

춘천지역 상수원수 중 휴믹물질의 분리 및 특성

Isolation and Characteristics of Humic Substances in Raw water of Chuncheon-City

이 유 미*
Lee, Yu-Mi

이 동 석**
Rhee, Dong-Seok

Abstract

Humic substances generally comprise 30-50% of the dissolved organic carbon in water. They can affect water quality adversely in several ways and they are important from a water treatment perspective due to their role as precursors for the formation of chlorination by-products such as trihalomethanes. The objectives of this research are to investigate the characteristics of organic matter using raw water of Chuncheon area, to isolate the humic substance fractions from natural water samples, and characterize the extracted humic substances. Humic substances were fractionated according to "isolation of IHSS aquatic humic and fulvic acids" using XAD resin adsorption technique. Characteristics of humic substances were analyzed through DOC, UV₂₅₄, SUVA₂₅₄, FT-IR spectra, fluorescence analysis.

키워드 : 휴믹물질, 휴믹산, 펄빅산, SUVA₂₅₄, FT-IR 스펙트럼

Keywords : humic substances, humic acid, fulvic acid, SUVA₂₅₄, FT-IR spectra

1. 서론

휴믹물질은 자연수 중 용존유기탄소(dissolved organic carbon : DOC)의 30-50%를 차지하고 있고[1][2][3], 분자량이 200-300,000 Dalton에 이르는 넓은 분포를 나타내며[1][4], 카르복실, 알코올, 페놀, 카르보닐, 퀴논, 아민, 카테콜, 티올 등 매우 다양한 작용기를 가진 다진해질성(polyelectrolyte) 물질이다[5][6].

실제 수계에 분포하는 휴믹물질은 혼합된 출발물질과 복잡한 생성과정에 기인하여 그 화학적 조성이 출처에 따라 다른 산출지 특성(site-specific)이 있어 추출되는 지역의 환경적 특성 및 원수의 특

성에 따라 휴믹물질의 농도 분포 및 특성이 달라진다[1][7].

휴믹물질은 콜로이드 상태로 존재하면서 물에 색도를 나타내는 원인이 되며[8][9], 높은 산화상태($\geq 2+$)의 중금속이온 및 양이온 유기 분자 등과 같은 용존 화학종과 착화합물을 형성한다[6][10][11]. 분자량크기분포가 500 Dalton 이하인 휴믹물질 및 점토나 금속 같은 무기물과 결합한 휴믹물질은 정밀여과막의 급격한 막힘 현상(fouling)을 유발하여 압력증가를 나타낸다고 보고되었다[12][13]. 또한, 활성탄(activated carbon)을 이용한 원수의 유기물 제거에서는 저분자 휴믹물질에 의해 쉽게 포화가 되므로 효율을 저하시킨다고 보고된바 있다[14].

휴믹물질은 무기 및 유기 오염물질의 농도와 거동에 영향을 미칠 뿐만 아니라 트리할로메탄과 같은 염소소독부산물의 생성에 전구물질로써 역할을 하기 때문에 수처리 관점에서 중요하다[9][15]. 따라서, 이들의 특성을 파악하기 위해서는 자연수로

* 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정

** 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

부터 분리하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 실제 수계에 분포하는 휴믹물질의 분리 및 처리를 위하여 현재 춘천지역의 상수원수로 이용되는 북한강과 소양강의 유입수를 대상으로 상수원수 중의 휴믹물질을 XAD 수지흡착 방법으로 분리하여 특성을 분석하였다.

2. 재료 및 실험

2.1 대상시료

춘천지역 상수원수 중의 휴믹물질을 분리·정제하기 위하여 사용한 시료는 북한강을 취수원으로 하는 용산정수장의 유입수(N-RW)와 소양강을 취수원으로 하는 소양정수장의 유입수(S-RW)로, 각 시료채취지점의 상류에는 춘천호 및 소양호가 위치하고 있다. 시료채취지점은 Fig. 1에 나타내었다.

