

남강 및 금호강에서 유기탄소 존재형태와 분해속도와의 관계

김호섭^{1,†} · 김석규^{2a} · 오승영^{2b}

¹KE컨설팅 · ²국립환경과학원

The Relationship between the Fractionation Characteristics and Decomposition Rate of Organic Carbon in Nam River and Geumho River

Ho-Sub Kim^{1,†} · Seok-Gyu Kim^{2a} · Seung-Young Oh^{2b}

¹Korea Environmental Consulting · ²National Institute of Environmental Research
(Received 13 January 2023, Revised 27 January 2023, Accepted 15 February 2023)

Abstract

In this study, the relationship between organic carbon distribution characteristics and decomposition rate classified according to the particle size and biological degradation characteristics in water was investigated for the Nam river and Geumho river. The average concentrations of TOC in the Nam river and Geumho river were 2.7 ± 1.2 mg/L and 5.0 ± 1.2 mg/L, respectively, but the composition ratios for each type of organic carbon were similar. An average value of 80.9% of TOC was present as DOC and 72.8% of DOC consisted of Refractory-DOC (RDOC). In addition, the change in the RDOC composition ratio according to temporal and spatial distribution was the smallest. There was no difference in the decomposition rate of organic carbon except for TOC by the site ($p \geq 0.108$, one-way ANOVA), and the decomposition rates of Labile-POC (LPOC) and LDOC were similar at 0.139 ± 0.102 and 0.137 ± 0.149 day⁻¹, respectively ($p = 0.110$, paired *t*-test). The coefficient of variation (CV) of the decomposition rate of DOC (average 8.1%), which had the smallest composition ratio of organic carbon, was 1.1, showing the largest temporal variation. The TOC, POC, and DOC decomposition rates showed a significant correlation with the ratio of the initial concentration to the concentration after 25 days of decomposition (OC_{25}/OC_0) ($r^2 = 0.89 \sim 0.94$, $p < 0.001$), and the decomposition rates of LPOC and LDOC were significantly correlated with the ratio of the initial concentration to the concentration after 5 days of decomposition (LOC_5/LOC_0) ($r^2 = 0.67 \sim 0.75$). This suggests that it is possible to estimate the decomposition rate through the concentration of each type of organic carbon.

Key words : Biological degradation, Decomposition rates, DOC, Organic carbon, RDOC

¹ Corresponding author, 이사 (Director) kimhosub1022@naver.com, <https://orcid.org/0000-0001-7512-8170>

^{2a} 전문연구원(Researcher), ksg8493@korea.kr, <https://orcid.org/0000-0001-6751-1516>

^{2b} 전문연구원(Researcher), osyoung@korea.kr, <https://orcid.org/0000-0001-5403-2807>

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

수체 내 유기물 지표항목으로 사용되고 있는 총 유기탄소(Total Organic carbon, TOC)는 입자크기와 생물학적 분해특성에 따라 생분해성입자유기탄소(Labile Particulate Organic Carbon, LPOC), 난분해성 입자유기탄소(Refractory POC, RPOC), 생분해성용존유기탄소(Labile Dissolved Organic Carbon, LDOC) 및 난분해성용존유기탄소(Refractory-DOC, RDOC)로 구분할 수 있다. 하천이나 호수에서 유기탄소 존재형태는 수체로 유입되는 유기물 기원과 수체의 수리학적 특성 등에 의존하며(Jung et al., 2009; Shin et al., 2013; SØndergaard and Middelboe, 1995; SØndergaard et al., 2000), 입자성 유기물의 침강 및 생분해성 유기물의 분해 등으로 난분해성 유기물 구성비가 높은 것으로 알려져 있다(Jung et al., 2009; Shin et al., 2013; SØndergaard and Middelboe, 1995; SØndergaard et al., 2000). 공공하수처리장 등 배출시설 방류수 내 유기탄소 또한 처리공정에서 입자성 물질 및 생분해성 유기물의 선택적 제거와 생분해성 유기물 분해과정에서 휴믹화 등으로 방류수 내 용존형태의 난분해성유기물 구성비가 높은 것으로 보고되고 있다(Kim et al., 2017; Lee et al., 2009; Ogawa et al., 2001; Park et al., 2009).

유기탄소 중 POC는 대부분 침강에 의해 수체에서 제거되기 때문에 생물학적 분해과정은 유기탄소 농도변화를 결정하는 주요요인으로 수질모델에서 유기탄소 농도변화와 관련된 중요한 반응계수로서 사용되고 있다. 생분해성 유기탄소의 분해속도는 유기탄소 측정에 기반한 생분해성 실험 등 분석과정에 많은 시간이 소요되기 때문에 실측이 어려운 경우 선행연구(Jang et al., 2008; Kim et al., 2017; NIER, 2008; Seo et al., 2010)나 상용화된 모델에 제시하고 있는 값을 사용한다(An et al., 2020). 2차원 모델인 CE-QUAL-W2에서 유기탄소 입력자료는 LPOC, RPOC, LDOC 및 RDOC로 구분하여 사용하고 있으며 LPOC 분해속도계수(k)는 0.08 day^{-1} , LDOC는 0.10 day^{-1} 을 초기 값으로 설정하고 있고 모델 보정시 적용 가능한 변동 범위를 제시하고 있다. Environmental Fluid Dynamics Code (EFDC)에서는 DOC, RPOC 및 LPOC로 구분하고 LPOC와 RPOC분해속도계수를 고정 값으로 각각 0.02 day^{-1} , 0.005 day^{-1} 을 사용하도록 하고 있다.

모델에서 제시하고 있는 유기탄소 분해속도계수 중에는

Glucose, 아미노산 등의 박테리아 흡수비율을 이용하여 측정된 용존 유기탄소 분해속도계수와(Vaccaro, 1969; Wright and Hobbie., 1966), 식물플랑크톤의 분해율이나 낙엽 등의 무게를 측정하여 산정된 입자성 유기탄소 분해속도 계수가 포함되어 있다(Triska and Sedell, 1976). 또한 유기탄소 분해속도는 분해 가능한 유기탄소량 뿐만 아니라 분해 미생물량, 무기 영양염 조건 등 수체의 환경특성에 따라 차이가 있을 수 있기 때문에(Carson et al., 2000; Carlson et al., 2002; George et al., 1960; Jang et al., 2008; Kim et al., 2017; NIER, 2008; Raymond and Bauer, 2000; Thingstad et al., 1997), 모델이나 문헌 값에서 제시하고 있는 분해속도 값의 변동범위에서 대상수체 특성에 부합하는 분해속도를 선택하는 것은 용이하지 않을 수 있다.

수질모델 과정에서 유기탄소 분해속도계수를 실측값이 아닌 문헌 값을 사용함에 있어 해당수체 특성을 고려하여 유기탄소 분해속도계수를 선택하거나 추정하는 것은 모델을 통해 재현되는 수질의 신뢰도 측면에서 매우 중요할 수 있다. 유기탄소 분해속도계수는 유기물 농도의 시간에 따른 변화량으로부터 산정하고 있으며($k = -\ln(C_t/C_0)/t$), 입자크기와 생물학적 분해특성에 따라 구분되는 유기탄소 존재형태별 농도는 해당수체의 유기탄소 분포특성을 나타내는 지표로 사용될 수 있을 뿐만 아니라 RDOC(C_t)/DOC(C_0) 등 존재형태별 초기 농도와 난분해성 유기탄소농도는 분해속도계수 산정에 필요한 시간에 따른 유기탄소 농도변화 비(C_t/C_0)로 활용될 수 있다.

