

# 생분해에 의한 용존 자연유기물질 분광특성 및 Pyrene 결합반응성 변화

박민혜 · 허진<sup>†</sup>

세종대학교 지구환경과학과

(2008년 4월 1일 접수, 2008년 7월 23일 채택)

## Changes in Spectroscopic Characteristics and Pyrene Binding Reactivities of Dissolved Organic Matters By Biodegradation

Min-Hye Park · Jin Hur<sup>†</sup>

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

**ABSTRACT :** Changes in spectroscopic characteristics and pyrene binding coefficients of terrestrial dissolved organic matters(DOM) were investigated during microbial incubation. The incubation studies were conducted for 21 days using a leaf litter DOM and a soil-derived DOM with an inoculum from a river. The dissolved organic carbon(DOC), the specific UV absorbance(SUVA), the synchronous fluorescence spectra, and the pyrene organic carbon-normalized binding coefficient( $K_{oc}$ ) of the DOM were measured at the incubation days of 0, 3, 7, 14 and 21. After the 21-day incubation, DOC were reduced to 61% and 51% of the original concentrations of the litter DOM and the soil-derived DOM, respectively. Comparison of the spectroscopic characteristics before and after the incubation revealed that the SUVA, the fulvic-like fluorescence(FLF), the humic-like fluorescence(HLF) of the different DOM were enhanced by the incubation whereas the protein-like fluorescence(PLF) was reduced. This indicates that more aromatic and humic-like compounds were enriched during the biodegradation process while biodegradable and weak carbon structures were depleted. Irrespective of the DOM sources, SUVA values showed a positive relationship with pyrene  $K_{oc}$  with a correlation coefficient of 0.97. The FLF and HLF also exhibited good correlations with  $K_{oc}$  values although different regression equations were obtained from the different DOM. Our results suggest that the selected spectroscopic characteristics could be good estimation indices for the changes of the binding reactivity of DOM for hydrophobic organic contaminants during biodegradation process.

**Key Words :** Dissolved Organic Matter, Biodegradation, Organic Carbon-normalized Partition Coefficient, Fluorescence, Specific UV Absorbance

**요약 :** 본 연구에서는 낙엽과 토양에서 추출한 용존 자연유기물질(DOM)을 대상으로 생분해 과정 중 변화하는 분광특성과 pyrene 결합 반응성을 조사하였다. 유기물질 특성 변화 분석을 위해 용존 유기탄소(DOC), 용존 자연유기물질 내 방향족 탄소성분을 나타내는 고유흡광도(Specific UV absorbance: SUVA), synchronous 형광 스펙트럼과 유기탄소결합계수(pyrene organic carbon-normalized binding coefficient:  $K_{oc}$ ) 분석을 실시하였다. 3주간의 배양기간 동안 낙엽 추출 DOM과 토양 DOM의 DOC는 각각 61%, 51% 감소하였다. 배양 전과 후의 분광특성을 비교해 보면 단백질/아미노산 계 형광특성(PLF)은 점차 감소된 반면 SUVA, 펠빅산계 형광 특징(FLF)과 휴믹산 계 형광 특징(HLF)은 점차 증가하였다. 이러한 자연유기물질의 분광특성 변화는 생분해 과정을 통해 휴믹화가 진행되며 자연유기물질 내 비방향족 생분해성 탄소성분이 단단한 구조의 방향족 탄소구조로 변화됨을 시사한다. SUVA 값과 유기오염물질과의 결합정도를 나타내는  $K_{oc}$  값 사이에서는 시료의 종류와 상관없이 1차 상관관계( $r=0.97$ )를 보여 주어 생분해가 진행되는 동안 방향족 탄소구조 분포가 자연유기물질의 소수성 오염물질과의 결합 정도에 큰 영향을 미침을 보여주었다. 또한 형광특성 중 FLF와 HLF가  $K_{oc}$  값과 높은 상관관계를 보였으며 자연유기물질의 기원에 따라 다른 상관관계식을 보여주었다. 본 연구를 통해 생분해가 진행되는 동안 자연유기물질 성분변화 및 소수성 유기오염물질의 거동 예측에 자연유기물질의 분광특성이 좋은 모니터링 지표로 사용될 수 있음을 보여 주었다.

