011). LMWA는 오차범위 내에서 큰 변화를 보이지 않았으며, LMWN은 전체 유기물 중 차지하는 비율이 1% 미만으로 존재하였다.

분자량 분포에 따른 유기물 기원 변화를 HS diagram을 통해 시각화하였다(Fig. 5). HS diagram은 분자량과 방향족 구

Table 3. The percentage (%) of five different size fractions in DOM samples (Average(±Std))

	Data (%)					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
BP	14.5(±1.9)	12.5(±1.0)	10.0(±0.5)	6.6(±0.4)	13.3(±0.3)	16.1(±1.9)
HS	43.6(±1.5)	46.4(±1.8)	47.0(±1.8)	52.0(±2.1)	47.6(±2.1)	39.6(±2.2)
BB	24.7(±2.2)	21.1(±0.9)	24.2(±0.6)	24.0(±2.5)	22.3(±0.8)	25.1(±2.7)
LMWN	16.9(±1.0)	19.5(±3.6)	18.6(±0.9)	17.2(±3.1)	16.6(±1.8)	19.1(±2.6)
LMWA	0.3(±0.6)	0.4(±0.2)	0.2(±0.3)	0.2(±0.3)	0.2(±0.3)	0.2(±0.4)

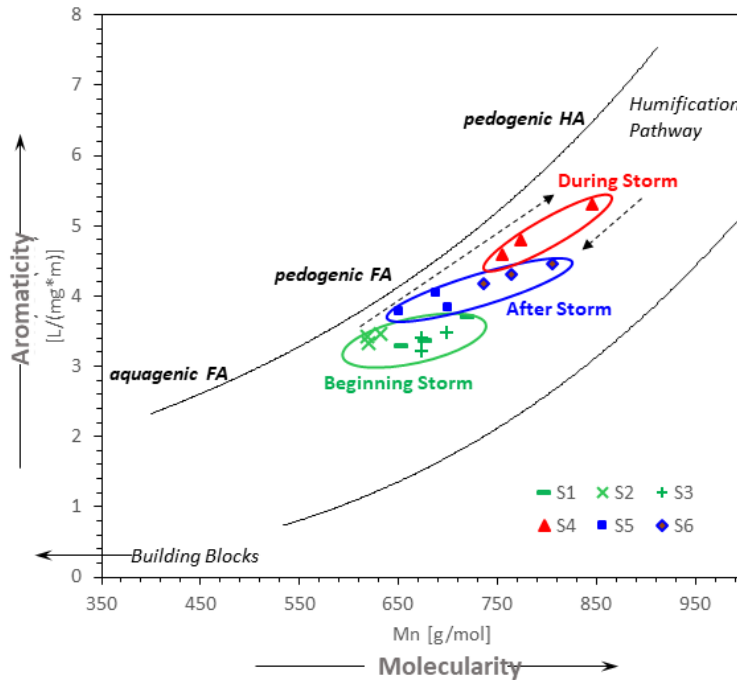


Fig. 5. Humic substances-diagrams (HS-diagrams): Molecular weight (Mn) versus SAC/OC ratio (aromaticity).

조를 통해 유기물 기원을 추적할 수 있는 방법으로서 휴믹물질의 분자량 값과 SUVA 값이 클수록 외부기원 유기물의 영향이 크다는 기존 문헌에 근거한다(Dittmar and Kattner, 2003; Huber et al., 2011). 본 연구의 HS diagram 결과에서는 장마 전(BS)에 비해 장마기(DS)에 휴믹물질의 분자량이 커지고 방향족 구조 비율이 높아졌다가 장마 후(AS) 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 장마 절정기 유입된 외부 기원의 영향과 장마 후 내부기원 영향의 상대적 증가 추세를 잘 반영한다.

3.4 강우량과 유기물 특성간의 상관관계

강우량에 따른 유기물 특성 변화를 더 조사하기 위해 강우

의 영향을 5일 선행 강우량으로 정의하여 본 연구에서 얻은 지표들과 강우량간의 상관관계를 도출하였다.