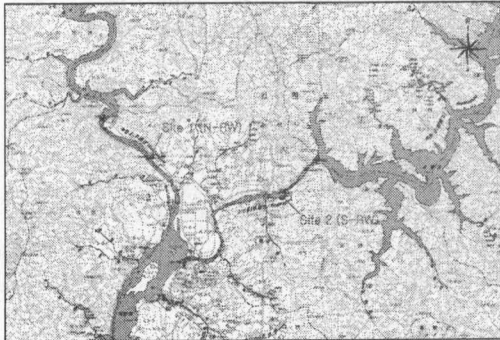


Fig. 1 Location of sampling site

2.2 휴믹물질의 추출 및 분리

휴믹물질의 분리 및 정제는 국제휴믹학회(IHSS)에 제시된 절차에 의거하여, XAD 수지흡착 방법을 이용하여 추출하였다. 흡착 및 분리를 위한 Amberlite XAD-7 수지(Sigma)는 원통형 유리컬럼(2.5 cm×50 cm)에 충전하여 사용하였다. 사용에 앞서 XAD 수지는 속실판장치로 Methanol, Diethylether, Acetonitrile, Methanol 순으로 용매를 바꿔가면서 각각 24시간씩 세척하여 수지에서 녹아나는 유기물을 제거하였고, 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl을 반복적으로 컬럼에 통과시켜 conditioning을 수행하고, 흡착실험을 수행하였다.

휴믹물질이 포함된 시료는 0.45 μm의 멤브레인 필터로 여과하여 HCl로 pH 2 이하가 되도록 조절 한 후 XAD 수지가 충전된 컬럼에 통과시켰다. 이 과정에서 수중 휴믹물질은 XAD 수지 분자(polyacrylic ester)와의 소수성 상호작용에 의해 수지 표면에 흡착된다. 흡착된 휴믹물질은 XAD 컬럼에 0.1 N NaOH 용액을 상향류로 통과시켜 용리한 후, HCl로 pH를 약 1로 조정하여 24시간 침전

시키고 원심분리하였다. 침전물(HA)은 염소이온을 제거하기 위하여 물로 수세한 후 일정량의 0.1 N NaOH 용액으로 용해시키고, 양이온 교환수지(Dowex 50wx8)에 통과시켜 Na⁺ 이온을 H⁺ 이온으로 치환하여 양성자화된 HA를 동결건조 하였다. 상등액(FA)은 NaOH로 pH를 2로 조절하고 XAD 수지에 반복하여 흡·탈착시켜 양이온 교환수지를 통과시키고 동결건조 하여 고품의 FA를 얻었으며, 휴믹물질의 분리 및 정제과정은 Fig. 2에 나타내었다.