**주제어 :** 자연유기물질, 생분해, 유기탄소결합계수, 형광분석, 고유흡광도

### 1. 서론

자연유기물질은 수 환경 내 어디에나 존재하며 다양한 생성기원과 경로로 인해 광범위한 분자량과 작용기를 가진 복잡한 혼합체 구조를 가진다. 자연유기물질은 생분해도에 따라 크게 생분해성 물질과 난분해성 물질로 구성된다. 유

기물질 내 소수성 부분에 해당되는 휴믹물질은 난분해성 물질과 가장 관련이 깊다고 알려져 있지만 휴믹물질 중 일부는 생분해될 수 있다.<sup>1)</sup> 또한 생분해성 유기물도 휴믹화 과정을 거치면서 난분해성 물질로 바뀌는 등 생분해 과정 동안 자연유기물질 내 성분 및 구조적 특성은 크게 변화할 수 있다. Ogawa 등<sup>2)</sup>은 해양 유기물 내 존재하는 난분해성 유기물의 상당 부분이 미생물에 의해 쉽게 분해되고 변형되는 탄수화물에 기인한다고 보고한 바 있다.

수계 내에서 자연유기물질이 환경에 미치는 영향은 다양

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: jinhur@sejong.ac.kr  
Tel: 02-3408-3826

Fax: 02-499-2354

하다. 예를 들어, 자연유기물질은 탄소순환 운반자 역할을 하고 조류나 미생물의 영양분으로 이용되어 조류 증식의 원인이 되기도 한다.<sup>3)</sup> 수질관리 측면에서는 자연유기물질은 수처리 공정 시 사용되는 염소와 반응하여 독성을 가진 염소소독부산물물을 생성한다. 또한 소수성 오염물질과 결합하여 오염물의 거동, 생분해성, 독성 등에 영향을 미친다.<sup>4,5)</sup> 이러한 환경적 영향은 자연유기물질의 농도 뿐만 아니라 그 특성과도 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 자연유기물질의 특성 분석을 통해 그 환경적 영향을 예측하려는 많은 시도가 있었다. 그 중에서 소수성 유기오염물과의 결합 정도는 방향족 탄소구조 성분, 분자량 등의 자연유기물질 특성과 관련이 있다. 예를 들어, 오염물과의 결합 반응성은 유기탄소결합계수(Organic carbon-normalized partition coefficient,  $K_{oc}$ )로 정량화할 수 있으며 일반적으로 자연유기물질의 분자량이 크고 방향족 탄소구조가 더 많을수록  $K_{oc}$  값은 더 높게 나타난다.<sup>5~7)</sup>

비균질적 특성을 가진 자연유기물질은 수계 내에서 물리적 혼합, 생분해, 광분해, 흡착 등의 다양한 자연현상에 의해 그 구조 및 성분이 바뀌게 된다. 또한 이것이 자연유기물질 특성이 수계 내에서 시공간적으로 많은 차이를 보이는 원인이 된다. 자연유기물질 구조와 특성의 시간적 변화에 따라 그에 따른 환경적 영향도 크게 달라질 수 있다. 예를 들어 Lou 등<sup>8)</sup>은 광분해 과정에 의해 자연유기물질의 평균 분자량이 감소하며 이에 따라 소수성 유기오염물과의 결합 반응성이 감소한다는 것을 보고한 바 있다. Merritt and Erich<sup>9)</sup>는 자연유기물질을 원시료와 저분자량 부분으로 나누어 생분해 과정에 의한 중금속 구리 결합 반응성 변화를 비교해 본 결과, 저분자량으로 구성된 시료에서 더 많은 변화를 관찰하였다. 다양한 자연적 분해과정에서 기인한 자연유기물질의 물리화학적 특성변화 분석은 수 환경내 그 성분 분포와 역할을 보다 잘 이해하며 그에 따른 환경적 영향을 예측하는데 중요한 자료를 제공해 줄 수 있다. 특히 미생물 분해는 수계 내 자연분해에 의한 자연유기물질의 시간적 변화를 가장 잘 반영한다는 점에서 그 의의가 크다. 그럼에도 불구하고 생분해 과정 중 자연유기물질의 특성 변화 및 그 환경적 영향에 대해 연구한 예는 많지 않으며 특히 생분해 과정동안 소수성 유기오염물과의 결합 반응성 변화를 보고한 연구는 현재까지 전무하다.

일반적인 유기물질 특성 분석법으로는 총 유기 탄소(TOC) 분석법, 용존 자연유기물질 내 방향족 탄소성분을 나타내는 고유흡광도(Specific UV absorbance: SUVA), 분자량을 측정할 수 있는 size exclusion chromatography(SEC) 뿐 아니라 유기물의 구조를 분석하는 FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR 등이 있다. 그 중에서 유기물 내 단백질 계, 펩티드 계, 휴믹산 계 형광특성을 구분하는 형광측정법은 그 분석방법이 간편하고 민감도가 뛰어나 수 환경 내에서 시공간적으로 변화하는 자연유기물질 특성 변화와 성분 분포를 보다 잘 이해하기 위한 실시간 모니터링 기술로 활용할 수 있다는 장점이 있다.<sup>10,11)</sup>