상관분석 결과, 강우량은 난분해성의 고분자 휴믹물질을 대표하는 SUVA, HIX, EEM Peak A, C, HS(%) 지표들과 높은 상관관계를, 미생물의 대사활동 혹은 조류 활동과 관련 깊은 BP(%)와는 음의 상관성을 보였다(Table 4).

3.5 주성분 및 군집 분석

시공간에 따라 수질변화에 영향을 미치는 주성분 탐색을 위해 각 시기별 모든 지점(총 18시료) 내 유기물 특성에 대해 주성분분석과 군집분석을 수행하였다. DOC 및 SUVA, 형광

Table 4. Correlation coefficients between DOM properties and precipitation

DOC	SUVA	BP	HS	BB	LMWN	LMWA
0.05	0.59*	-0.78**	0.75**	0.12	0.19	0.01
FI	HIX	Peak-B	Peak-T	Peak-A	Peak-C	
0.15	0.80**	0.44	0.28	0.78**	0.67*	

*Significance at 0.05 level(2-tailed), *P<0.01, **P<0.001

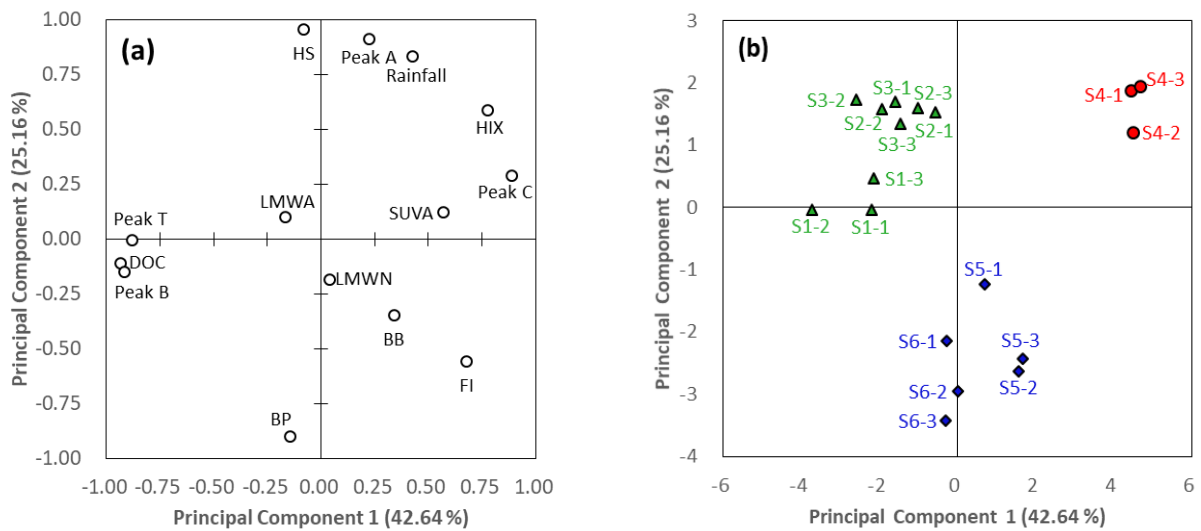


Fig. 6. (a) Factor loading plot for the measured variables (b) Factor score plot for all the samples.

