

생성 기원에 따른 용존 자연유기물질 분자량별 형광특성 비교

허진[†] · 박민혜

세종대학교 지구환경과학과

Fluorescence Properties of Size Fractions of Dissolved Organic Matter Originated From Different Sources

Jin Hur[†] · Min-Hye Park

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

(Received 10 April 2007, Accepted 26 June 2007)

Abstract

Fluorescence properties and carbohydrate content were investigated using ultrafiltrated size fractions of dissolved organic matters (DOM) originated from different sources. The materials included a treated sewage, an algal organic matter, and a soil leachate, all of which are major constituents of dissolved organic matter in a typical urban river. Four different size fractions were separated from the three sources of each DOM. The size distribution demonstrated that a higher molecular weight fraction was more present in soil leachate compared to two other source DOMs. A higher content of carbohydrates was observed in the following order - algal DOM > treated sewage > soil leachate. A wide range of specific UV absorbance was observed from size fractions of a single source DOM, indicating that aromatic carbon structures are heterogeneously distributed within one source of DOM. The structural heterogeneity was the most pronounced for the soil leachate. The fluorescence index (F_{450}/F_{500}) of the treated sewage was similar to that (2.0) typically obtained from autochthonous DOM, suggesting that the treated sewage exhibited autochthonous organic matter-like properties. No protein-like fluorescence intensities were observed for all of the soil leachate size fractions whereas they were observed with two other source DOMs. Based upon the fluorescence peak ratios from fluorescence excitation-emission matrix (EEM), two discrimination indices could be suggested to distinguish three different source DOMs. It is expected that the suggested discrimination indices will be useful to predict the sources of DOM in a typical urban river affected by treated sewage.

keywords : Dissolved organic matter, Fluorescence properties, Molecular weight distribution, Source discrimination, Urban river

1. 서론

자연유기물질은 수 환경에서 탄소운반자 역할을 하고 조류와 미생물에 영양분을 공급하며 오염물질과 결합함으로써 그 오염물질의 거동(transport) 및 생물이용도(bioavailability)에 영향을 미친다. 자연유기물질 중 난분해성 물질로 구분되는 휴믹산과 펠빅산 물질 등은 염소소독 부산물의 전구체 역할을 하기 때문에 상수처리 시 제거되어야 할 대상물질이다. 또한 자연유기물질은 하천과 저수지의 총 유기탄소 농도의 대부분을 결정함으로써 향후 오염총량 관리에서 총 유기탄소 농도가 그 대상항목으로 포함될 경우 시공간적으로 변화하는 자연유기물질 성분 모니터링은 수질관리에 중요한 사안이 될 것으로 예상된다(허 등, 2006). 예를 들어 하천 및 저수지 시료가 동일한 총 유기탄소 농도를 보일지라도 시료 내 생분해성 및 난분해성 유기 성분의

변화는 시공간적으로 많은 차이를 보일 수 있다(Sun et al., 1997). 조류와 미생물로부터 기인하는 자체생성(autochthonous) 유기물인 경우 대부분 탄수화물, 단백질, 아미노산 등의 생분해성 유기성분으로 구성되는 반면 토양침출수와 같은 외부생성(allochthonous) 유기물은 난분해성 유기물을 많이 포함하고 있을 것이라 추정할 수 있다(Sun et al., 1997). 따라서 총 유기탄소 농도 뿐 아니라 시공간적으로 많은 변화를 보이는 유기탄소 내 성분 분석은 보다 체계적인 수질관리 뿐 아니라 예측 가능한 수질정보 획득 측면에서 중요한 사안이라 하겠다.

일반적으로 화학적 분석을 통한 비균질적인(heterogeneous) 자연유기물질 시료분석은 그 시간적·기술적 제한 때문에 광범위한 모니터링이 어렵다. 이러한 한계를 극복하는 측면에서 최근 자연유기물질을 간단하게 분석하여 유기물질 성분에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있는 형광측정법이 관심을 모으고 있다. 이미 허 등(2006)이 국내에 처음으로 수질관리에 응용 가능한 자연유기물질 형광분석법을 소개한 바 있다. 허 등(2006)에 따르면 수질관리에 응용 가능한 형광

[†] To whom correspondence should be addressed.
jinhur@sejong.ac.kr

분석에는 크게 3 가지가 있다. 즉, 여기파장 370 nm에서의 방출스펙트럼을 통해 내부생성 및 외부생성 유기물의 구분이 가능하며 synchronous 스펙트럼과 형광 excitation-emission matrix(EEM) 분석결과로 자연유기물질 내 단백질/아미노산계, 펠릭산계, 수질성 휴믹산계 및 육질성 휴믹산계 등의 형광특성을 구분할 수 있다.