이에 본 연구에서는 남강과 금호강을 대상으로 입자크기 및 생물학적 분해특성에 따라 유기탄소를 존재형태별로 구분하였고 분해실험을 통해 측정된 분해속도계수와와의 관계분석을 통해 분해속도계수 예측지표로서의 활용성을 검토하였다.

2. Materials and Methods

2.1 조사 시기 및 지점

본 연구는 남강 및 금호강 본류구간을 대상으로 2021년 12월부터 2022년 9월까지 총6회 수질에 대한 강우영향이 적은 시기에 조사하였다. 조사지점은 남강 및 금호강 유역 내 8개 총량단위유역 대표지점으로 물환경측정망이 운영되고 있는 지점을 대상으로 하였다(Fig. 1). 남강유역은 5개 총량단위유역으로 구분되며 남강A(N1)가 상류유역이고 남강C(N3)는



Fig. 1. A map showing the study sites.

남강댐 방류 지점이며 남강E(N5)는 낙동강 합류 전 측정망 지점(남강7)에 교량이 없어 약 4.5 km 상류에 위치한 일반측정망 지점(남강6)에서 조사하였다. 금호강 유역은 3개 단위 유역으로 구분되며 상류 유역인 금호A(G1) 유역에는 영천댐이 위치하고 있으며, 금호C(G3)는 낙동강 합류 전 지점이다.

2.2 유기탄소 존재형태별 농도 및 분해속도계수

입자크기에 따른 유기탄소 구분은 GF/F(0.7 μm)여과지를 이용하였고, 분해특성에 따른 유기탄소 농도는 생분해실험을 통해 구분하였다. DOC는 산세척 후 550℃에서 연소된 GF/F 여과지로 여과된 여과액의 유기탄소농도로 정량 하였으며 POC는 TOC와 DOC농도 차이로 정량하였다. 유기탄소 농도는 TOC Analyser (TOC-LCPH, Shimadzu Co., 검출한계 0.004 mg/L)를 이용하여 고온연소산화법 (ES04311.11c, 정량한계 0.3 mg/L)에 따라 Inorganic Carbon (IC)비율을 고려하여 가감법과 NPOC법으로 측정하였다(NIER, 2021).

유기탄소 분해실험과 관련된 선행연구에서 유기탄소농도는 20~30일 사이에 비교적 안정된 농도를 유지하며(Servais et al., 1995), 박테리아 생물량은 3~4일 최대 생물량을 보이고 8~13일 이후부터는 박테리아 생산량과 사망률이 동일한 상태를 유지하는 것으로 보고되고 있다(Servais et al., 1987). 이에 본 연구에서 생분해실험은 GF/F와 동일하게 전처리된 300 ml glass용기에 원수(250 ml)를 넣고 실리스토퍼(Sili stopper)로 닫은 후 20℃로 유지되는 배양기에서 암(dark)조건으로 25일 동안 진행하였다. RDOC와 RPOC농도는 25일째 측정된 DOC 및 POC농도와 25일 동안 분해된 난분해성물질을 포함하여 산정하였고(식 1~2) 25일 측정된 농도 (DOC₂₅, POC₂₅)와는 약 2.5%의 차이를 보였다. LPOC와 LDOC 농도는 각각 초기 POC, DOC농도와 RPOC, RDOC농도의 차이로 산정하였고, TOC농도에 대한 유기탄소 존재형태별 농도의 비는 유기탄소 구성비(%)로 표현하였다. 유기탄소 존재형태별 분해속도계수(k, day⁻¹)는 분해실험기간 동안 5일 간격으로 측정된 TOC, DOC, POC 농도의 시간에 따른 변화를 Sigma-plot의 비선형회귀분석을 통해 산정하였다(식 3~5).

$$DOC_{25} = RDOC \times e^{-k_{RDOC} \times t} \tag{식 1}$$

$$POC_{25} = RPOC \times e^{-k_{RPOC} \times t} \tag{식 2}$$

$$-\frac{dL}{dt} = kL \tag{식 3}$$

$$DOC_t = LDOC \times e^{-k_{LDOC} \times t} + RDOC \times e^{-k_{RDOC} \times t} \tag{식 4}$$

$$POC_t = LPOC \times e^{-k_{LPOC} \times t} + RPOC \times e^{-k_{RPOC} \times t} \tag{식 5}$$

여기서, L은 TOC, DOC 및 POC를 의미하며 DOC₂₅와 POC₂₅는 25일 이후 측정된 DOC 및 POC 농도이고 k_{RDOC}와 k_{RPOC}는 RDOC와 RPOC의 분해속도계수로 단 기간 내에 측정이 불가능하고 농도변화가 거의 없는 것으로 보고되고 있어 고정 값(0.001 day⁻¹)을 사용하였다(Fukushima et al., 1996; Servais et al., 1987).

2.3 통계분석

남강 및 금호강에서의 지점 간의 유기탄소 농도, 구성비 및 분해속도계수 비교는 one-way ANOVA(SPSS ver.14.0)를 이용해 분석하였고 유기탄소 존재형태별 분해속도계수 차이는 t-test(SPSS, ver. 14.0)를 통해 비교하였으며 통계적인 유의수준은 p>0.05인 경우 유의적인 차이가 없는 것으로 판단하였다. 유기탄소 존재형태별 구성비와 분해속도계수의 조사 지점 및 계절에 따른 변화는 평균값에 대한 표준편차의 비(Coefficient of Variation, CV)를 통해 비교하였다. 유기탄소 존재형태별 구성비와 분해속도계수와의 관계는 선형 및 비선형회귀분석을 이용하였으며(SPSS ver.14.0) 통계적 유의수준은 p≤0.05인 경우 유의성이 높은 것으로 판단하였고 결정계수(r²)가 높은 유기탄소 존재형태별 구성비와 분해속도계수와의 관계식을 제시하였다.

3. Results and Discussion

3.1 유기탄소 존재형태별 농도 및 구성비

조사기간 동안 남강 및 금호강 TOC평균 농도는 각각 2.7±1.2 mg/L, 5.0±1.2 mg/L로 차이가 있었으나 유기탄소 존재형태별 구성비는 유사하였다(Table 1 and 2). 남강에서의 TOC농도는 1.0~6.3 mg/L범위로 지점 간 큰 차이가 없었으나(p=0.264, one-way ANOVA), 금호강에서의 TOC농도는 3.4~7.2 mg/L범위로 남강과 비교해 높았고 금호B와 금호C 지점에서 가장 높은 농도를 보였다(Table 1, Fig. 2). 남강과 비교해 금호강(금호B와 금호C)에서 높은 TOC농도는 금호C 저수기 유량 기준(18,568 cms) 공공하수처리시설 등 환경기초시설 방류유량 기여율이 60.2%로 남강(21,798 cms, 9.3%)보다 크기 때문에 환경기초시설 방류수(TOC 평균, 5.6±3.1 mg/L)가 하천수질에 상당부분 영향을 야기했을 가능성이 있다(NIER, 2022).