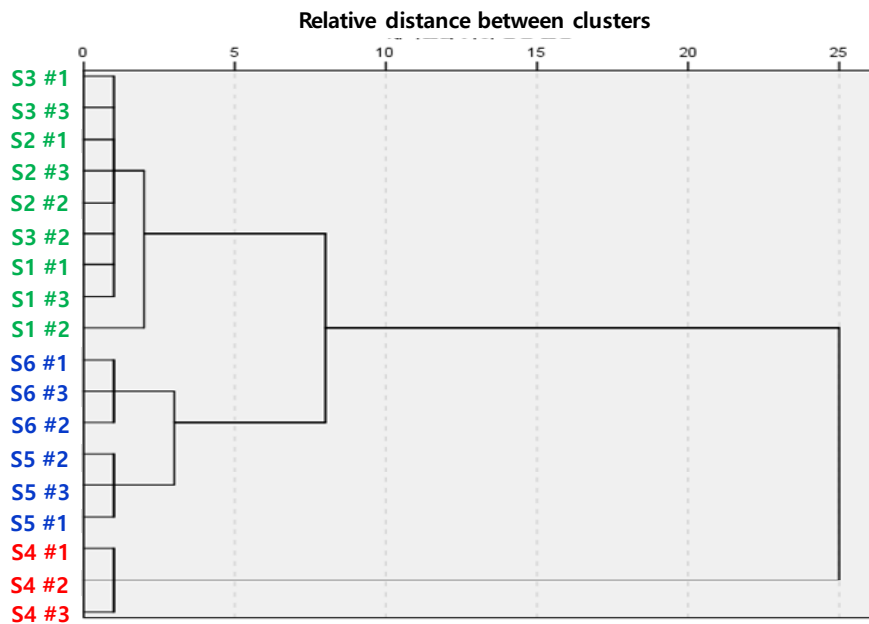


Fig. 7. Dendrogram from Cluster analysis.

특성(FI, HIX, Peak B,T,A,C), 상대적 분자량 분율(BP, HS, BB, LMWN, LMWA), 강우량 등 14개 항목을 대상으로 주성분 분석을 한 결과, 주성분1, 2, 3, 4의 기여율은 각각 42.6%, 25.16%, 9.7%, 8.3%로 4개의 주성분으로 전체 자료 분산의 85.7%가 설명되는 것으로 나타났다. 추출된 4개의 주성분 중 기여율이 높은 2개의 성분에 대한 요인 부하량(Factor loading)을 Fig. 6에 나타내었다. 주성분1의 경우 HIX, 형광 peak C가 높은 상관성을 보였고, 주성분2에서는 분자량 HS(%), 형광 peak A, 강우량이 높은 요인으로 나타났다. BS 시기와 DS 시기는 주성분1에 의해 가장 잘 구분되었고 AS는 주성분 2에 따라 나머지 장마시기와 구분되었다 (Fig. 6b). 이러한 결과는 주성분1이 장마기에 따른 외부기원 유기물 유입을, 주성분2

는 강우 유입 후 증가하는 미생물/조류 기원의 유기물 성상을 반영한다고 볼 수 있다. 예상한 바와 같이 시기의 차이에 따라 유기물 성상 차이는 크게 나타났지만, 동일시기의 지점 간 차이는 거의 없었다.

조사대상 지점에 대한 군집분석 결과를 Fig. 7에 Dendrogram으로 나타내었다. 주성분분석 결과로부터 추출된 주성분1 (HIX, 형광peak C)과 주성분2(분자량 HS(%), 형광peak A, 강우량)에 대하여 군집분석을 실시하였다. 주성분에 대한 각 지점 간의 관계를 거리로 도식화하여 상대적 거리 10을 기준으로 시료를 크게 3개의 그룹으로 통계 분류한 결과, 장마 시작기(BS), 장마 절정기(DS), 장마 후기(AS)로 잘 구분됨을 확인할 수 있었다.