그러나 형광측정 결과를 수질관리에 직접 적용하기에 앞서 저수지와 하천의 유기탄소를 구성하는 생성물질에 대한 형광특성을 조사할 필요가 있다. 이것은 실지 시료 내 존재하는 유기탄소 성분이 각지 다른 생성기원지에서 온 자연유기물질의 혼합체이라고 볼 수 있기 때문이다. 특히 도시 하천 내의 용존 자연유기물질은 지하수, 토양 침출수, 낙엽쇄설물 침출수, 조류 기원 유기물, 퇴적물, 하수처리장 방류수 등 다양한 생성기원을 가진 유기물질의 혼합체 및 그 변형체라고 말할 수 있다. 이렇게 다양한 생성기원을 가진 유기물질은 하천 내 유입된 후 하류로 가면서 부유물질에의 흡착, 미생물 활동, 광분해 등의 시간적 변형을 거치게 된다(Sun et al., 1997; Brooks et al., 2007). 본 연구에서는 도시 하천 내 유기탄소를 공급하는 다양한 생성기원 유기물질을 대상으로 한외여과를 통해 분자량별로 여러 부분으로 나누고 이들의 형광특성을 조사하여 비교분석하고자 한다. 본 연구에 포함된 대상물질은 하수처리장 방류수, 조류기원 유기물과 토양 침출수로서 이들은 도시 하천 수질에 가장 큰 영향을 미치는 동시에 하천 자연유기물질의 주요 공급원이 될 수 있다. 도시 하천에서 방류수 및 조류기원 유기물은 생분해성 유기물, 토양 침출수는 난분해성 유기물의 주요 공급원이 될 것으로 예상된다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

실험을 위한 시료는 서울의 J하천에 위치한 하수처리장 방류수, 하천 바닥 자갈의 부착조류 및 동일 하천 주변 토양을 대상으로 하였다. 시료 채취는 2007년 2월 26일에 실시하였다. 조사된 방류수는 일반적인 활성슬러지 공법에 의해 포기 반응조로부터 흘러나오는 시료를 사용하였다. 토양 시료의 경우 하천 주변 4개 지역의 시료 약 100 g을 채취한 후 서로 혼합시켜 시료의 균일성과 대표성을 높였으며 나뭇가지와 자갈 등을 제거한 후 상온에서 충분히 건조하였다. 건조한 토양시료는 pestle과 mortar로 간 다음 2 mm 체를 사용하여 모래입자 이상의 토양입자를 제거하였다. 토양 침출수를 얻기 위해 3차 증류수와 토양의 비율을 10:1로 하여 플라스틱 병에 담고 손으로 여러 번 강하게 흔든 후 24시간 지난 후 얻어진 상등액을 사용하였다. 유의해야 할 점은 본 연구의 목적이 도시 하천 내 유기물 기원 추적에 있으므로 특정 도시 하천인 J하천 주변의 토양에 대해서만 시료 채취를 실시하였으며 이 토양은 모든 토양을 대표하지 않을 수 있다는 것이다. 조류기원 유기물은 하천 바닥 자갈 표면에 붙은 부착조류를 채취하여 3차 증류수와 혼합하고 pestle과 mortar로 간 후 얻어진 상등액을 사용하

였다(Her et al., 2004). 이렇게 얻어진 방류수, 조류기원 유기물, 토양 침출수의 초기 유기탄소 농도는 각각 7.4, 97.2, 5.8 mg/L였다. 고농도의 조류기원 유기물 용액은 한외여과 전 3차 증류수로 10배 희석하여 사용하였다.

앞에서 얻어진 세 가지 시료에 대해 450°C에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 여과시켜 입자성 물질을 제거한 후 한외여과를 실시하였다. 분자량별 분획은 막 필터가 장착된 250 mL 용량의 한외여과장치(ultrafiltration cell, Amicon model 8010)를 사용하였다. 준비된 시료용액은 한외여과 막이 장착된 한외여과 cell에 넣고 질소가스를 사용하여 1.5 mL/min의 일정속도로 여과되도록 압력을 조절하였다. 사용된 한외여과 막의 분획분자량(molecular weight cutoff, MWCO)은 1K Da, 10K Da, 100K Da으로서 최종 시료가 각 시료에 대해 <1K, 1~10K, 10~100K, >100K Da의 네 가지 종류의 분자량 부분으로 분획되도록 하였다. 유기탄소 질량 기준으로 한외여과는 100.8±2.8%의 좋은 recovery를 보였다.

2.2. 형광 및 탄수화물 분석방법

시료의 용존 자연유기물질 농도와 형광측정에는 각각 총 유기탄소 분석기(TOC Analyzer, Shimadzu V)와 형광분광계(Luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS50B)를 사용하였다. 형광분광계에서 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿(slot)을 각각 10 nm와 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등 주변 환경에 따라 측정일별로 변동이 있을 수 있으므로 이러한 기기 조건에 따른 영향을 배제하기 위하여 3차 증류수의 라만(Raman) 스펙트럼 중 500 nm 여기파장과 500 nm 방출파장에 해당하는 형광세기를 매 번 측정하여 샘플의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로써 모든 샘플에 대해 표준화(standardized)된 형광세기를 사용하였다(Baker, 2001). 또한 시료 내 유기물질에서 나오는 고유형광을 얻기 위해 3차 증류수 형광측정을 별도로 실시하여 실지 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다. 형광지표를 결정하기 위해 여기파장을 370 nm로 고정시킨 후 400 nm에서 600 nm까지 방출스펙트럼을 측정하였고 synchronous 형광 스펙트럼 분석을 위해 방출파장과 여기파장 차이를 30 nm로 고정하여 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 방출파장과 여기파장의 차이를 30 nm로 고정시킨 이유는 선행 실험을 통해 가장 많은 형광정보를 얻을 수 있으며 이미 같은 조건에서 실험한 이전 연구결과와 비교하기 위해서이다. 3차원 형광 EEM에 대해서는 280~550 nm 방출파장 범위의 스펙트럼을 측정하였고 이 때 여기파장은 250 nm에서 5 nm 간격으로 증가시키면서 500 nm까지 측정하였다. 형광 스펙트럼은 0.5 nm의 간격으로 자동 측정되었다. 한편 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차원 랠리 산란(Raleigh scattering) 효과로 용존 자연유기물질 형광특성 분석에 지장이 있을 수 있으므로 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 일반적으로 용존 자연유기물질의 농도가 높으면 자체에서 흡수되는 빛 때문