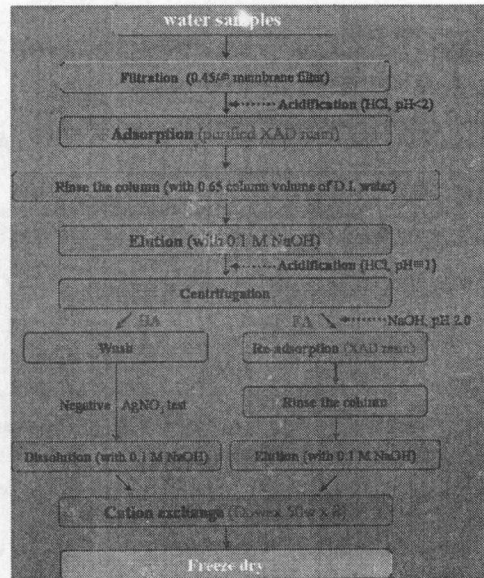


Fig. 2 Isolation and Purification of Humic Substances

2.3 분석방법

상수원수의 수질특성 및 분리한 휴믹물질의 특성을 분석하기 위하여 DOC와 UV/Vis 흡광도, SUVA₂₅₄ 및 FT-IR, 형광분석 등을 통하여 분석하였다. DOC는 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 시료를 UV-Persulfate 방식을 이용한 TOC analyzer (Tekmar Dohrmann, Phoenix 8000)로 측정하였으며, UV₂₅₄는 10 mm 석영셀을 사용하여 UV/Vis spectrophotometer (Analytikjena, SPEKOL-1200)로 254 nm에서의 흡광도를 측정하였고 UV/Vis 흡수 스펙트럼은 200-700 nm까지 scanning을 통하여 분석하였다. SUVA₂₅₄는 UV₂₅₄ 흡광도/DOC로써 계산하였다. FT-IR은 분리된 휴믹물질 파우더를 KBr에 압착시킨 wafer를 제조하여 FT-IR Spectrophotometer (ThermoNicolet, NEXUS)로 400-4000 cm⁻¹의 범위에서 측정하였다. 형광분석은 fluorescence spectro-photometer (Perkin Elmer, LS-55B)를 사용하여, 여기파장과 방출파장 형광세기를 조

절하는 슬릿(slit)을 각각 10 nm와 5 nm로 고정하여 사용하였다. 또한 방출스펙트럼은 여기파장을 370 nm로 고정시킨 후 200-600 nm까지의 형광세기를 측정하였고, synchronous 형광스펙트럼 분석을 위해서 방출파장과 여기파장 차이를 30 nm로 고정하여 250 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 또한 시료 내 유기물질 고유형광을 얻기 위해 초순수 증류수 형광분석을 별도로 실시하여 실제 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상수원수의 수질특성

연구기간 동안 탁도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 북한강 원수가 1.15-175.5 NTU로 2006년 7월 중후반에 집중호우의 영향으로 고탁도를 나타내었고, 점차 감소하여 9월 이후 안정적인 수질을 보였다. 소양강 원수의 경우, 탁도가 2.33-270.34 NTU 범위로 집중호우 이후로 고탁도가 장기화되었으며 점차 감소하여 안정화되고 있다. 집중호우시 외부로부터 탁도를 유발하는 각종 유기물의 유입으로 인하여 상수원수 중의 탁도 뿐만 아니라 유기물 거동에도 영향을 미칠 것으로 판단되며, 이는 NOM을 비롯한 휴믹물질의 농도 및 특성에도 많은 영향을 줄 수 있다고 사료된다.

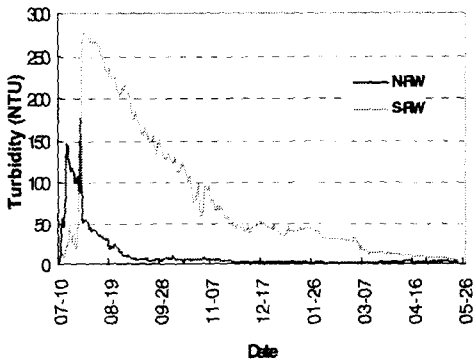


Fig. 3 Turbidity variation of model water

상수원수 중 용존 유기물의 정량적 측정을 위해 DOC를 측정된 결과, Fig. 4에서 보는바와 같이 북한강 원수는 0.83-1.71 ppm, 소양강 원수는 1.01-4.71 ppm으로 나타났다. 북한강 원수는 연구기간에 걸쳐 비교적 안정적인 수질을 보였으며, 소양강 원수는 DOC가 점차 감소하는 경향을 보였다. 또한, 소양강 원수가 북한강 원수에 비해 전체적으로 유기탄소의 함량이 높은 것으로 조사되었다.

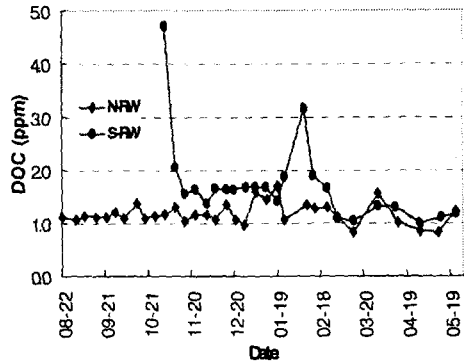


Fig. 4 DOC variation of model water

Fig. 5는 연구기간동안 상수원수의 UV₂₅₄ 흡광도를 측정된 것이다. 측정 결과, 북한강 원수는 0.021-0.041, 소양강 원수는 0.030-0.106으로 나타났으며, 북한강과 소양강의 원수 모두 대체로 감소하는 경향을 보였다. DOC와 마찬가지로 소양강 원수가 북한강 원수보다 UV₂₅₄ 흡광도가 높게 나타나 방향족 물질과 불포화 지방족 물질 등을 포함한 유기물의 함량이 높음을 알 수 있었다.