4. Conclusion

중소 규모의 전형적인 농업용 저수지를 대상으로 장마시기에 따른 유기물질 특성변화 분석 결과, 장마 후 많은 강우량으로 인한 희석효과로 총 DOC 농도는 크게 감소하였으나, 유기물 내 휴믹 물질 분포가 높아지는 특성을 보였다. 본 연구에서 분석된 분광 특성과 분자량 분포는 강우에 따른 외부 기원물질 및 퇴적물의 부유 등에 의한 난분해성 휴믹물질 증가와 장마 이후 미생물/조류 기원 유기물 증가 추세를 잘 반영하였다. 본 연구결과는 농도 위주의 유기물 관리 측면에서 장마 후 농도가 감소하였으므로 수질이 개선된 것으로 평가할 수 있으나, 유기물 정상 측면에서 볼 때 난분해성 물질 증가로 수계 내 생태계 교란 및 소독부산물 등 2차적 문제를 야기할 수 있음을 시사한다. 따라서 저수지 수질의 장기적인 영향을 심도 있게 조사하기 위해서 총 유기물 농도 뿐 아니라 정상 조사를 통한 다각적인 관점에서의 유기물 관리방안이 필요하다. 특히 소규모 농업용 저수지의 경우 강우에 의한 유기물 영향이 즉각적인 것으로 나타나기 때문에 장마기 외부로부터 유입되는 유기물질 관리가 더 중요하다고 볼 수 있다.

본 연구는 농업용 저수지 내 유기물 성상을 파악하는데 분광특성 및 분자량 분석이 매우 효율적인 도구임을 보여 주었다. 본 연구결과는 신속하게 유기물 성상을 파악하여 유기물 관련 수질 영향을 예측하고 이에 대한 개선방안을 수립하는데 있어 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

Acknowledgement

이 논문 내용은 한국농어촌공사 농어촌연구원 과제(2020 04010CA-01)와 한국여성과학기술인육성재단(WISET 제2021-233호)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- 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, M., He, W., Choi, I. H., and Hur, J. (2016). Tracking the monthly changes of dissolved organic matter composition in a newly constructed reservoir and its tributaries during the initial impounding period, *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 1274-1283.
- Chin, Y. P., Aiken, G. R., and Danielsen, K. M. (1997). Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity, *Environmental Science & Technology*, 31(6), 1630-1635.
- Choi, S. H., Kim, H. S., and Chung, S. W. (2019). Estimation of water quality improvement and reduction of influent pollution by installation of water treatment system filled with bio-stone ball, *Journal of Environmental Impact Assessment*, 28(5), 471-482.
- Coble, P. G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy, *Marine Chemistry*, 51(4), 325-346.
- Coble, P. G., Green, S. A., Blough, N. V., and Gagosizn, R. B. (1990). Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy, *Nature*, 348, 432-435.
- Dittmar, T. and Kattner, G. (2003). Recalcitrant dissolved organic matter in the ocean: Major contribution of small amphiphilic, *Marine Chemistry*, 82(1-2), 115-123.
- Fernando, L., Rosario-Ortiz, F. L., Snyder, S., and Suffet, I. H. (2007). Characterization of the polarity of natural organic matter under ambient conditions by the polarity rapid assessment method (PRAM), *Environmental Science & Technology*, 41(14), 4895-4900.
- Gusso-Choueri, P. K., Choueri, R. B., Lombardi, A. T., and Machado, E. C. (2011). The dynamics of fluorescent dissolved organic matter in the Paranaguá estuarine system, *Southern Brazil, Brazilian Journal of Oceanography*, 59(4), 311-326.
- Han, D. H. and Choi, J. Y. (2011). Selection of the optimum organic matter index for surface water quality management, *Korea Environment Institute*, 10(4), 61-80. [Korean Literature]
- He, W., Choi, I., Lee, J. J., and Hur, J. (2016). Coupling effects of abiotic and biotic factors on molecular composition of dissolved organic matter in a freshwater wetland, *Science of the Total Environment*, 544, 525-534.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohna, J., and Yoon, Y. (2003). Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection, *Water Research*, 37(17), 4295-4303.
- Hood, E., Gooseff, M. N., and Johnson, S. L. (2006). Changes in the character of stream water dissolved organic carbon during flushing in three small watersheds, *Journal of Geophysical Research*, 111, 1-8.
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., and Pronk, W. (2011). Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Research*, 45(2), 879-885.
- Hur, J., Shin, J. K., and Park, S. W. (2006). Characterizing fluorescence properties of dissolved organic matter for water quality management of rivers and lake, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 28(9), 940-948. [Korean Literature]
- James, W. F., Kennedy, R. H., Montgomery, R. H., and Nix, J. (1987). Seasonal and longitudinal variations in apparent deposition rates within an Arkansas reservoir 1, *Limnology and Oceanography*, 32(5), 1169-1176.
- Jeon, G. Y. (2007). Environment-friendly improvement of irrigation facilities for future rural communities, *Korean National Committee on Irrigation and Drainage*, 14(2), 174-180. [Korean Literature]
- Jeong, D. H., Chung, H. M., Cho, Y. S., Kim E. S., Kim, C. S., Park, J. W., and Lee W. S. (2018). A study on operation