에 이에 대한 보정(inner-filter correction)이 필요하나 본 실험에서는 한외 여과된 시료의 용존 유기탄소 농도가 3 mg/L 이상일 경우 시료를 약 3 mg/L가 되도록 희석하여 사용하여 농도에 의한 형광특성 영향을 최소화하였다. UV-VIS 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer, Cary 300, Varian)는 고유흡광도(Specific UV absorbance: SUVA)를 얻기 위해 사용하였다. 분광 측정 전에 모든 시료를 1N HCl 용액으로 pH를 약 3.0으로 조절하였다. pH를 조절하는 이유는 pH가 높을 때 수중에 존재할 수 있는 양이온이 용존 자연유기물질의 산성 작용기에 결합하여 고유 형광스펙트럼을 간섭할 수 있기 때문이다(Westerhoff et al., 2001). 한 샘플에 대해 반복 측정한 결과 흡광도와 형광세기 모두 1% 미만의 측정오차를 보여 주었다. 탄수화물을 분석하기 위해 단당류 및 다당류 물질을 2,4,6-tripyridyl-s-triazine(TPTZ)을 사용하여 환원시킨 후 595 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준물질로는 최대 300 μ M-C 농도를 가지는 포도당(D-glucose) 용액을 사용하였다. 수용액 내 탄수화물 분석과정은 Hung 등(2001)에 자세히 기술되어 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분자량 분포 비교

세 가지 시료에 대해 한외여과 결과를 토대로 분자량 분포를 비교하였다(Fig. 1). 고분자량(>100K Da) 유기물 성분은 토양 침출수(43.9%)에서 가장 풍부하였고 조류 유기물(36.4%)과 하수처리장 방류수(28.3%)가 그 뒤를 이었다. 저분자량(<1K Da) 유기물 성분은 방류수에서 20.4%, 조류기원 유기물에서 17.1%, 토양 침출수에서 10.6%를 가졌으며 고분자량 분포와 정반대의 순서를 보였다. 이상의 분자량 분포 결과는 토양에 함유되어 있는 자연유기물질이 지표수보다 난분해성 고분자 성분을 더 많이 함유하고 있으며 하수처리장 방류수의 경우 일반 지표수의 분자량보다 상대적으로 작다는 이전의 보고와 잘 일치한다(Hur et al., 2003; Imai et al., 2002; Schwede-Thomas et al., 2005). 세 가지 생성기원 유기물에 대해 동시에 분자량 분석을 실시한 이전 선행연구는 없지만 두 가지 생성기원에 대한 분자량 비교결과를 참조할 수 있다. 예를 들어 Schwede-Thomas 등(2005)은 size exclusion chromatography를 이용한 분자량 측정 결과 조류기원 유기물과 하천 지표수의 분자량이 각각 2300 Da과 840 Da으로 나와 조류 기원 유기물의 분자량이 지표수보다 현저하게 큼을 보고한 바 있다. 한편 Hur 등(2003)은 토양 휴믹산과 지표수의 휴믹산 및 펠빅산의 분자량을 비교한 결과 토양 휴믹산의 분자량이 더 크다는 것을 보여주었고 Imai 등(2002)은 하수처리장의 방류수 내 유기물질이 일반 지표수보다 낮은 분자량을 보임을 보고한 바 있다. 하수처리장 방류수 내 저분자성 유기물이 많은 이유는 유입 하수 내 존재할 수 있는 고분자 성분의 휴믹물질이 1차 침전조를 거치면서 이미 상당수 제거되고 이 후 고분자의 생분해성 유기물은 포기조 내 호기성 미생물 활동으로 상당한 분해 작용을 겪었기 때문으로 사료된다(Imai et al., 2002).

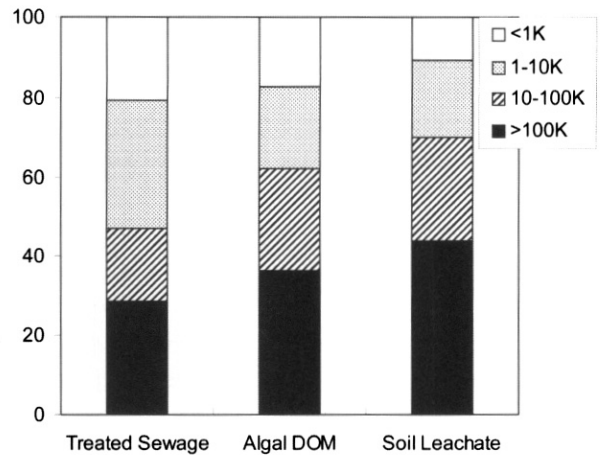


Fig. 1. A comparison of molecular weight distributions of a treated sewage, an algal dissolved organic matter, and a soil leachate.