본 연구의 목적은 (1) 서로 다른 기원(낙엽과 토양)을 가진 자연유기물질을 대상으로 미생물 분해과정동안 변화하는 성분 및 특성을 분광측정 결과를 중심으로 관찰하고, (2) 분해과정 중 분광특성과 소수성 유기오염물(pyrene)과의 결합 반응성사이의 상관관계를 비교하는 것이다. 특히 형광 분석을 통해 얻어지는 자연유기물질의 다양한 형광지표를 사용하여 생분해에 의한 자연유기물질 특성 변화 및 오염물 결합 반응성 정도에 대한 예측 가능성을 조사하고자 한다. 본 실험에 사용된 낙엽과 토양은 하천 내 육질성 유기물을 구성하는 대표적인 유기물 기원이 되며 빗물 등에 의해 낙엽과 토양에서 침출된 유기물은 하류 하천으로 흘러가면서 생분해과정을 거치게 된다. 본 연구에서는 이러한 자연적 과정을 동일한 환경조건 내에서 재현하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험을 위해 사용된 낙엽과 논토양은 각각 서울 근교 수락산 산림지역과 대전시 인근에서 채취하였다. 낙엽은 활엽수이며 표토층과 그 밑층에 쌓인 낙엽을 섞어 균등히 하였다. 논토양은 수분이 많은 진흙을 대상으로 하였다. 시료 내 용존 유기물질을 추출하기 위해 우선 낙엽을 통풍이 잘 되는 장소에서 충분히 건조시킨 후 큰 나뭇가지나 눈에 보이는 고형물 등을 제거 한 후에 1 cm<sup>2</sup> 넓이로 잘랐다. 이후 coffee grinder를 사용하여 자른 낙엽을 갈아서 시료 질량 당 많은 양의 자연유기물질이 추출될 수 있도록 하였다. 토양 시료는 건조 후 180 μm 공극 체를 사용하여 통과된 입자만 유기물 추출에 사용하였다.

준비된 낙엽과 토양 시료는 증류수의 부피 비율이 각각 1:10, 1:3이 되도록 혼합한 후 교반기(Wisemix, Daihan Scientific)를 사용하여 130 rpm의 속도로 24시간 동안 교반하였다. 혼합 후 고형물은 원심분리기를 사용하여 분리하였다(10,000 rpm, 30분). 상등액은 다시 0.2 μm 멤브레인 필터(cellulose acetate, Advantec)로 여과하여 잔존 미생물을 제거 하였다.

### 2.2. 배양 준비

미생물 배양 전 준비된 낙엽 및 토양 추출 유기물은 증류수로 희석하여 초기 농도 30 mg C/L정도가 되도록 하였다. 시료의 이온화 세기는 0.01 M NaCl이 되도록 하고 0.1 N HCl과 NaOH를 이용해 pH를 7.0으로 조절하였다. 배양 기간 동안 접종된 미생물에 대한 영양분 제한 가능성을 고려하여 최종시료에 C:N:P의 질량비율이 30:10:3이 되도록 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(28.6 mg/L)와 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(16.9 mg/L)을 넣은 후 멸균된 100 mL 삼각 플라스크를 준비하여 각 플라스크에 시료를 60 mL씩 옮겨 담았다. 미생물 접종을 위한 시료는 중량천의 하천수를 대상으로 하였으며 5 μm 공극 유리섬유 필터(55 mm, Advantec)를 이용하여 여과 한 후 0.2 μm 멤브레인 필터를 사용하여 접종액을 10배 농축하

였다. 각 배양 플라스크에 농축된 접종액을 1 mL씩 주입하고 용기 입구를 봉한 후 25°C에서 3주간 배양하였다. 산소주입을 위해 각 플라스크의 입구를 열어 매일 흔들어 주었다. 배양 기간 동안 3, 7, 14, 21일에 시료분석을 실시하였으며 각 날짜 별로 3개의 동일한 시료를 준비해 실험 오차를 고려하였다. 미생물 접종 후 즉시 같은 방법으로 시료 분석을 실시하여 미생물 분해 직전(0일째) 시료도 포함하였다. 모든 분석 전에는 배양시료를 0.2 µm 멤브레인 필터로 여과하여 유기물 분석 시 미생물 영향을 배제하였다.