- and management for TOC removal of public sewage treatment works, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 32(6), 535-550. [Korean Literature]
- Jung, K. Y., Park, M. H., Hur, Jin., Lee, S. Y., and Shin, J. K., (2009). Comparison of spectroscopic characteristics and chemical oxygen demand efficiencies for dissolved organic matters from diverse sources, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 25(4), 589-596. [Korean Literature]
- Kennedy, R. H., Gunkel Jr, R. C., and Thornton, K. W. (1982). The establishment of water quality gradients in reservoirs, *Canadian Water Resources Journal*, 7(1), 71-87.
- Kim, B. K., Park, J. S., Won, H. J., and Kim, Y. Y. (2018). Long-term performance of secondary dam installed for water purification of reservoir, *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, 19, 668-676. [Korean Literature]
- Kim, J. G. and Kim, B. C. (2005). Vertical and horizontal distribution of DOC and SUVA during the rainy periods in the lake Soyang, proceeding of joint spring conference, *Proceeding of the 2005 Spring Co-Conference of Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater*, Korean Society on Water Environment and Korean Society of Water and Wastewater, 550-554. [Korean Literature]
- Kim, M. S., Lee, Y. J., An, K. G., Kim, B. H., Hwang, S. J., and Shin, K. H. (2014). Allochthonous organic matter contribution to foodweb in Shingu agricultural reservoir after rainfall period, *Korean Journal of Ecology and Environment*, 47(1), 53-61. [Korean Literature]
- Kim, S. W., Cho, Y. H., Chae, M. H., Kil, G. B., and Seok, K. S. (2020). Characteristics of organic matters in small streams into the Daecheong reservoir, *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 23(3), 155-164. [Korean Literature]
- Kim, T. J., Kim, S. H., Lee, S. H., Kim, C. S., and Kwon, H. H. (2020). Runoff assessment using radar rainfall and precipitation runoff modeling system model, *Journal of Korea Water Resources Association*, 53(7), 493-505. [Korean Literature]
- Korea Meteorological Administration (KMA). (2011). *Changma white paper 2011*, 11-1360000-000085-14, Korea Meteorological Administration, 26. [Korean Literature]
- Korea Meteorological Administration (KMA). (2020). *News letter*, <https://www.kma.go.kr/communication/webzine/elinonewsletter.jsp> (accessed August. 2020). [Korean Literature]
- Korea Rural Community Corporation (KRCC). (2017). *Statistical yearbook of land and water development for agriculture*, Korea Rural Community Corporation, Naju, South Korea. [Korean Literature]
- Krenkel, P. A. and Vladimir, N. (1980). *Water quality management*, Academic Press, 229.
- Lee, J. E., Choi, J. W., and An, K. G. (2012). Influence of landuse pattern and seasonal precipitation on the long-term physico-chemical water quality in Namhan river watershed. *Journal of Environmental Science International*, 21(9), 1115-1129. [Korean Literature]
- Lee, J. Y., Lee, J. H., Shin, K. H., and An, K. G. (2007). Trophic state and water quality characteristics of Korean agricultural reservoirs, *Korean Journal of limnology*, 40(2), 223-233. [Korean Literature]
- Lee, K. C., Kim, S., Yang, D. S., Park, S. J., Jeong, H. G., and Lee, K. Y. (2019). A study on the characteristics of river sediments in watershed environment of Nakdong river, *Korean Journal of Ecology and Environment*, 52(4), 316-323. [Korean Literature]
- Lim, E. J., Kim, J. G., Shin, Y. C., An, H. U., Nam, W. H., Lim, K. J., and Lee, K. Y. (2020). Influence of agricultural water return flow on aquatic ecosystem in downstream, *Proceedings of the Korea Water Resources Association Conference*, 246-246. [Korean Literature]
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., and Adersen, D. T. (2001). Spectrofluoro-metric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnology and Oceanography*, 46, 38-48.
- Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) and Korea Rural Community Corporation (KRC). (2020). *Statistical yearbook of land and water development for agriculture 2019*, 11-1380000-000014-10, Korea Rural Community Corporation, Rural Research institute, 316-495. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2010). *Setting on target material of total water load management system in third step in Keum river basin*, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Nguyen, H. V. M., Hur, J., and Shin, H. S. (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.
- Oh, H. S., Huh, I. A., and Choi, J. H. (2018). Fluorescence analysis of dissolved organic matter released from sediment of Yeongsan river, *Journal of Korean Society of Agricultural Engineers*, 40(9), 350-358. [Korean Literature]
- Oh, S. J., Choi, C. K., Hur, J., Jung, M. S., and Shin, H. S. (2010). Study on the characteristics of dissolved organic matters from diverse sources by XAD resin fractionation and microbial incubation experiments, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 26(6), 976-985. [Korean Literature]
- Oh, S. J., Woo, S. H., Jung, M. S., and Shin, H. S. (2009). Dissolved organic matter composition in the Namhan river during a heavy rain event, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 25(5), 697-703. [Korean Literature]
- Park, H. K., Kwon, O. Y., and Jung, D. G., (2011). Characteristics of allochthonous organic matter in large dam reservoir, lake Soyang, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 27(1), 88 - 97. [Korean Literature]
- Park, J. B., Kal, B. S., and Kim, S. M. (2019). Application of multivariate statistical techniques to analyze the pollution