3.2. 고유 흡광도 및 탄수화물 비교

고유흡광도는 용존 자연유기물질 내 방향족 탄소성분과 비례하며 방향족 성분이 많을수록 그 분자량도 증가하는 것으로 알려져 있다(Chin et al., 1994). 크기별로 분할된 유기물에 대한 각각의 고유흡광도와 그 분포로부터 예상되는 고유흡광도는 토양 침출수의 경우 방류수와 조류기원 유기물에 비해 상대적으로 높음을 알 수 있다(Table 1). 참고로 Hur 등(2003)은 물리적으로 분할된 유기물 성분에서 얻어진 각각의 고유흡광도와 분포를 이용하여 예상되는 고유흡광도가 측정된 전체 유기물의 고유흡광도와 잘 일치함을 보여준 바 있다. 분할된 유기물 부분에서 방류수와 조류기원 유기물의 고유흡광도 범위는 1.25~1.77인데 반해 토양 침출수의 경우 1.61~3.07을 나타내었다. 이것은 방류수와 조류기원 유기물 내 고분자 유기물질이 토양 침출수에 비해 상대적으로 비방향족(예:지방족) 탄소 구조를 더 많이 가지고 있음을 시사하며 이 결과는 앞의 분자량 분포 결과와도 잘 일치한다. 한 가지 주의해야 할 점은 토양 침출수의 경우 방향족 탄소성분의 분포가 분자량에 따라 많은 차이를 보이는 반면 방류수와 조류기원 유기물의 경우 그 차이가 크지 않다는 것이다. 즉 토양 침출수 내 용존 자연유기물질의 구조적 비균질성이 가장 컸다. 토양 유기물은 방류수나 조류기원 유기물에 비해 상대적으로 다양한 생성 기원과 경로를 가질 수 있다. 다시 말해 방류수와 조류 기원 유기물의 생성 기원은 생활하수와 조류 생성물질로 한정되어 있는데 반해 토양 유기물은 토양 미생물의 생성물질 뿐 아니라 각종 식물체세포와 그 유도체들로 구성되어 있다(Stevenson, 1994). 한편 자연유기물질 내 비휴믹 물질 성분 중 가장 큰 비중을 차지하는 탄수화물 분포는 조류기원 유기물 > 방류수 > 토양 침출수의 순서로 크게 나타났으며 분자량별 탄수화물 분포는 생성기원에 상관없이 세 가지 시료에서 큰 차이를 보였다. 또한 세 가지 시료에서 공통적으로 100K Da 이상의 고분자량 부분에서 가장 풍부한 탄수화물 분포를 보여 주었다. 탄수화물과 같은 생분해성 유기물질은 미생물의 의해 가장 쉽게 분해될 수

Table 1. Specific UV absorbance and total carbohydrate distribution of sized fractions of a treated sewage, an algal dissolved organic matter (DOM), and a soil leachate

	Treated sewage				Predicted bulk value ^a
	>100K Da	10~100K Da	1~10K Da	<1K Da	
SUVA (L/mgC-m)	1.25	1.61	1.73	1.27	1.48
Total carbohydrate (%)	43.3	14.6	23.9	23.1	27.4
	Algal DOM				
	>100K Da	10~100K Da	1~10K Da	<1K Da	
SUVA (L/mgC-m)	1.30	1.77	1.75	1.64	1.57
Total carbohydrate (%)	66.1	35.8	41.0	41.7	48.9
	Soil leachate				
	>100K Da	10~100K Da	1~10K Da	<1K Da	
SUVA (L/mgC-m)	2.17	3.07	2.90	1.61	2.49
Total carbohydrate (%)	23.8	16.7	17.7	nd ^b	20.4 ^c

^aThe predicted value was based on a mass balance approach suggested by Hur et al. (2003)

^bNot determined

^cThe predicted value does not include total carbohydrate content of <1K Da fraction

있는 성분이다. Imai 등(2002)은 활성슬러지 공법으로 운영되는 하수처리장의 방류수 내 유기물질을 레진 추출법을 사용해서 분석한 본 결과 탄수화물로 분류될 수 있는 친수성 중성물질(hydrophilic neutrals)이 13% 정도의 낮은 분포를 보인다는 것을 보고하였다. 본 연구에서 분석한 방류수의 탄수화물 분포가 Imai 등(2002)의 결과보다 높은 이유는 분석방법 상 휴믹물질과 결합한 탄수화물을 포함하기 때문으로 사료된다. 다시 말해 비록 활성슬러지 공법에 의해 상당량의 탄수화물이 제거되지만 일부 탄수화물은 휴믹물질과 결합한 형태를 띠기 때문에 그 제거가 쉽지 않을 수 있다(Volk et al., 1997). 분자량별로 탄수화물 함량을 비교해 본 결과 조류기원 유기물이 모든 분자량 부분에서 가장 높은 탄수화물 분포를 보여 주었다.