### 2.3. 분석방법

미생물 배양에 따른 용존 자연유기물질 특성 변화를 관찰하기 위한 용존 유기탄소 농도와 고유 흡광도 측정에는 각각 총 유기탄소 분석기(TOC Analyzer, Shimadzu V)와 흡광 광도계(Evolution 60, Thermo Scientific)를 사용하였다. 또한 형광 측정과 유기탄소결합계수( $K_{oc}$ )를 구하기 위해 형광 분광계(Luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS-50B)를 사용하였다. 측정 시 형광 분광계의 여기파장과 방출파장 슬릿은 각각 10으로 고정시켰다. 배경용액으로부터 생길 수 있는 고유 형광특성을 고려하기 위해 매 측정 때마다 3차 증류수를 사용하여 형광측정을 실시하고 시료의 형광세기로부터 이를 차감 하였다. 또한 0.05 M sulfuric acid를 용매로 quinine sulfate dehydrate 100 µg/L를 제조하여 형광 측정 시 여기파장과 방출파장이 각각 350와 450 nm에 해당하는 형광세기를 시료의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로서 모든 시료의 형광세기의 단위를 quinine sulfate equivalents(QSE)로 표준화 하였다.<sup>12)</sup> 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차 랠리 산란(Raleigh scattering) 효과로 인한 용존 자연유기물질 형광특성 분석 방해 제거를 위해 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 형광 측정 전 모든 시료에 대해 흡광 광도계로 측정된 254 nm에서의 흡광도 값이 0.1 이하가 되도록 희석하여 용존 자연유기물질 자체가 흡수하는 빛으로 생길 수 있는 영향을 최소화하였다.<sup>13)</sup> Synchronous 형광 스펙트럼 분석은 여기파장과 방출파장의 차이를 30 nm로 고정하여 파장 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 한 시료에 대해 반복 측정된 결과 형광세기 및 흡광도는 1% 미만의 오차를 보여주었다.

소수성 오염물 결합성을 얻기 위해 pyrene(Aldrich, 99.9%)을 대표 오염물질로 사용하였다. Pyrene은 용존 자연유기물질과 유기 오염물간의 결합 반응성을 조사하는데 흔히 사용되는 화합물이다.<sup>5,6)</sup> Pyrene  $K_{oc}$  값을 얻기 위해 용존 자연유기물질의 농도는 15 mg C/L 이하가 되도록 하였으며 그 이상일 경우 희석하여 사용하였다.  $K_{oc}$  값은 용액의 이온화세기와 pH에 영향을 받을 수 있으므로 용액의 이온화 세기와 pH를 각각 0.1 M과 7.0이 되도록 NaCl과 0.1 N HCl 용액을 사용하여 조절하였다.<sup>14)</sup> Pyrene 농축용액은 메탄올을 용매로 사용하여 제조하였다(60 mg/L).  $K_{oc}$  실험을 위해 pyrene 농축용액 일부를 마이크로실린지를 사용하여

준비된 시료에 주입하여 시료의 최종 pyrene 농도가 12 µg/L 이 되도록 하였다. 이 때 첨가된 메탄올 부피는 전체 용액의 0.1% 이하로서 co-solvent 영향을 충분히 배제하였다. Pyrene 과 시료가 충분히 섞이도록 15분 동안 교반시키고 평형 상태가 되도록 한 후 형광측정을 실시하였다. 자연유기물질과 결합하지 않은 pyrene의 형광세기는 여기 파장 336 nm와 방출파장 373 nm에서 가장 잘 표현되었다.<sup>5)</sup> 흡광 광도계를 사용하여 같은 여기파장과 방출파장에서 시료 내 용존 자연유기물질의 흡광도를 측정하여 pyrene 형광세기 보정을 실시하였다(inner-filter correction). 이 때 용존 자연유기물질과 결합하지 않은 용존 pyrene 농도는 용존 자연유기물질이 없는 네 가지 다른 농도의 pyrene 용액으로부터의 형광세기를 이용한 표준 검정선을 토대로 정량화하였다.

시료 내 자연유기물질과 결합한 pyrene, 결합하지 않은 용존 pyrene, 용존 자연유기물질 사이의 평형상수 값을 다음과 같은  $K_{oc}$  값으로 정의할 수 있다.<sup>5)</sup>

$$K_{oc} = \frac{[Pyr - DOM]}{[Pyr]_{free}[DOM]}$$

여기서  $[Pyr-DMO]$ 은 자연유기물질과 pyrene과의 결합 농도(µg/L)이며,  $[Pyr]_{free}$ 는 용존 자연유기물질과 결합하지 않고 용해되어 있는 pyrene 농도(µg/L)이며,  $[DOM]$ 은 pyrene 와 결합하지 않고 용해되어 있는 자연유기물질 농도(mg C/L)이다.  $[Pyr]_{free}$  농도는 초기 pyrene 농도에서 용존 자연유기물질과 결합한 pyrene 농도를 차감한 값이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 배양 시기별 자연 유기물질 농도 및 고유흡광도 변화