Table 1. Distribution of organic carbon concentration in the Nam and Geumho rivers (mg/L)

River	Sites	Month	TOC	POC	DOC	RPOC	LPOC	RDOC	LDOC
Nam river	N1	2021.12	1.0	0.1	0.9	0.1	0.0	0.8	0.1
		2022.03	2.0	0.3	1.8	0.2	0.0	1.1	0.7
		2022.04	1.8	0.3	1.5	0.2	0.2	1.2	0.2
		2022.06	5.0	1.7	3.3	0.7	1.0	3.1	0.2
		2022.08	2.4	0.7	1.7	0.4	0.3	1.6	0.2
		2022.09	1.6	0.1	1.5	0.0	0.1	1.4	0.0

River	Sites	Month	TOC	POC	DOC	RPOC	LPOC	RDOC	LDOC	
	N2	2021.12	1.1	0.1	1.0	0.0	0.1	0.9	0.1	
		2022.03	2.1	0.4	1.7	0.1	0.2	1.1	0.6	
		2022.04	2.5	0.7	1.8	0.4	0.3	1.4	0.3	
		2022.06	6.3	2.5	3.9	1.0	1.4	3.5	0.3	
		2022.08	3.0	0.9	2.1	0.4	0.5	2.1	0.0	
		2022.09	1.9	0.2	1.7	0.1	0.1	1.7	0.0	
	N3	2021.12	1.7	0.2	1.6	0.1	0.1	1.6	0.0	
		2022.03	1.8	0.2	1.5	0.2	0.1	1.3	0.3	
		2022.04	1.8	0.3	1.5	0.2	0.1	1.5	0.1	
		2022.06	2.2	0.3	1.9	0.1	0.2	1.8	0.1	
		2022.08	3.3	0.7	2.6	0.3	0.4	2.5	0.1	
	N4	2022.09	3.7	0.7	3.0	0.4	0.3	2.9	0.2	
		2021.12	2.0	0.4	1.6	0.2	0.2	1.6	0.0	
		2022.03	2.2	0.2	2.0	0.1	0.1	1.7	0.3	
		2022.04	2.2	0.4	1.8	0.1	0.3	1.6	0.2	
		2022.06	3.2	0.3	2.9	0.2	0.1	2.6	0.3	
		2022.08	3.2	0.5	2.7	0.2	0.4	2.5	0.2	
	N5	2022.09	4.1	0.8	3.2	0.7	0.1	2.9	0.3	
		2021.12	1.9	0.2	1.6	0.2	0.1	1.6	0.0	
		2022.03	2.4	0.3	2.2	0.2	0.1	1.8	0.3	
		2022.04	2.2	0.5	1.7	0.1	0.4	1.7	0.0	
		2022.06	4.7	1.6	3.1	0.6	1.0	2.8	0.3	
		2022.08	3.6	0.8	2.8	0.3	0.5	2.4	0.4	
	Range			1.0~6.3	0.1~2.5	0.9~3.9	0.0~1.0	0.0~1.4	0.8~3.5	0.0~0.7
	Average			2.7±1.2	0.6±0.5	2.1±0.8	0.3±0.2	0.3±0.3	1.9±0.7	0.2±0.2
	Geumho river	G1	2021.12	3.4	0.3	3.1	0.3	0.1	2.7	0.4
2022.03			4.5	0.6	3.8	0.3	0.3	3.1	0.7	
2022.04			4.3	0.6	3.7	0.3	0.3	3.3	0.4	
2022.06			4.1	0.4	3.8	0.2	0.2	3.7	0.0	
2022.08			4.3	0.4	3.9	0.3	0.2	3.9	0.0	
2022.09			3.6	0.1	3.5	0.1	0.0	3.4	0.2	
G2		2021.12	3.6	0.4	3.2	0.2	0.2	3.0	0.2	
		2022.03	5.1	0.9	4.2	0.3	0.6	3.4	0.8	
		2022.04	6.4	2.2	4.2	1.1	1.1	3.7	0.5	
		2022.06	7.2	2.8	4.4	0.9	1.9	4.2	0.2	
		2022.08	4.5	0.3	4.2	0.3	0.1	4.0	0.1	
		2022.09	5.5	1.1	4.4	0.1	1.0	3.6	0.8	
G3		2021.12	3.9	0.4	3.5	0.2	0.2	3.2	0.3	
		2022.03	6.1	1.7	4.4	0.5	1.2	3.5	0.9	
		2022.04	5.9	1.7	4.2	0.9	0.8	3.9	0.3	
		2022.06	6.7	2.2	4.5	0.9	1.2	4.2	0.3	
		2022.08	6.8	3.2	3.6	1.9	1.3	3.4	0.2	
		2022.09	4.9	0.9	4.0	0.3	0.6	3.5	0.5	
Range			3.4~7.2	0.1~3.2	3.1~4.5	0.1~1.9	0.0~1.9	2.7~4.2	0.0~0.9	
Average			5.0±1.2	1.1±0.9	3.9±0.4	0.5±0.5	0.6±0.5	3.5±0.4	0.4±0.3	