3.3. 생성기원과 분자량에 따른 형광지표 비교

McKnight 등(2001)은 370 nm 여기파장에서 측정된 방출 스펙트럼의 형광세기 비율(F_{450}/F_{500})을 자연유기물질의 내부 생성 및 외부생성 기원을 구분할 수 있는 형광지표로 제시하였다. 형광지표가 2.0에 가까울수록 생물학적 기원의 자체생성 유기물, 1.5에 가까울수록 저수지 유입하천에 존재하는 외부생성 유기물의 형광특성을 가진다는 것이다. 본 연구에서 방류수의 형광지표는 1.98~2.16 범위를 보여 방류수가 자체 생성 유기물 기원과 유사하다는 것을 보여 주었다(Table 2). 이것은 방류수를 구성하는 많은 유기물질이 생활하수 자체에 존재하는 생분해성 유기물질과 하수처리 과정 중 호기성 미생물로부터 생성되는 유기산, 아미노산 및 탄수화물 등의 성분으로 구성되기 때문으로 설명할 수 있으나 이를 검증하기 위해서는 하수 처리수의 유기물 성분에 대한 상세한 분석이 있어야 할 것으로 판단된다. 본 연구의 결과는 레진 추출법을 사용하여 방류수의 유기물 분포를 조사하고 그것을 호수 및 하천수의 유기성분 분포와 비교한 Imai 등(2002)의 결과와도 잘 일치한다. 한편 토

양 침출수의 경우 저분자량(<1K Da) 부분을 제외하고 나머지 분자량 부분에서는 1.5에 근사한 형광지표 값을 보였다. 토양 침출수 중 저분자량(<1K Da) 부분에서는 다른 분자량 부분보다 다소 높은 값인 1.73을 나타냈는데 이것은 저분자량 토양 침출수 부분이 토양 미생물 활동에 관련된 유기물 성분과 관련이 있음을 시사한다. 그러나 자체생성 유기물의 공급원이 되는 조류기원 유기물의 형광지표는 오히려 방류수보다 낮은 수치를 보였으며 분자량별로 그 변화 폭도 매우 컸다(1.53~1.99). 이러한 비교 결과는 McKnight 등(2001)이 제시한 형광지표가 도시 하천수 내 자연유기물질의 기원을 추적하는데 한계가 있음을 보여준다.

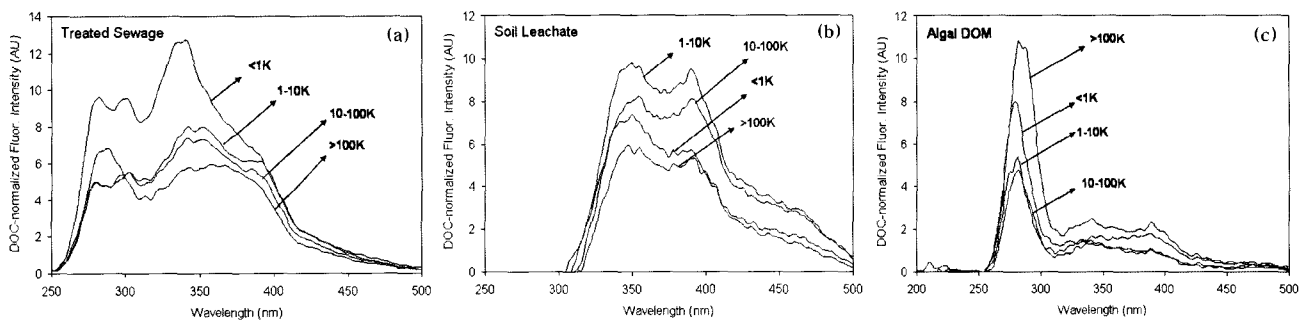
3.4. 생성기원과 분자량에 따른 Synchronous 형광 스펙트럼 비교

각 시료를 대상으로 분자량별로 synchronous 스펙트럼을 비교하였다(Fig. 2). 허 등(2006)에 의하면 synchronous 형광스펙트럼에서 관찰되는 피크에 따라 네 가지의 형광특징을 구분할 수 있다. 즉, 아미노산/단백질계 형광특징은 파장 280~300 nm, 펄빅산은 350 nm, 휴믹산은 370 nm 그리고 육질성 휴믹산은 450 nm에서의 형광세기로 대표된다. 방류수와 조류기원 유기물의 경우 250~300 nm 사이에서 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 특히 조류기원 유기물에서는 아미노산/단백질계 형광특징이 현저하게 크게 나타났으며 방류수에서는 100K Da이상을 제외하고 나머지 분자량 부분에서 파장 280 nm와 300 nm 부근에서 두 개의 아미노산/단백질계 형광 피크를 보였다. 이와는 대조적으로 토양 침출수의 경우 아미노산/단백질계 형광특징이 보이지 않아 아미노산/단백질계 방향족 성분은 거의 없음을 알 수 있다. 대신 파장 350 nm와 390 nm에서 각각 하나의 피크가 관찰되었다. 일반 호소수와 하천수에는 관찰되지 않았던 파장 390 nm에서의 형광특징은 토양 침출수에서 일반적으로 존재하는 유기물 즉, 토양 펄빅산과 관련이 있는 것으로 사

Table 2. Fluorescence properties of sized fractions of a treated sewage, an algal dissolved organic matter, and a soil leachate

	Fluorescence index (F ₄₅₀ /F ₃₀₀)	Synchronous fluorescence		3D-EEM ^a	
		Protein-like/ terrestrial humic-like ^b	Fulvic-like/ terrestrial humic-like	Relative peak ratio ^c	Protein-like/ humic-like ^d
<u>Treated sewage</u>					
>100K Da	2.12	6.61	6.82	1.17	9.0
10-100K Da	2.03	5.26	7.41	1.27	10.9
1-10K Da	1.98	4.44	6.59	1.31	11.2
<1K Da	2.16	8.50	9.42	1.43	11.9
<u>Algal DOM</u>					
>100K Da	1.99	22.94	4.74	1.43	3.90
10-100K Da	1.53	12.44	4.34	1.48	2.50
1-10K Da	1.80	40.31	9.44	1.56	2.65
<1K Da	1.65	41.33	6.60	1.98	6.33
<u>Soil leachate</u>					
>100K Da	1.55	0.00	3.08	1.99	0.0
10-100K Da	1.48	0.00	2.63	2.01	0.0
1-10K Da	1.56	0.00	3.04	1.94	0.0
<1K Da	1.73	0.00	4.65	2.00	0.0

^aDissolved organic carbon-normalized values. ^bThe values were determined by the specified peaks according to the text and 허 등(2006). ^cThe ratio of the peak intensity at the excitation wavelength of 250 nm and the emission wavelength of 420 nm to the fulvic-like fluorescence peak intensity. It is defined as discrimination II in this study. ^dDefined as discrimination I in this study.