예상대로 낙엽과 토양 시료에서 용존 유기탄소 농도는 생분해가 진행됨에 따라 공통적으로 감소하였다(Fig. 1). 낙엽 추출 유기물 시료의 경우, 용존 유기탄소(Dissolved organic carbon; DOC) 농도는 배양 초기 31.9 mg/L에서 21일째 12.2 mg/L로 감소하였다. 배양 3일째에 초기 농도로부터 약 47%가 감소해 가장 큰 변화를 보여주었고 이후 일정하게 감소하여 21일까지 최종 61%의 DOC가 감소하였다. 토양 시료의 경우, DOC가 초기 29.1 mg/L에서 배양 21일째에는 14.3 mg/L로 감소하였다. 14일 사이 가장 큰 감소율을 보여 배양 2주 동안 총 46%가 감소하였으며 최종 3주간 51%가 감소하였다. 이와 같은 DOC 감소율은 낙엽과 토양에서 추출한 자연유기물질을 대상으로 생분해도 실험을 실시한 McDowell 등<sup>15)</sup>의 결과와 잘 일치한다. McDowell 등<sup>15)</sup>은 다양한 종류의 낙엽과 토양에서 추출한 자연유기물질이 생분해되는 동안 초기 DOC의 약 50~60%가 감소되었다고 보고하였다. 같은 연구에서 생분해율은 시료의 종류에 따라 달라졌으며 90일간 장기간 배양에도 불구하고 1주일 내에 DOC 변화율이 가장 컸다.

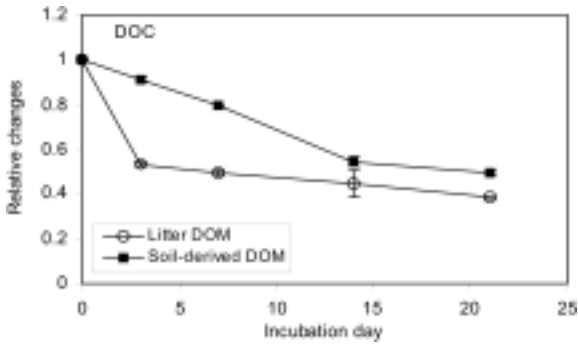


Fig. 1. Relative changes of the DOC of the samples from a litter DOM and a soil-derived DOM during the incubation.

Fig. 2는 배양 시기에 따른 용존 자연유기물질의 SUVA 값 변화를 보여 주고 있다. SUVA 값은 낙엽시료의 경우, 초기 1.60에서 배양 3주후 3.44로 증가하였으며 토양시료는 초기 1.14에서 최종 1.77로 증가하였다. 낙엽 시료에서는 DOC 변화 추세와 같이 배양 후 3일 내 SUVA 값 변화가 가장 컸다. 마찬가지로 토양 시료의 경우 7일까지 SUVA 값의 큰 변화를 보이지 않다가 7일 이후에 증가하기 시작해서 14일까지 약 30%가 증가하였다. 두 시료 모두 공통적으로 DOC는 시간이 지남에 따라 감소한 반면 SUVA 값은 DOC와 비슷한 속도로 증가하였다. 미생물 분해동안 자연유기물질의 DOC가 SUVA 값과 역 상관관계를 가지는 것은 이전의 연구결과와 잘 일치한다.<sup>16,17)</sup> 생분해 진행에 따른 SUVA 값의 증가는 자연유기물질의 구조 중 방향족 성분의 고분자 물질의 분포가 많아졌음을 시사한다. SUVA 값 변화는 미생물의 선택적 분해와 생분해성 유기물의 휴믹화로 설명이 가능하다. 다시 말해 생분해가 진행되는 동안 미생물 분해가 비교적 어려운 방향족 탄소성분은 그대로 남아 있는 반면 비방향족 생분해성 물질이 미생물에 선택적으로 먼저 생분해될 수 있다.<sup>18,19)</sup> 미생물에 의한 유기물의 휴믹화가 진행됨에 따라 SUVA 값은 증가한다고 알려져 있다.<sup>20)</sup>

3.2. 배양 시기 별 형광특성 변화

배양에 따른 각 시료의 synchronous 형광스펙트럼의 특

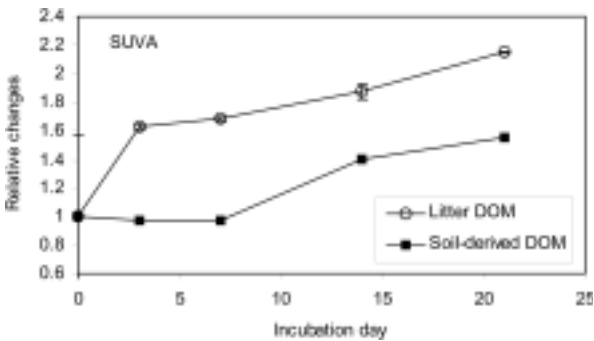


Fig. 2. Relative changes of the SUVA of the samples from a litter DOM and a soil-derived DOM during the incubation.