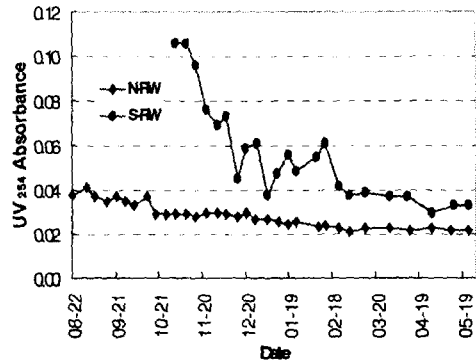


Fig. 5 UV₂₅₄ absorbance variation of model water

상수원수의 SUVA₂₅₄ 변화를 살펴본 결과, Fig. 6과 같이 북한강 원수는 1.43-3.86 m³mgL⁻¹, 소양강 원수는 1.73-6.09 m³mgL⁻¹로 나타났다. 북한강 원수는 2006년 10월까지 SUVA₂₅₄값이 3 이상을 나타냈고, 소양강 원수의 경우 대부분 3 이상의 값이 지속적으로 나타났다. 이는 2006년 하계의 집중호우에 의한 영향에 의한 것으로 판단되며, 북한강 원수보다 소양강 원수가 외부로부터 유입되는 유기물에 의한 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 또한, 전반적으로 소양강 원수는 북한강 원수에 비해 더 높은 SUVA₂₅₄ 값을 보여 고분자의 유기물질과 소수성 물질(휴믹물질)을 많이 포함하고 있는 반면, 북한강 원수는 저분자 유기물질과 친수성 물질을

많이 포함하고 있는 것으로 판단된다.

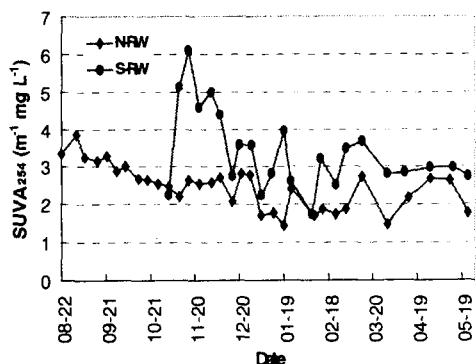


Fig. 6 SUVA₂₅₄ variation of model water

3.2 상수원수에서 분리한 휴믹물질의 특성

Fig. 7은 북한강(N-)과 소양강(S-)에서 추출한 휴믹물질 및 상용의 Aldrich 휴믹산(A-HA)의 흡광특성을 비교하기 위하여, 200~720 nm까지의 UV/VIS 스펙트럼을 분석한 결과를 나타낸 것이다. N-FA와 S-FA는 휴믹산에 비해 전체적으로 흡광도가 낮았고, N-HA와 A-HA는 흡광특성이 유사하였으나, 두 휴믹산에 비해 A-HA는 높은 흡광특성을 나타냈었다. 자외선 영역에서의 흡광도를 비교하였을 때, 펠빅산이 휴믹산에 비해 방향족 물질과 불포화 지방족 물질 등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질의 함량이 적으며, S-HA가 N-HA나 A-HA보다 방향성 물질을 많이 함유하고 있음을 알 수 있고, 두 휴믹산과는 다른 특성을 나타낼 것으로 사료된다.

상수원수로부터 분리한 휴믹물질과 Aldrich 휴믹산의 FT-IR 스펙트럼 분석결과를 Fig. 8과 9에 나타내었다. 휴믹산과 펠빅산에서 나타나는 흡수띠는 다소 차이를 보이고 있었다. 주요 흡수띠는 다음과 같다.