**Fig. 2.** Synchronous fluorescence spectra ($\Delta\lambda=30$ nm) of different size fractions of (a) a treated sewage, (b) an algal dissolved organic matter, and (c) a soil leachate.

료된다. 다만 이 부분을 검증하기 위해서는 향후 토양 펄빅산만을 추출한 시료에 대해 형광분석을 실시할 필요가 있다.

아미노산/단백질계와 육질성 휴믹산계 형광세기 비율은 세 가지 시료에서 뚜렷한 차이를 보였다(Table 2). 즉, 방류수와 조류기원 유기물에서 각각 4.4~8.5, 12.4~41.3의 비율 범위를 나타냈으며 토양 침출수에서는 아미노산/단백질계 형광세가 없기 때문에 그 비율은 0이 되었다. 허 등(2006)은 토양 침출수를 많이 함유하고 있을 것으로 예상되는 대전 갑천의 한 하천 원류(headwater)에서 같은 형광세기 비가 0.54의 낮은 수치를 보고한 바 있다. 이것은 단백질계와 육질성 휴믹산계 형광세기 비율이 세 가지 생성기원 유기물을 예측하는 하나의 지표가 될 수 있음을 보여 준다. 펄빅산계 형광세기와 육질성 휴믹산계 형광세기간의 비율을 비교해 볼 때 예상대로 토양 침출수에서 휴믹산계 형광특징이 상대적으로 더 크다는 것을 알 수 있다(Table 2).

3.5. 생성기원과 분자량에 따른 형광 EEM 비교

분자량이 가장 큰 >100K Da과 가장 작은 <1K Da 부분에 대해 세 가지 시료의 형광 EEM을 비교하였다(Fig. 3). Synchronous 형광 스펙트럼에서 관찰된 것과 같이 EEM에서도 토양 침출수의 경우 아미노산/단백질 형광 파장영역에서는 아무런 특징을 보이지 않았으며 아미노산/단백질계 형광영역에 해당되는 여기파장 275 nm와 방출파장 350 nm 부근의 피크는 방류수와 조류기원 유기물에서 공통적으로 관찰되었다. 한편 형광 EEM을 통해 방류수와 토양 침출수에서 공통적으로 관찰되는 특징은 여기파장 250 nm와 방출파장 420 nm 부근에서 하나의 피크를 보인다는 것이다. 조류기원 유기물에서는 같은 영역에서 형광피크가 관찰되지 않았다. 세 가지 생성기원 유기물질을 구분하는 또 하나의 특징은 여기파장 250 nm와 330~340 nm 사이에서 관찰되는 두 개의 피크 중 전자의 피크가 토양 침출수에서 상대적으로 높게 나타나는 것이다(Table 2). 두 형광 피크