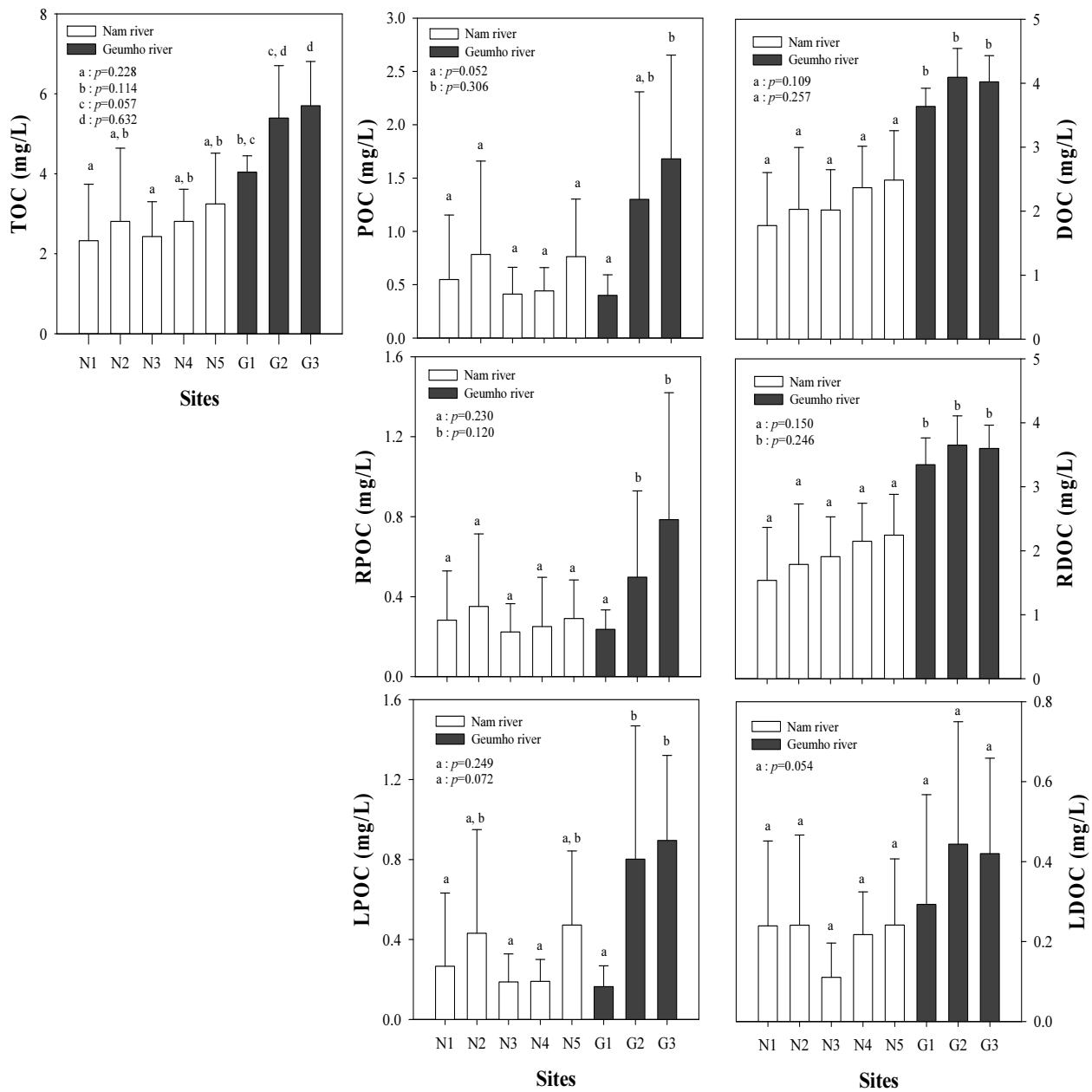


Fig. 2. Organic carbon concentrations in the Nam river and Geumho river. a, b, c and d indicate a significant difference.

Table 2. Organic carbon proportion in the Nam and Geumho rivers

River	POC/TOC	DOC/TOC	RPOC/TOC	LPOC/TOC	RDOC/TOC	LDOC/TOC
Nam river	18.8±8.5%	81.2±8.5%	9.3±4.4%	9.5±6.3%	72.9±10.4%	8.3±7.4%
Geumho river	19.7±12.5%	80.3±12.5%	9.0±6.5%	10.7±7.7%	72.6±13.2%	7.8±5.2%
Avg.	19.1±10.1%	80.9±10.1%	9.2±5.2%	9.9±6.8%	72.8±11.4%	8.1±6.6%

남강과 금호강에서 입자크기와 생물학적 분해특성에 따라 구분된 유기탄소 존재형태 중 DOC 및 RDOC 구성비가 가장 높았다. 남강에서 유기탄소 존재형태 중 DOC와 RDOC 평균 농도는 각각 2.1±0.8 mg/L, 1.9±0.7 mg/L로 총 유기탄소의 평균 81.2%가 DOC로 존재하였고 RDOC 구성비가 72.9%

로 용존 형태 난분해성물질 구성비가 가장 높았으나 DOC, LDOC 및 RDOC 농도 및 구성비는 조사지점간 큰 차이가 없었다($p=0.112\sim0.412$, one-way ANOVA). 금호강에서 DOC와 RDOC 평균 농도는 각각 3.9±0.4 mg/L, 3.5±0.4 mg/L로 남강과 비교해 상대적으로 높았으나($p<0.001$, unpaired *t*-test)

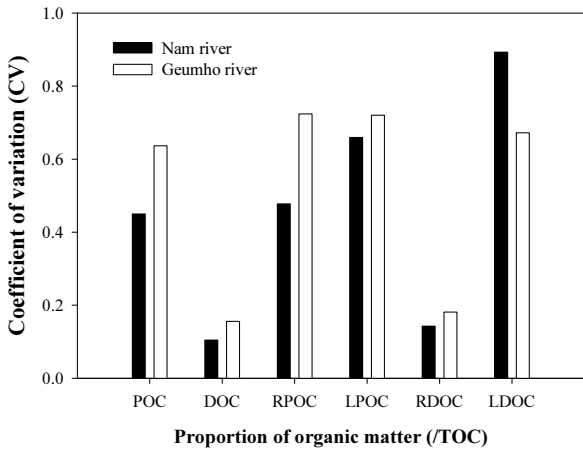


Fig. 3. Coefficient of variation (CV) of the organic carbon proportion in the Nam river and Geumho river.

DOC 및 RDOC 구성비는 각각 80.3%, 72.6%로 남강과 유사하였고, RDOC와 LDOC 구성비 및 LDOC 농도는 남강 및 금호강 모든 지점들에서 큰 차이가 없었다($p=0.054\sim 0.111$, one-way ANOVA)(Fig. 2).

남강 및 금호강에서 POC 구성비는 평균 $19.1\pm 10.1\%$ 였고, RPOC와 LPOC 구성비는 각각 $9.2\pm 5.2\%$ $9.9\pm 6.8\%$ 였으며 조사 지점간 큰 차이가 없었다. 남강 POC 농도는 평균 0.6 ± 0.5 mg/L로 지점 간 유사하였고($p=0.278$, one-way ANOVA) RPOC와 LPOC 농도도 각각 평균 0.3 ± 0.2 mg/L, 0.3 ± 0.3 mg/L로 유사하였으며, RPOC 및 LPOC 농도 및 구성비도 조사지점간 큰 차이가 없었다($p=0.169\sim 0.464$, one-way ANOVA). 금호강 POC 농도는 평균 1.1 ± 0.9 mg/L로 남강 비교해 높았으며 금호B와 금호C 지점에서 POC 농도가 본 연구 조사 지점들 중 가장 높았다($p<0.05$, one-way ANOVA). RPOC 및 LPOC 농도의 지점간 차이도 POC 농도와 유사하였으나 RPOC 및 LPOC 구성비는 남강 및 금호강 모든 지점들에서 유사하였다($p=0.050\sim 0.055$, one-way ANOVA)(Fig. 2).

남강과 금호강에서 유기탄소 존재형태별 조사 시기에 따른 구성비 변화는 DOC 및 RDOC 구성비 변화가 가장 적었고 (Fig. 3), DOC 및 RDOC를 제외한 유기탄소 존재형태별 구성비의 계절에 따른 변화는 큰 것으로 조사되었다. 남강에서는 유기탄소 존재형태 중 구성비가 적었던 LPOC와 LDOC 구성비 변동계수가 각각 0.66, 0.89로 POC나 RPOC와 비교해 계절에 따른 구성비 변화가 컸던 반면, 금호강에서 POC, RPOC, LPOC, LDOC 구성비 변동계수(CV)는 0.64~0.72 범위로 큰 차이가 없었다(Fig. 3). 이는 남강 및 금호강 모든 지점에서 유기탄소 존재형태 중 DOC와 RDOC를 제외한 유기탄소의 농도변화가 계절에 따라 크게 나타나고 있으며, 특히 남강에서의 LPOC와 LDOC 구성비의 큰 변화는 6월 N1, N2, N5 지점에서 LPOC 농도 증가와 같이 특정 시기 생분해성 유기물이 증가되고 있음을 시사한다.