3300~3400 cm⁻¹ 영역에서의 흡수띠는 OH기에 의한 것으로 물 흡수 띠와 일치하고, 2920 cm⁻¹에서의 흡수띠는 메틸렌기의 지방족 C-H 결합의 대칭 혹은 비대칭 신축 진동으로 판단된다. 1720 cm⁻¹은 주로 카르복실산의 C=O 신축 진동에 의한 것으로 휴믹물질의 특징적인 흡수띠로서 휴믹산이나 펠빅산의 탈양성자화가 일어나면 이 띠는 약해지거나 사라지게 되는데, S-HA와 A-HA에서는 이 흡수띠가 나타나지 않았다. 1630~1640 cm⁻¹ 영역의 흡수띠는 카르복실산의 C=O나 COO⁻ 콘쥬게이션된 C=C 이중결합을 나타내며, 1450 cm⁻¹에서는 지방족 C-H의 굽힘 진동, 1400 cm⁻¹에서는 알코올이나 카르복실산의 O-H 변형진동으로 판단된다. 1200 cm⁻¹에서는 에스테르, 에테르, 그리고 페놀의 C-O 신축진동, 1090 cm⁻¹에서의 흡수띠는 알

코올 화합물의 C-O 신축진동으로 판단된다.

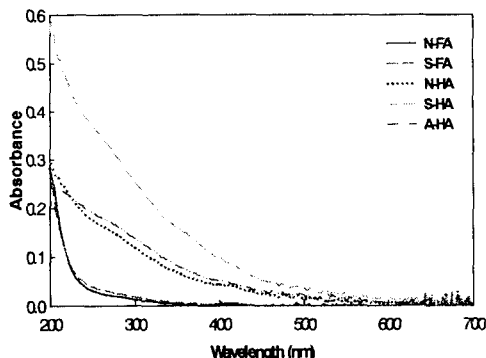


Fig. 7 Comparison with UV/VIS spectra of aquatic humic substances and Aldrich humic acid powder

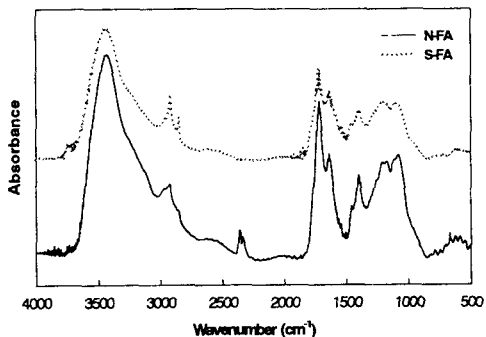


Fig. 8 FT-IR spectra of fulvic acid

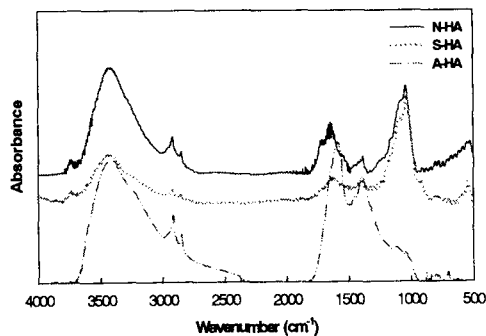


Fig. 9 FT-IR spectra of humic acid

Fig. 10은 여기과장을 370 nm으로 하여 측정한 각 휴믹물질의 형광 방출스펙트럼을 나타낸 것이다. S-HA를 제외한 휴믹물질의 방출스펙트럼은 유사한 경향을 나타내었고, N-FA가 가장 높은 형광세기를 보였다. S-HA의 방출스펙트럼은 다른 휴믹물질과 달리 특정 피크가 없이 넓게 나타났다. 각 휴믹물질의 형광지표는 N-FA(1.54)>S-FA(1.51)>N-HA(1.37)>S-HA(1.29)>A-HA(1.12) 순

으로 나타났다. McKnight *et al.*은 생물학적 기원을 가진 자체생성 용존 NOM 성분이 많은 시료일수록 형광지표가 2.0에 가까운 값을 보이고 산림이나 토양 유기물질 생성에 기원을 둔 외부생성 용존 NOM 성분이 풍부한 시료일수록 그 형광세기 비율이 낮아지며, 외부생성 유기물의 형광지표 평균값을 1.4로 보았다[16]. 펠빅산에 비해 휴믹산의 외부생성 유기물 성분이라고 판단된다.