- characteristics of major tributaries of the Nakdong river, *Journal of Wetlands Research*, 21(3), 215-223. [Korean Literature]
- 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]
- Park, M. H., Lee, B. M., Lee, T. H., Hur, J., and Yang, H. J. (2009). Effects of humic substances on the changes of dissolved organic matter characteristics by biodegradation, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 25(3), 419-424. [Korean Literature]
- Sachse, A., Henrion, R., Gelbrecht, J., and Steinberg, C. E. W. (2005). Classification of dissolved organic carbon (DOC) in river systems: Influence of catchment characteristics and autochthonous processes, *Organic Geochemistry*, 36(6), 923-935.
- Seo, H. J., Kang, I. S., Son, K. R., Eun, Y., Jeong, W. S., and Kim, S. J. (2019). Evaluation of water quality characteristics using multivariate statistical analysis in the fourth reservoir, *Journal of Environmental Analysis, Health and Toxicology*, 22(3), 117-125. [Korean Literature]
- Song, M. Y., Cho, E. H., and Im, D. H. (2012). *Current status & policy issues on agricultural water quality management in Gyeonggi province, Basic research 2012-09*, Gyeonggi Research Institute. [Korean Literature]
- Tabuchi, T., Kuroda, H., Saito, H., Takahashi, K., and Muroya, T. (1991). Nitrogen outflow during irrigation period from a small agricultural area, research on outflow load from an agricultural area without a point source (II), *Trans, Japanese Society of Irrigation, Drainage and Reclamation*, 154, 55-64.
- Weishaar, J. L., Aiken, G. R., Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R., and Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon, *Environmental Science & Technology*, 37, 4702-4708.
- Yu, S. J., Kim, C. S., Ha, S. R., Hwang, J. Y., and Chae, M. H. (2005). Analysis of natural organic matter (NOM) characteristics in the Geum river, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 21(2), 125-131. [Korean Literature]
- Zsolnay, A., Baigar, 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.