징을 비교하였다(Fig. 3). 일반적으로 300 nm 이하의 파장에서 나타나는 피크는 단백질/아미노산 계 형광특성으로 알려져 있으며 350 nm 근처에서 나타나는 피크를 펄빅산 계 형광특성, 350 nm 이상의 파장에서 나오는 피크는 휴믹산과 관련된 형광 특성으로 구분할 수 있다.<sup>3)</sup> 배양 시작 전 synchronous 형광스펙트럼에서 낙엽과 토양 두 시료 모두에서 300 nm 이하인 280 nm와 290 nm 파장에서 단백질/아미노산 계 형광피크(Proteti-Like Fluorescence; PLF)가 나타났다. 또한 펄빅산 계 형광특성 영역(Fulvic-Like Fluorescence; FLF)인 345 nm 파장과 휴믹산 계 형광특성 영역(Humic-Like Fluorescence; HLF)인 390 nm 파장 부근에서 공통적으로 형광피크가 관찰되었다. 두 시료 모두 미생물 분해가 진행되기 전과 3주 후를 비교해 볼 때 PLF는 미생물 분해과정 중 감소하는 반면 FLF 및 HLF는 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 단과장에서의 형광세기는 느슨한 저분자 탄소구조와 연관성이 있으며 장과장으로 갈수록 방향족과 같은 단단한 고분자 탄소구조와 관련이 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>21)</sup> 따라서 우리의 synchronous 형광스펙트럼 결과는 미생물 분해가 진행될수록 약한 탄소구조 성분(주로 비휴믹계 탄소 구조)은 감소하며 방향족과 같은 단단한 탄소구조가 많은 휴믹물질은 증가함을 시사한다. 이 결과는 배양시간에 따라 높아지는 SUVA 값 변화와도 잘 일치한다.

두 시료의 synchronous 형광스펙트럼에서 나타난 피크 값과 세 피크 값에 대한 FLF의 상대적인 비율(Relative Fulvic-like fluorescence; RFLF)을 배양시간별로 비교하였다(Table 1). 낙엽 시료의 경우, PLF는 2주의 배양기간 동

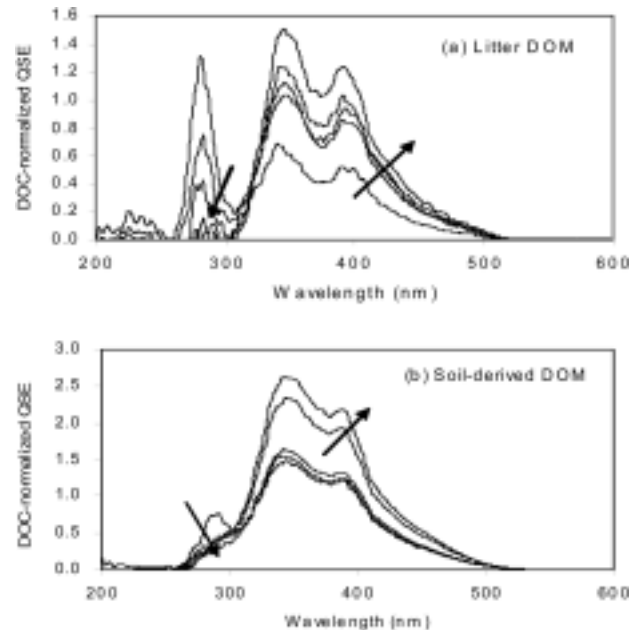


Fig. 3. Changes of the synchronous fluorescence spectra( $\Delta\lambda=30$  nm) of the samples from (a) a litter DOM (b) a soil-derived DOM during the incubation. The arrows indicate the fluorescence spectra after 0, 3, 7, 14, and 21 day-incubations, respectively.

**Table 1.** Fluorescence properties of the samples from a litter DOM and soil-derived DOM during DOM incubation

	DOC-normalized PLF <sup>1)</sup>	DOC-normalized FLF <sup>2)</sup>	DOC-normalized HLF <sup>3)</sup>	RFLF <sup>4)</sup>
<b>Litter DOM</b>				
0 day	1.30	0.65	0.49	0.27
3 day	0.67(0.10) <sup>5)</sup>	1.03(0.05)	0.84(0.01)	0.41(0.02)
7 day	0.36(0.17)	1.12(0.02)	0.93(0.02)	0.47(0.03)
14 day	0.05(0.05)	1.23(0.20)	0.99(0.13)	0.54(0.02)
21 day	0.05(0.06)	1.51(0.03)	1.21(0.05)	0.54(0.02)
<b>Soil-derived DOM</b>				
0 day	0.74	1.50	1.20	0.44
3 day	0.41(0.06)	1.54(0.02)	1.25(0.01)	0.48(0.01)
7 day	0.33(0.04)	1.64(0.01)	1.32(0.02)	0.50(0.00)
14 day	0.35(0.05)	2.34(0.16)	1.92(0.11)	0.51(0.01)
21 day	0.42(0.01)	2.62(0.10)	2.17(0.09)	0.50(0.00)