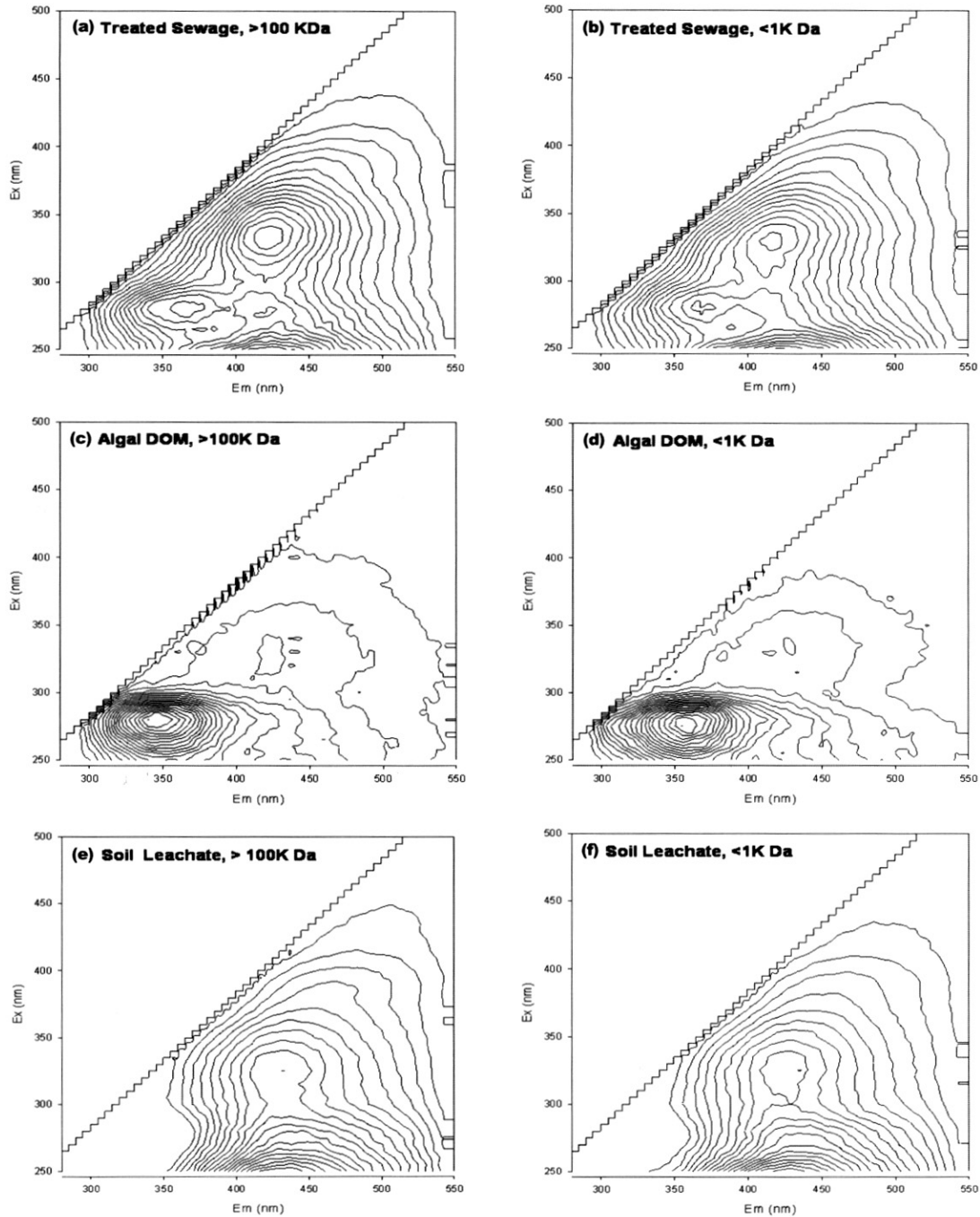


Fig. 3. Fluorescence EEM of the size fractions of (a) a treated sewage (>100K Da), (b) a treated sewage (<1K Da), (c) an algal DOM (>100K Da), (d) an algal DOM (<1K Da), (e) a soil leachate (>100K Da), and (f) a soil leachate (<1K Da). More details on DOM fluorescence EEM are described in 허 등 (2006).

세기의 비는 방류수와 토양침출수에 대해 각각 1.17~1.43와 1.94~2.01의 범위를 보였으며 조류기원 유기물의 경우 저분자량 부분(<1K Da)을 제외하고 1.43~1.56의 범위를 보여 방류수와 토양 침출수 사이의 중간 값 범위를 나타내었다(Table 2). 따라서 두 형광피크 세기의 상대비가 내부생성 유기물과 외부생성 유기물을 구분할 수 있는 또 하나의 기준이 될 수 있음을 보여 준다.

형광 EEM에서 나타난 아미노산/단백질계와 휴믹산계 형광세기 비와 새롭게 제시된 형광피크 비를 각각 식별지표

(discrimination index) I과 II로 정의하여 두 식별지표를 x와 y 변수로 하여 세 가지 기원의 모든 분자량 시료에 대해 동시에 표시하였다(Fig. 4). 그 결과 다양한 분자량에도 불구하고 동일 기원의 유기물질은 특정 라인 근처에서 크게 벗어나지 않았으며 따라서 세 가지 기원의 유기물질을 분자량과 상관없이 충분히 구분할 수 있었다. 이러한 결과는 두 가지 이상의 유기물 생성기원을 end member로 하고 각각에 대한 형광 식별지표 자료가 있다면 그 혼합체에 대한 생성기원의 분포를 알 수 있다는 것을 시사한다. Hur

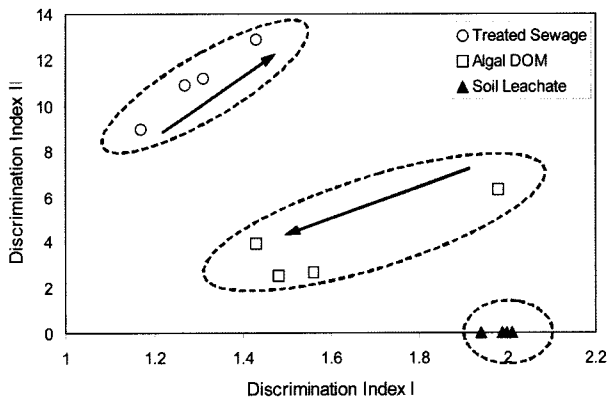


Fig. 4. A plot of different size fractions of a treated sewage, an algal DOM, and a soil leachate using two suggested discrimination indices (See the text). The arrows indicate the direction of the increasing molecular weight.