3.2 유기탄소 존재형태별 분해속도 계수

남강 및 금호강 내 조사지점에서 유기탄소 존재형태별 분해속도계수는 TOC를 제외하고는 조사지점간 큰 차이가 없었고($p\geq 0.108$, one-way ANOVA), 유기탄소 존재형태 중 DOC 분해속도가 $0.001\sim 0.018$ day⁻¹ 범위로(평균 0.005 ± 0.004 day⁻¹) 가장 작았다(Table 3 and Fig. 4). POC 분해속도 계수는 평균 0.035 ± 0.022 day⁻¹로 DOC 분해속도계수와 비교해 높았는데, POC 중 LPOC가 48.9%였던 반면 DOC 중 LDOC는 평균 10%로 적었기 때문에 POC에 비해 DOC 분해속도계수가 작았던 것으로 판단된다. LPOC와 LDOC의 평균 분해속도계수는 각각 0.139 ± 0.102 day⁻¹, 0.137 ± 0.149 day⁻¹로 유사하였고($p=0.110$, paired *t*-test) LPOC 분해속도계수가 조사지점 중 가장 컸던 남강C와 금호C를 제외한 조사지점들에서는 LPOC와 LDOC 분해속도계수가 유사하였으며 ($p=0.108\sim 0.204$, one-way ANOVA), 유기탄소 존재형태별 분해속도계수의 계절적인 변화는 유기탄소 구성비가 평균 8.1%로 가장 작았던 LDOC 분해속도계수 변동계수가 1.1로 가장 큰 것으로 조사되었다(Fig. 5).

Table 3. Decomposition rate (day⁻¹) of organic carbon in the Nam and Geumho rivers

River	Sites	Month	k_{TOC}	k_{POC}	k_{DOC}	k_{LPOC}	k_{LDOC}
Nam river	N1	2021.12	0.007	0.003	0.008	-	0.076
		2022.03	0.019	0.009	0.018	0.143	0.147
		2022.04	0.008	0.018	0.006	0.040	0.393
		2022.06	0.012	0.043	0.004	0.252	0.251
		2022.08	0.010	0.026	0.004	0.063	0.332
		2022.09	0.005	0.060	0.002	0.093	0.025
	N2	2021.12	0.009	0.036	0.007	-	0.039
		2022.03	0.021	0.038	0.018	0.023	0.202
		2022.04	0.013	0.026	0.009	0.130	0.033
		2022.06	0.015	0.047	0.004	0.193	0.135
		2022.08	0.009	0.038	0.002	0.104	0.009
		2022.09	0.003	0.024	0.002	0.025	0.129

River	Sites	Month	k_{TOC}	k_{POC}	k_{DOC}	k_{LPOC}	k_{LDOC}	
	N3	2021.12	0.002	0.010	0.001	-	0.054	
		2022.03	0.008	0.015	0.007	0.215	0.168	
		2022.04	0.004	0.015	0.003	0.450	0.058	
		2022.06	0.006	0.047	0.003	0.354	0.055	
		2022.08	0.008	0.043	0.003	0.151	0.021	
		2022.09	0.006	0.019	0.003	0.211	0.058	
	N4	2021.12	0.007	0.034	0.003	0.122	-	
		2022.03	0.010	0.031	0.008	0.087	0.073	
		2022.04	0.011	0.061	0.007	0.235	0.013	
		2022.06	0.006	0.013	0.006	0.077	0.081	
		2022.08	0.009	0.069	0.003	0.097	0.567	
		2022.09	0.006	0.006	0.005	0.029	0.085	
	N5	2021.12	0.003	0.017	0.001	0.062	-	
		2022.03	0.008	0.017	0.007	0.086	0.306	
		2022.04	0.010	0.093	0.001	0.120	0.153	
		2022.06	0.015	0.049	0.005	0.067	0.022	
		2022.08	0.013	0.063	0.005	0.095	0.666	
		2022.09	0.012	0.044	0.006	0.285	0.024	
	Range			0.002 ~ 0.021	0.003 ~ 0.093	0.001 ~ 0.018	0.023 ~ 0.450	0.009 ~ 0.666
	Average			0.009±0.004	0.034±0.021	0.005±0.004	0.141±0.104	0.149±0.167
	Geumho river	G1	2021.12	0.006	0.010	0.006	-	0.102
2022.03			0.011	0.029	0.009	0.077	0.427	
2022.04			0.005	0.025	0.005	0.089	0.349	
2022.06			0.003	0.024	0.002	0.034	0.021	
2022.08			0.003	0.041	0.001	0.229	0.046	
2022.09			0.003	0.013	0.003	-	0.060	
G2		2021.12	0.005	0.025	0.004	0.050	0.081	
		2022.03	0.014	0.039	0.010	0.066	0.125	
		2022.04	0.012	0.027	0.005	0.049	0.041	
		2022.06	0.015	0.053	0.004	0.144	0.110	
		2022.08	0.003	0.017	0.002	0.099	0.074	
		2022.09	0.016	0.109	0.008	0.238	0.322	
G3		2021.12	0.006	0.026	0.005	0.077	0.075	
		2022.03	0.016	0.050	0.010	0.147	0.067	
		2022.04	0.009	0.030	0.004	0.103	0.036	
		2022.06	0.012	0.044	0.004	0.274	0.089	
		2022.08	0.010	0.021	0.004	0.079	0.022	
		2022.09	0.011	0.071	0.007	0.406	0.100	
Range			0.003 ~ 0.016	0.010 ~ 0.109	0.001 ~ 0.010	0.034 ~ 0.406	0.021 ~ 0.427	
Average			0.009±0.005	0.036±0.024	0.005±0.003	0.135±0.102	0.119±0.119	