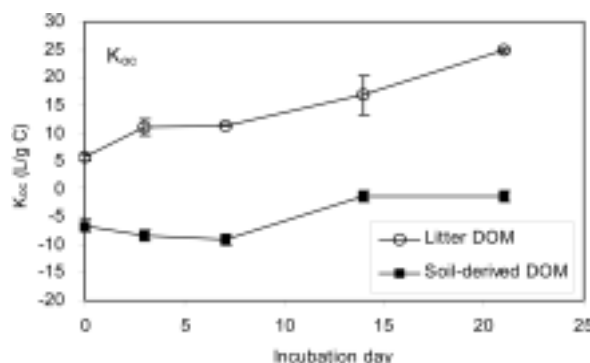
<sup>1)</sup> litter DOM-280 nm, soil-derived DOM-290 nm, <sup>2)</sup> litter DOM-345 nm, soil-derived DOM-345 nm, <sup>3)</sup> litter DOM-395 nm, soil-derived DOM-390 nm, <sup>4)</sup> The ratio of FLF to the sum of the fluorescence intensities of the three peaks <sup>5)</sup> Standard deviation based on triplicate measurements

안 96% 감소하였고 이후 더 이상의 감소를 보이지 않은 반면 FLF 및 HLF는 3주 동안 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. RFLF은 2주간 증가하다가 그 이후 더 이상 증가를 보이지 않았다. 토양 시료의 경우, PLF는 1주일 간 감소하다가 다시 점차 증가하는 경향을 보였다. 그러나 FLF, HLF는 3주간 지속적으로 증가하였다. Kalbitz 등<sup>17)</sup>의 연구에 따르면 낙엽 등 휴믹화가 덜 진행된 유기물질이 그렇지 않은 유기물질에 비해 생분해율이 더 높다고 보고한 바 있다. 또한 낙엽 등 식물쇄설물에서 추출된 용존 자연유기물질 유기탄소 농도 중 59~88%가, 논토양에서 추출한 시료에서는 14~25%가 약한 탄소 구조로 구성되어 있는 것으로 보고하였다. 이것은 배양 초기의 본 실험에서 사용된 각 시료의 PLF와 FLF의 상대적인 분포와 잘 일치한다.

시료의 종류에 따른 형광 특성의 변화 차이는 유기물의 생성기원에 기인한 것으로 판단되며 이 결과는 바꾸어 설명하면 형광 스펙트럼 결과가 유기물의 기원 추적에 유용하게 사용될 수 있음을 반증한다.<sup>3)</sup> 일반적으로 PLF 농도는 유기물 내 아미노산 및 단백질 특히 미생물 대사물질인 tryptophan과 tyrosine뿐 아니라 폴리페놀의 일종인 응축된 탄닌 형태의 화합물의 존재 시 높게 나타날 수 있다. 폴리페놀이 낙엽 등 식물의 침출수에 많이 존재한다는 점을 고려할 때 낙엽시료의 높은 PLF 농도를 설명할 수 있다. 그러나 두 시료의 형광특성 차이를 보다 더 잘 이해하기 위해서는 분자량 측정 등의 추가적인 분석이 필요하다.

### 3.3 배양 시기별 K<sub>oc</sub> 값의 변화

두 시료의 배양 시작 전과 후를 비교해 본 결과, K<sub>oc</sub> 값은 공통적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 4). 다만 낙엽



**Fig. 4.** Changes of the K<sub>oc</sub> values of the samples from a litter DOM and a soil-derived DOM during the incubation.