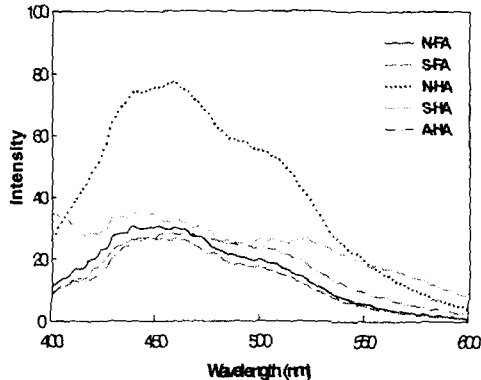


Fig. 10 Fluorescence emission spectra of aquatic humic substances and Aldrich humic acid (at excitation wavelength, $\lambda_{ex}=370$ nm)

각 휴믹물질의 synchronous 스펙트럼은 Fig. 11에 나타내었다. S-HA를 제외한 나머지 휴믹물질에서 공통적으로 300 nm 이상의 파장에서만 양성 형광세기를 나타내어 단일 방향족 고리구조나 단백질 계통의 탄소성분이 거의 없음을 보여준다. 이것은 IHSS에 제시된 휴믹물질의 분리과정이 XAD 수지에만 흡착하는 소수성 유기산 부분만을 분리하여 정제하기 때문에 소수성을 띠는 다중고리형 방향족 성분이 주성분을 이루기 때문으로 판단된다. 모든 휴믹물질은 340 nm와 400 nm 사이에서 최고 피크를 보였고, 펠빅산이 400 nm 이후부터 형광세기가 감소하는 반면, 휴믹산은 470 nm 파장까지 높은 형광세기를 나타내었다. 일반적으로 펠빅산의 경우 휴믹산보다 분자량이 작고 방향족 성분이 적어 상대적으로 친수성에 가까운 특징을 가지고 있다. Synchronous 스펙트럼에서 보는바와 같이 펠빅산은 400 nm 이상의 파장에서 형광세기가 감소함으로써 휴믹산이 가진 단단한 탄소구조나 다중고리 방향족 성분이 상대적으로 적음을 말해준다. 또한, S-HA가 N-HA에 비해 350 nm 파장에서의 피크가 뚜렷하게 나타나 2중 방향족 고리탄소구조가 상대적으로 많음을 알 수 있다.

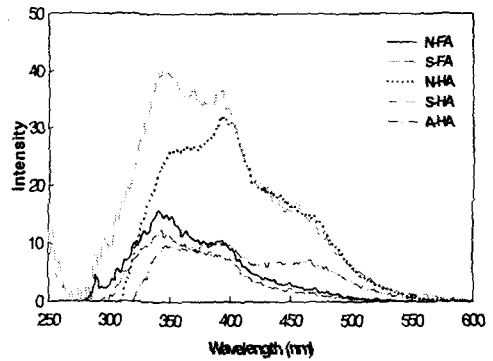


Fig. 11 Synchronous fluorescence spectra of aquatic humic substances and Aldrich humic acid ($\Delta\lambda=30$ nm)

4. 결론

본 연구에서는 춘천지역 상수원수인 북한강과 소양강을 대상으로 유기물 특성을 조사하고, XAD 수지흡착 방법을 이용하여 휴믹물질을 분리하여 특성을 분석하였다.

- 1) 상수원수의 DOC와 UV₂₅₄ 조사결과, 소양강 원수가 북한강 원수에 비해 전체적으로 유기탄소의 함량이 높고 방향족 물질과 불포화 지방족 물질 등을 포함한 유기물의 함량이 높은 것으로 나타났다.
- 2) SUVA₂₅₄는 북한강 원수가 1.43-3.86 m²mgL⁻¹, 소양강 원수가 1.73-6.09 m²mgL⁻¹로 나타나, 북한강 원수보다 소양강 원수가 외부로부터 유입되는 유기물에 의한 영향이 크고 소수성 물질을 많이 포함하고 있는 것으로 사료된다.
- 3) UV/VIS 스펙트럼 분석 결과, 펠빅산이 휴믹산에 비해 방향족 및 불포화 지방족 물질 등이 중결합 이상의 탄소 고리 물질의 함량이 적고, 소양강에서 추출한 휴믹산이 방향성 물질을 많이 함유하고 있는 것으로 조사되었다.
- 4) FT-IR 스펙트럼 분석에서 휴믹산과 펠빅산에서 나타나는 흡수띠는 다소 차이를 보이고 있었으며, 형광분석을 통하여 휴믹산이 펠빅산에 비해 외부생성의 영향이 크고, 단단한 탄소구조나 다중고리 방향족 성분이 상대적으로 많은 것으로 나타났다.
- 5) 본 연구에서는 상용의 휴믹물질이 아닌 실제 정수처리 공정에서 관심이 되는 실시료(real sample)를 분리하여 특성을 분석함으로써 기초