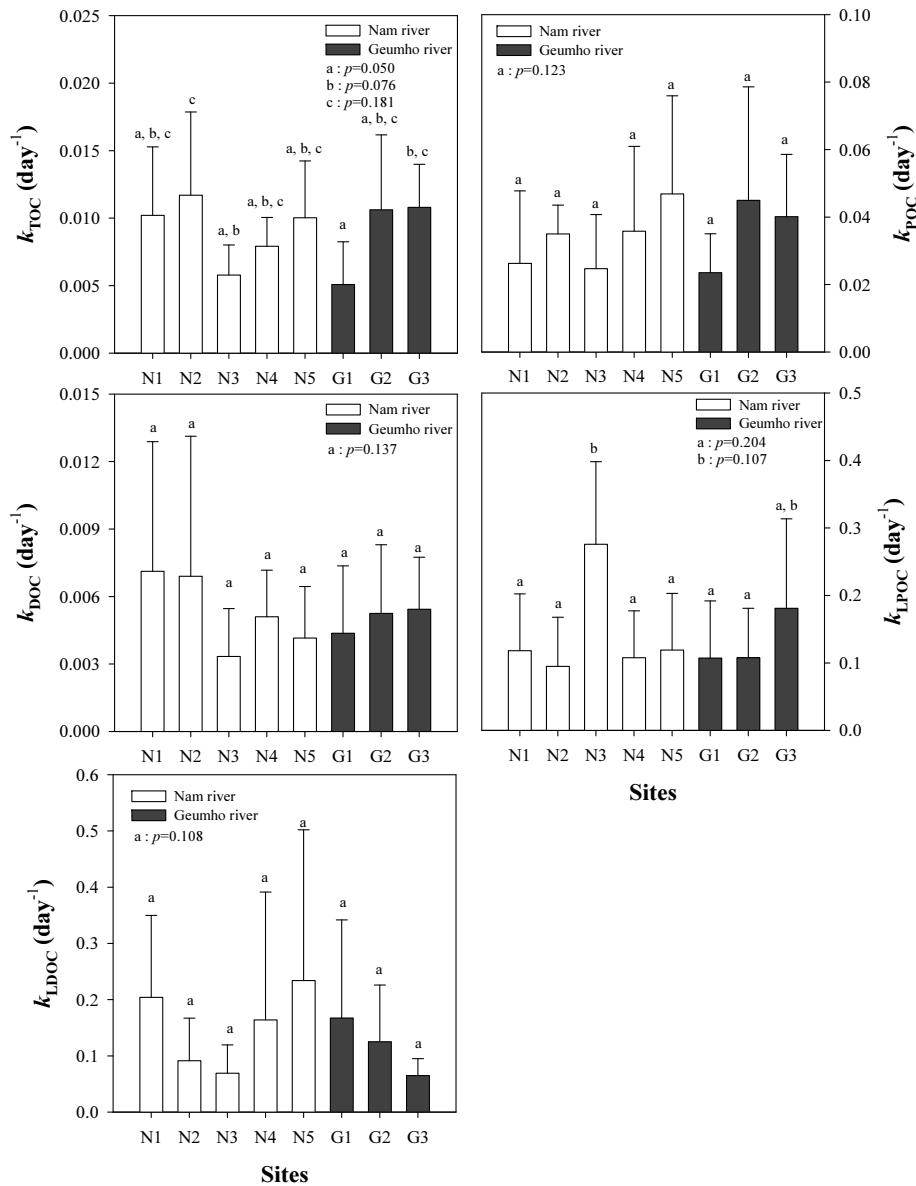


Fig. 4. The decomposition rate of organic carbon in the Nam river and Geumho river. a, b indicates a significant difference.

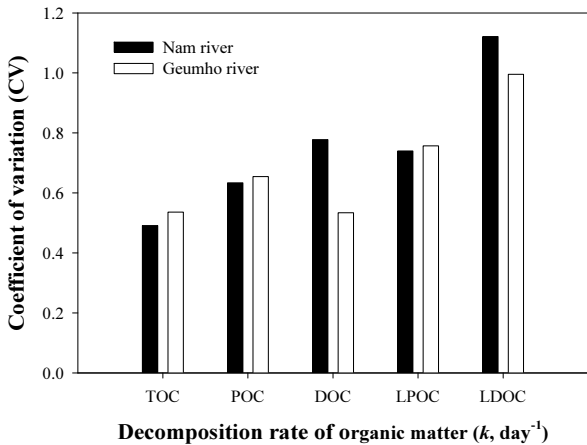


Fig. 5. Coefficient of variation (CV) of the decomposition rate of organic carbon in the Nam river and Geumho river.

본 연구에서 유기탄소 존재형태별 시간에 따른 농도 변화로 산정된 분해속도 계수는 존재형태별 초기농도에 대한 일정시간 후 잔존하는 농도 비(C_t/C_0)와 유의적인 상관성을 보였다. TOC, POC 및 DOC 분해속도계수는 초기 농도에 대한 25일 측정 농도(OC_{25}/OC_0)비와 유의적인 상관성을 보였고 결정계수가 약 90%이상의 높은 설명력을 보였다(Table 4 and Fig. 6). LPOC와 LDOC 분해속도계수와 농도비와의 관계는 생분해성 유기탄소가 25일 분해실험기간 동안 모두 분해가 되는 것으로 간주하였기 때문에 초기 LPOC 및 LDOC 농도(LOC_0)에 대한 5일 동안 분해되고 남은 유기탄소 농도(LOC_5)비와의 상관관계를 분석하였고, LOC_5 는 5일째 측정된 DOC 및 POC농도와 25일에 측정된 농도 차이로 산정하였다. LPOC 및 LDOC 분해속도계수는 LOC_5/LOC_0 비와 유의적인 상관성을 보였으나 결정계수(r^2)는 0.67~0.75로 TOC,

Table 4. Regression equations to estimate the decomposition rate of organic carbon

Parameters	Regression equations	
K_{TOC}	$= -0.4643 \times \exp(-5.0366 \times TOC_{25}/TOC_0)$ ($r^2=0.94, p<0.001$) or $= -0.0513 \times TOC_{25}/TOC_0 + 0.0501$ ($r^2=0.96, p<0.001$)	$TOC_{25} = DOC_{25} + POC_{25}$
K_{DOC}	$= -0.5777 \times \exp(-5.4594 \times DOC_{25}/DOC_0)$ ($r^2=0.91, p<0.001$) or $= -0.0466 \times DOC_{25}/DOC_0 + 0.0461$ ($r^2=0.97, p<0.001$)	$DOC_{25} = RDOC \times e^{-kt} (k=0.001)$
K_{POC}	$= 0.1473 \times \exp(-3.2318 \times POC_{25}/POC_0)$ ($r^2=0.89, p<0.001$)	$POC_{25} = RPOC \times e^{-kt} (k=0.001)$
K_{LPOC}	$= 0.4880 \times \exp(-2.6907 \times LPOC_5/LPOC_0)$ ($r^2=0.75, p<0.001$)	$LPOC_5 = POC_5 - POC_{25}$
K_{LDOC}	$= 1.0084 \times \exp(-3.5985 \times LDOC_5/LDOC_0)$ ($r^2=0.67, p<0.001$)	$LDOC_5 = DOC_5 - DOC_{25}$