등(2006)은 육질성 휴믹산과 수질성 펠빅산을 사용한 end member 분석을 통해 두 가지 서로 다른 종류의 유기물 혼합액 중에서 각 end member 성분들의 분포 예측을 시도한 바 있다. End member는 예상되는 시료 중 가장 극단적인 특징을 보이는 것으로 선택하여야 한다. 본 연구에서는 도시 하천수를 구성하는 유기물이 크게 하수 처리수, 토양 침출수, 부착 조류기원 생성물의 혼합체라는 가정 하에 이들 유기물에서 얻어진 특성을 도시 하천수의 end member로 선택하였다. 따라서, 도시 하천수 유기물의 특성은 각 end member가 보이는 특성 사이에 위치하게 되며 이 때 하천수 특징으로부터 각 생성 기원의 성분 분포 예측이 가능하다. 본 연구에서 제시된 식별지표와 Hur 등(2006)에서 제시한 end member 분석법을 시도한다면 향후 하천 용존 자연유기물질의 생성 기원을 추적하는데 크게 기여할 수 있을 것으로 기대한다. 다만 연구결과의 객관성을 확보하기 위해 추후에 보다 많은 생성기원을 가진 유기물과 다양한 지점에서 채취한 동일 기원의 유기물에 대한 형광특성 및 분자량 분포에 대한 연구를 추가적으로 실시할 필요가 있다고 판단한다.

4. 결론

도시 하천 내 용존 자연유기물질의 생성기원이 되는 하수처리장 방류수, 조류기원 유기물, 토양 침출수에 대한 분자량 분포와 분자량별 탄수화물 및 형광분석을 실시하였다. 용존 자연유기물질 내 고분자량 성분은 토양 침출수 > 조류기원 유기물 > 방류수의 순서로, 탄수화물은 조류기원 유기물 > 방류수 > 토양 침출수의 순서로 풍부하게 존재하였다. 생성기원과 상관없이 탄수화물 분포는 100K Da 이상의 고분자 부분에서 가장 높게 나타났다. 방향족 탄소성분을 나타내는 고유흡광도는 같은 기원의 유기물질 내에서 분자량별로 많은 차이를 보였고 그 중 토양 침출수의 분자량별 차이가 가장 커서 가장 높은 구조적 비균질성을 보여주었다. 방류수의 형광지표(F_{450}/F_{500})는 자체생성 유기물과

유사한 값을 보였다. 토양 침출수에서는 조사한 모든 분자량 부분에서 아미노산/단백질계 형광특징이 전혀 나타나지 않았고 방류수와 조류기원 유기물의 경우 전 분자량 부분에서 그 특징이 보였지만 분자량별로 그 형광세기의 차이가 있었다. 분자량별 형광특징의 차이에도 불구하고 형광 EEM에서 얻어진 두 가지 식별지표를 이용하여 분자량과 상관없이 세 가지 생성기원의 유기물을 분명하게 구분할 수 있었다. 본 연구에서 새롭게 제시된 식별지표는 향후 하수처리장의 영향을 받는 전형적인 도시 하천 내 유기탄소의 생성기원 및 그 분포를 추정하는데 크게 기여할 수 있으리라 기대한다.

사 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행되었습니다(KRF-2006-331-D00288). 실험을 도와 준 세종대학교 지구환경과학과 3학년 장공주 양에게 감사드립니다.

참고문헌

- 허진, 신재기, 박성원, 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석, *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948 (2006).
- Baker, A., Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 948-953 (2001).
- Brooks, M. J., Meyer, J. S. and Mcknight, D. M., Photo-oxidation of wetland and riverine dissolved organic matter: altered copper complexation and organic composition, *Hydrobiologia*, **579**, pp. 95-113 (2007).
- Chin, Y.-P., Aiken, G. and O'Loughlin, E., Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances, *Environ. Sci. Tech.*, **28**, pp. 1853-1858 (1994).
- Her, N., Amy, G., Park, H.-R. and Song, M., Characterizing algogenic organic matter (AOM) and evaluating associated NF membrane fouling, *Wat. Res.*, **38**, pp. 1427-1438 (2004).
- Hung, C.-C., Tang, D., Warnken, K. W. and Santschi, P. H., Distributions of carbonates, including uronic acids, in estuarine waters of Galveston Bay, *Marine Chemistry*, **73**, pp. 305-318 (2001).
- Hur, J. and Schlautman, M. A., Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance, *Environ. Sci. Tech.*, **37**, pp. 880-887 (2003).
- Hur, J., Williams, M. A. and Schlautman, M. A., Evaluating Spectroscopic and Chromatographic Techniques to Resolve Dissolved Organic Matter via End Member Mixing Analysis, *Chemosphere*, **63**, pp. 387-402 (2006).
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H. and Chio, K., Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants, *Wat. Res.*, **36**, pp. 859-870 (2002).
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T. and Andersen, D. T., Spectrofluorometric

- characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnol. Oceanogr.*, **46**, pp. 38-48 (2001).
- Schwede-Thomas, S. B., Chin, Y. P., Dria, K. J., Hatcher, P., Kaiser, E. and Sulzberger, B., Characterizing the properties of dissolved organic matter isolated by XAD and C-18 solid phase extraction and ultrafiltration, *Aquatic Sciences*, **67**, pp. 67-71 (2005).
- Stevenson, F. J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, Wiley, New York (1994).
- Sun, L., Perdue, E. M., Meyer, J. L. and Weis, J., Use of elemental composition to predict bioavailability of dissolved organic matter in a Georgia river, *Limnol. Oceanogr.*, **40**, pp. 714-721 (1997).
- Volk, C. J., Volk, C. B. and Kaplan, L. A., Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in streamwater, *Limnol. Oceanogr.*, **42**, pp. 39-44 (1997).
- Westerhoff, P., Chen, W. and Esparza, M., Fluorescence Analysis of a Standard Fulvic Acid and Tertiary Treated Wastewater, *J. Environ. Qual.*, **30**, pp. 2037-2046 (2001).