자료를 확보하였다.

참 고 문 헌

- [1] G. R. Aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw, P. MacCarthy, *Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization*, John Willey & Sons, New York, 1985.
- [2] E. A. Ghabbour, G. Davies, Y. Y. Lam, M. E. Vozzella, "Metal binding by humic acids isolated from water hyacinth plants (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solm-Laubach: Pontedericeae) in the Nile Delta, Egypt", *Environ Pollution*, Vol.131, pp.445-451, 2004.
- [3] E. M. Thurman, R. L. Malcolm, "Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances", *Environ. Sci. & Technol.*, Vol.15, No.4, pp. 463-466, 1981.
- [4] G. A. Braun, F. H. Frimmel, H. R. Schulten, "Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography /mass spectrometry", *Wat. Res.*, Vol.23, No.2, pp.1579-1591, 1989.
- [5] B. E. Watt, R. L. Malcolm, M. H. B. Hayes, N. W. E. Clark, J. K. Chipman, "Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different watersheds in Britain and Ireland", *Wat. Res.*, Vol.30, No. 6, pp.1502-1516, 1996.
- [6] 신현상, "Peat-Humin 충전 칼럼을 이용한 수용액 중의 중금속 제거", *대한환경공학회지*, 제27권, 제5호, pp.535-541, 2005.
- [7] 이동석, "수질계의 Humic Acid와 Fulvic Acid의 분리 및 특성", *한국분석과학회지*, 제 15권, 제1호, pp.36-42, 2002.
- [8] M. D. Paciolla, G. Davies, S. A. Jansen, "Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.33, No.11, pp.1814-1818, 1999.
- [9] C. S. Uyguner, M. Bekbolet, "Implementation of spectroscopic parameters for practical monitoring of natural organic matter", *Desalination*, Vol.176, No.1-3, pp.47-55, 2005.
- [10] P. Burba, "Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion-exchange study", *J. Anal. Chem.*, Vol.348, pp.301-311, 1994.
- [11] N. Calace, N. Palmieri, S. Mirante, B. M. Petronio, M. Pietroletti, "Dissolved and particulate humic substances in water channels in the historic centre of Venice", *Wat. Res.*, Vol.40, No.6, pp.1109-1118, 2006.
- [12] S. Hong, M. Elimelech, "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes", *J. Membrane Science*, Vol.132, No.2, pp.159-181, 1997.
- [13] E. C. Devitt, F. Ducellier, P. Cote, M. R. Wiesner, "Effects of natural organic matter and the raw water matrix on the rejection of atrazine by pressure-driven membranes", *Wat. Res.*, Vol.32, No.9, pp.2563-2568, 1998.
- [14] G. Newcombe, M. Drikas, S. Assemi, R. Beckett, "Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. Characterisation of concentrated reservoir water", *Wat. Res.*, Vol.31, No.5, pp.965-972, 1997.
- [15] M. R. Collins, G. L. Amy, C. Steelink, "Molecular Weight Distribution, Carboxylic Acidity, and Humic Substances Content of Aquatic Organic Matter: Implications for Removal during Water Treatment", *Environ. Sci. Technol.*, Vol.20, pp.1028-1032, 1986.
- [16] D. M. McKnight, E. W. Boyer, P. K. Westerhoff, P. T. Doran, T. Kulbe, D. T. Andersen, "Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity", *Limnol. Oceanogr.*, Vol.46, pp.38-48, 2001.