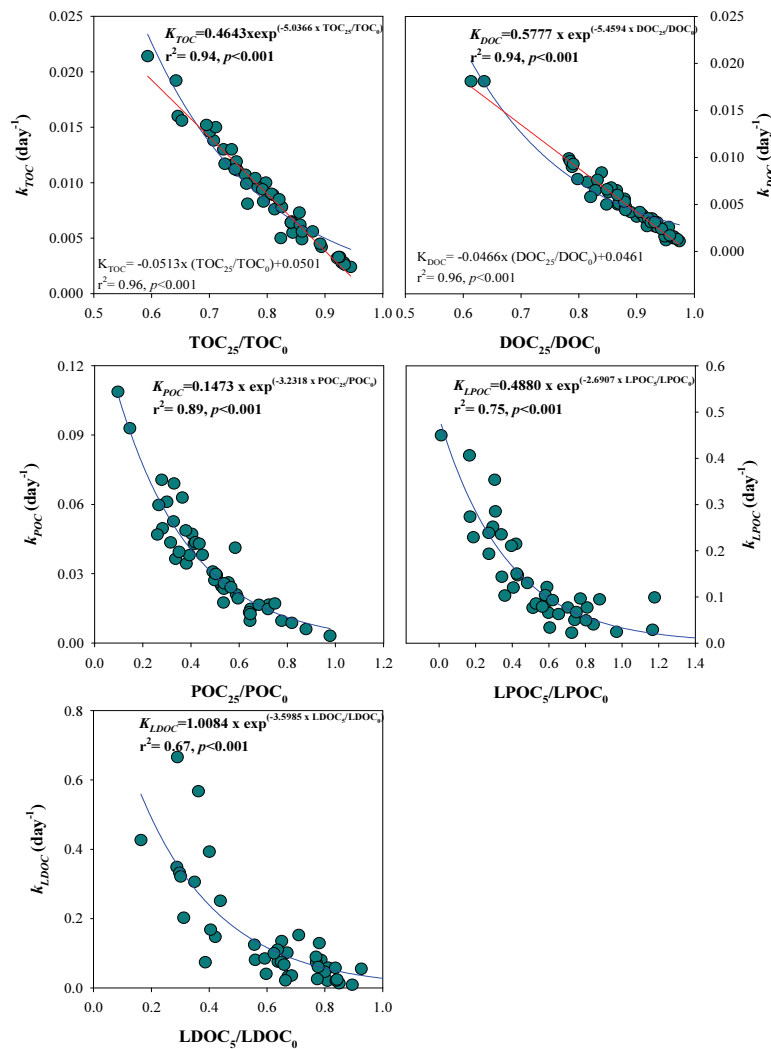


Fig. 6. The correlation between OC_{25}/OC_0 (LOC_5/LOC_0) and decomposition rate.

POC 및 DOC에서의 결정계수와 비교해 낮았다(Table 4 and Fig. 6). 이는 LPOC와 LDOC 농도가 각각 0.0~1.9 mg/L(평균 0.4 mg/L), 0.0~0.9 mg/L(평균 0.3 mg/L)로 낮았기 때문에 분석과정에서의 기기적인 오차 등이 시간에 따른 존재형

태별 농도 변화 뿐 만 아니라 분해속도계수 산정과정에 상당 부분 영향을 야기했을 가능성이 있다. 또한 TOC, POC 및 DOC와 달리 5일 간의 농도변화만을 고려함에 따라 조사지점 및 시기에 따라 수체 내 유기물 분해와 관련된 미생물량

및 미생물의 생산성과 DOC 이용율에 영향을 야기할 수 있는 무기 영양염 조건이나(Carson et al., 2000; Carlson et al., 2002; Cotner et al. 1997; Cottrell and Kirchman, 2000; George et al., 1960; Pomeroy et al. 1995; Raymond and Bauer, 2000; Thingstad et al., 1997; Zweifel, 1999; Zweifel et al. 1993) 입자성 물질과 용존성 물질이 혼합된 조건하에서 진행된 분해실험 과정에서 생분해성물질의 휴믹화에 따른 용존성 난분해성 물질의 증가(Namour and Mouller, 1998; Ogawa et al., 2001; Park et al., 2009)등도 생분해성 유기탄소 농도비(LOC_s/LOC₀) 및 분해속도에 영향을 야기했을 수 있다.

유기탄소 분해속도계수 선택과정에서 해당 수체 내 유기물 분포 특성 뿐 만 아니라 생화학적 조건 등을 고려할 필요가 있으나 본 연구에서 제시된 유기탄소 존재형태별 분해속도계수와 존재형태별 난분해성물질의 구성비와의 유의적인 상관성은 CE-QUAL-W2나 EFDC 등 수질모델에서 입력 자료로 요구하는 입자크기 및 생물학적 분해특성에 따라(LPOC, RPOC, LDOC, RDOC) 구분된 유기탄소 존재형태별 농도와 5일 후 측정된 DOC 및 POC 농도 등이 유기탄소 존재형태별 분해속도계수 추정에 활용될 수 있음을 시사한다. 그러나 본 연구는 시·공간적으로 한정된 곳에서 수행된 결과이므로 유기물 분포특성 뿐 만 아니라 유기탄소 분해와 관련된 생물학적, 화학적 요인 등이 다양한 환경을 대상으로 적용성 여부를 검토할 필요가 있다. 또한 국내 공공수역 및 배출원에서는 TOC만을 측정하고 있으므로 유기탄소 존재형태별 농도를 실측을 통해 확보가 어려운 경우, 수질 항목 간 관계식을 이용해 추정하는 등(Edzwald, 1993; Lee et al., 2009; Lee et al., 2011; Lee et al., 2010; Seoung and Park, 2012) 유기탄소 존재형태별 농도 추정방법과 관련된 연구도 진행될 필요가 있다.

4. Conclusion

본 연구에서는 남강과 금호강 본류 내 8지점을 대상으로 수체 내 입자크기 및 생물학적 분해특성에 따라 구분되는 유기탄소 존재형태별 분포특성과 분해속도계수의 관계를 조사하였다. 남강 및 금호강에서 남강 및 금호강 TOC 평균 농도는 각각 2.7±1.2 mg/L, 5.0±1.2 mg/L로 차이가 있었으나 유기탄소 존재형태별 구성비는 유사하였다. TOC의 평균 80.9%가 DOC로 존재하였고 RDOC가 72.8%로 가장 높았으며 조사 지점 및 시기에 따른 구성비 변화가 가장 적었다. 유기탄소 존재형태별 분해속도계수는 TOC를 제외하고는 지점 간 큰 차이가 없었다($p \geq 0.108$, one-way ANOVA). LPOC와 LDOC의 평균 분해속도계수는 각각 0.139±0.102, 0.137±0.149 day⁻¹로 유사하였으나($p=0.110$, paired *t*-test) 유기탄소 구성비가 평균 8.1%로 가장 작았던 LDOC 분해속도계수 변동계수(Coefficient of Variation, CV)가 1.1로 조사 시기에 따라 변화가 가장 큰 것으로 조사되었다. TOC, POC 및 DOC 분해속도계수는 초기 농도에 대한 분해실험 25일째 측정된 농도 비(OC₂₅/OC₀)와 유의적인 상관성을 보였으며($r^2=0.89 \sim 0.94$, $p < 0.001$) LPOC와 LDOC 분해속도계수는 LPOC와 LDOC 초기농도에 대한

5일 분해 후 농도비(LOC_s/LOC₀)와 유의적인 상관성을 보였다($r^2=0.67 \sim 0.75$). 본 연구에서 분해속도계수와 유기탄소 존재형태별 농도비(C_i/C₀)와의 유의적인 상관성은 비록 유기탄소 분해속도 계수와 관련된 수체 생물학적, 화학적인 특성 등을 고려하지 못하더라도 유기탄소 존재형태별 농도를 이용한 분해속도계수 추정이 가능할 수 있음을 시사한다.

Acknowledgement

본 논문은 환경부의 재원으로 국립환경과학원의 지원을 받아 수행하였습니다(11-1480523-004829-01).

References

- An, I., Park, H., Chung, S., Ryu, I., Choi, J., and Kim, J. (2020). Analysis of organic carbon cycle and mass balance in Daecheong reservoir using three-dimensional hydrodynamics and water quality model, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 36(4), 284-299. [Korean Literature]
- Carlson, A. A., Hansell, D. A., Peltzer, E. T., and Smith Jr, W. O. (2000). Stocks and dynamics of dissolved and particulate organic matter in the Southern Ross Sea, *Antarctica, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 47, 3201-3225.
- Carlson, C. A., Giovannoni, S. J., Hansell, D. A., Goldberg, S. J., Parsons, R., Otero, M. P., Vergin, K., and Wheeler, B. R. (2002). Effect of nutrient amendments on bacterioplankton production, community structure, and DOC utilization in the Northwestern Sargasso Sea, *Aquatic Microbial Ecology*, 30, 19-36.
- Cotner, J. B., Ammerman, J. W., Peele, E. R., and Bentzen, E. (1997). Phosphorus-limited bacterioplankton growth in the Sargasso Sea, *Aquatic Microbial Ecology*, 13, 141-149.
- Cottrell, M. T. and Kirchman, D. L. (2000). Natural assemblages of marine proteobacteria and members of the cytophaga-flavobacter cluster consuming low and high molecular weight dissolved organic matter, *Applied and Environmental Microbiology*, 66(4), 1692-1697.
- Edzwald, J. K. (1993). Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants, *Water Science and Technology*, 27(11), 21-35.
- Fukushima, T., Park, J. C., Imai, A., and Matsushige, K. (1996). Dissolved organic carbon in a Eutrophic lake; Dynamics, biodegradability and origin, *Aquatic Sciences*, 58(2), 139-157.
- George J. S., Maurice, L. R., and Russell, H. S. (1960). A reappraisal of deoxygenation rates of raw sewage, effluents, and receiving waters, *Journal Water Pollution Control Federation*, 32(11), 1212-1231.
- Jang, C. W., Kim, J. K., Kim, D. H., Kim, B., and Park, J. H. (2008). The distribution of organic carbon and its decomposition rate in the Kum river, Korea, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 24(2), 174-179. [Korean Literature]

- Jung, K. Y., Park, M. H., Hur, J., Lee, S., 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]
- Kim, H. S., Kim, S. Y., Park, J., and Han, M. (2017). The fractionation characteristics of organic matter in pollution sources and river, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 33(5), 580-586. [Korean Literature]
- Lee, B. M., Park, M. H., Lee, T. H., Hur, J., and Yang, H. (2009). Prediction of the concentrations and distributions of refractory organic matters in wastewater using spectroscopic characteristics, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 25(4), 560-567. [Korean Literature]
- Lee, B., Lee, T. H., and Hur, J. (2011). Development of estimation indices for refractory organic matter in the Han-river basin using organic matter parameters and spectroscopic characteristics, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 27(5), 625-633. [Korean Literature]
- Lee, T. H., Lee, B., Hur, J., Jung, M. M., and Kang, T. G. (2010). Conversion of COD_{Mn} and refractory organic matter concentrations for treated sewage using regression equations, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 26(6), 969-975. [Korean Literature]
- Namour, P. and Mouller, M. C. (1998). Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: A physical-chemical method for measurement of the refractory part of effluents, *Water Research*, 32(7), 2224-2231.
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2008). *Application of parameters and coefficients of river water quality model for TMDL plan in Korea*, NIER NO. 2008-29-979, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2021). *The method of water quality pollution process test*, No. 2021-93, Notification of the National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- National Institute of Environmental Research (NIER). (2022). *A study for TOC-customized TMDL plan*, NIER NO. SP2022-023, National Institute of Environmental Research. [Korean Literature]
- Ogawa, H., Amagai, Y., Koike, L., Kaiser, K., and Benner, R. (2001). Production of refractory dissolved organic matter by bacteria, *Science*, 292(5518), 917-920.
- 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]
- Pomeroy, L. R., Sheldon, J. E., Sheldon, W. M., and Peters, F. (1995). Limits to growth and respiration of bacterioplankton in the Gulf of Mexico, *Marine Ecology Progress Series*, 117, 259-268.
- Raymond, P. A. and Bauer, J. E. (2000). Bacterial consumption of DOC during transport through a temperate estuary, *Aquatic Microbial Ecology*, 22, 1-12.
- Seo, H., Kang, Y., Min, K., Lee, K., Seo, G., Kim, S., Paik, K., and Kim, S. (2010). Characteristics of distribution and decomposition of organic matters in stream water and sewage effluent, *Analytical Science and Technology*, 23(1), 36-44. [Korean Literature]
- Seoung, J. and Park, J. (2012). Effects of sewage effluent on organic matters of Nakdong river: Comparison of daily loading, *Korean Journal of Limnology*, 45(2), 210-217. [Korean Literature]
- Servais, P., Barillier, A., and Garnier, J. (1995). Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters, *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology*, 31(1), 75-80.
- Servais, P., Billen, G., and Hascoet, M. C. (1987). Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters, *Water Research*, 21(4), 445-450.
- Shin, J. W., Lee, B. M., Hur, J., and Park, J. H. (2013). Changes in the concentrations and the characteristics of organic carbon after entrance in to dam reservoirs, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 29(1), 81-87. [Korean Literature]
- SØndergaard, M. and Middelboe, M. (1995). A cross-system analysis of labile dissolved organic carbon, *Marine Ecology Progress Series*, 118, 283-294.
- SØndergaard, M., Borch, N. H., and Riemann, B. (2000). Dynamics of biodegradable DOC produced by freshwater plankton communities, *Aquatic Microbial Ecology*, 23, 73-83.
- Thingstad, T. F., Hagström Å. F. K., and Rassoulzadegan F. (1997). Accumulation of degradable DOC in surface waters: Is it caused by a malfunctioning microbial loop?, *Limnology and Oceanography*, 42(2), 398-404.
- Triska, F. J. and Sedell, J. R. (1976). Decomposition of four species of leaf litter in response to nitrate manipulation, *Ecology*, 57, 783-792.
- Vaccaro, R. F. (1969). The response of natural microbial populations in seawater to organic enrichment, *Limnology and Oceanography*, 14(5), 726-735.
- Wright, R. T. and Hobbie, J. E. (1966). Use of glucose and acetate by bacteria and algae in aquatic ecosystems, *Ecology*, 47(3), 447-464.
- Zweifel, U. L. (1999). Factors controlling accumulation of labile dissolved organic carbon in the Gulf of Riga, *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48, 357-370.
- Zweifel, U. L., Norrman, B., and Hagström, Å. (1993). Consumption of dissolved organic carbon by marine bacteria and demand for inorganic nutrients, *Marine Ecology Progress Series*, 101, 23-32.