시료의 초기에서 21일 배양 후 K<sub>oc</sub> 값은 4.3배 증가한 반면 토양 시료는 1.2배만 증가하였다. 분자량이 크거나 방향족 구조 성분이 많은 물질인 경우 오염물질과 더 잘 결합하여 K<sub>oc</sub> 값은 높게 나타난다고 알려져 있다.<sup>6)</sup> 따라서 본 연구에서의 K<sub>oc</sub> 값의 증가는 생분해 과정이 진행됨에 따라 고분자의 방향족 구조가 상대적으로 많아짐이 그대로 반영된 것으로 보인다. 고분자의 방향족 탄소성분의 증가가 비방향족 탄소성분에 대한 미생물의 선택적 섭취에 의해 주도되는 것인지 혹은 생분해 과정 중 생분해성 유기물질의 휴믹화에 기인한 것인지는 추후 보다 체계적인 연구를 통해서 밝혀질 수 있을 것으로 기대한다. 현재까지 용존 자연유기물질 생분해 과정동안 유기오염물의 결합 반응성을 조사한 선행 연구는 없다. 그러나 광분해 과정 중 분자량과 SUVA값이 감소하고 이에 따라 K<sub>oc</sub> 값이 감소한다는 Lou 등<sup>8)</sup>의 보고는 본 연구결과와 부분적으로 잘 일치한다고 볼 수 있다.

### 3.4 배양 시기별 K<sub>oc</sub> 값과 분광특성과의 상관관계

두 가지 기원의 용존 자연유기물질에 대해 생분해가 진행되는 동안 pyrene K<sub>oc</sub> 값과 SUVA간의 상관관계를 조사하였다(Fig. 5). 유기물 기원에 상관없이 두 지표 사이에서 공통적인 1차 상관관계식을 얻을 수 있었으며 그 상관성이 아주 높았다(r=0.97). 이것은 SUVA 값이 생분해가 진행되는 동안에도 소수성 유기오염물 거동을 예측하는데 유용한 지표로 사용될 수 있으며 그 예측식은 유기물 기원에 무관할 수 있음을 시사한다. 본 연구결과는 유기물 기원별로 SUVA 값과 K<sub>oc</sub> 값 사이에 서로 다른 상관관계식을 보여 준 Lou 등<sup>8)</sup>의 보고와 대조된다.

두 가지 기원의 용존 자연유기물질에 대해 생분해 과정 동안 얻어지는 형광특성과 K<sub>oc</sub> 값 사이의 상관관계를 비교하였다(Table 2). 낙엽 시료의 경우 앞에서 제시한 네 가지 형광특성에 대해 그 상관계수(r)는 0.85~0.96 범위에 있어 대체로 높은 상관관계를 보여주었다. 토양 추출 유기물의 경우 K<sub>oc</sub> 값에 대한 상관계수가 PLF와 RFLF에서 각각 0.11과 0.41로 낮게 나온 반면 FLF와 HLF에서는 각각 0.93과 0.92의 높은 수치를 보여주었다. 두 시료에서 모두 K<sub>oc</sub> 값

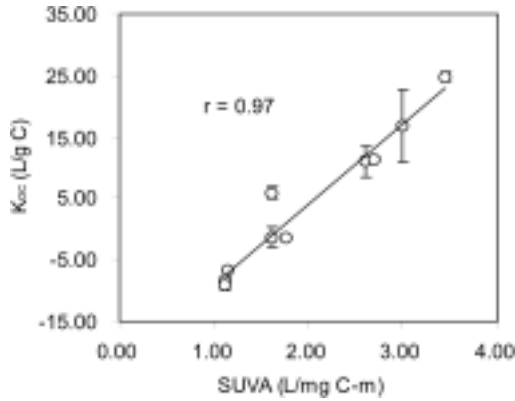


Fig. 5. A correlation between the SUVA and the  $K_{oc}$  values of the DOM samples(a litter DOM and a soil-derived DOM) during the incubation.

Table 2. Correlation coefficients between the  $K_{oc}$  values and the fluorescence properties of the samples from a litter DOM and soil-derived DOM during the incubation

	DOC-normalized	DOC-normalized	DOC-normalized	RFLF
	PLF	FLF	HLF	
<u>Litter DOM</u>				
$K_{oc}$ (L/g C)	0.85(0.07)*	0.96(0.01)	0.93(0.02)	0.87(0.06)
<u>Soil-derived DOM</u>				
$K_{oc}$ (L/g C)	0.11(0.85)	0.93(0.02)	0.92(0.02)	0.41(0.49)

\* p-values

과 가장 높은 상관계수를 보여준 형광 특징은 FLF였다. 그러나 SUVA와는 달리 시료에 따라 서로 다른 상관관계식을 보여주었다(Fig. 6). 따라서 비록 자연유기물질의 형광 특징을 SUVA값과 같이 생분해동안 유기오염물질 결합 정도 변화를 예측할 수 있는 지표로 사용할 수 있지만 자연유기물질의 기원에 따라 그 예측식이 달라질 수 있음을 보여 준다. 그러나 연구결과의 객관성을 확보하기 위해 더 많은 시료 수와 다양한 생성기원에 따른 자연유기물질을 대상으로  $K_{oc}$  값과 형광특성에 대한 연구를 추가적으로 실시할 필요가 있다고 판단한다.

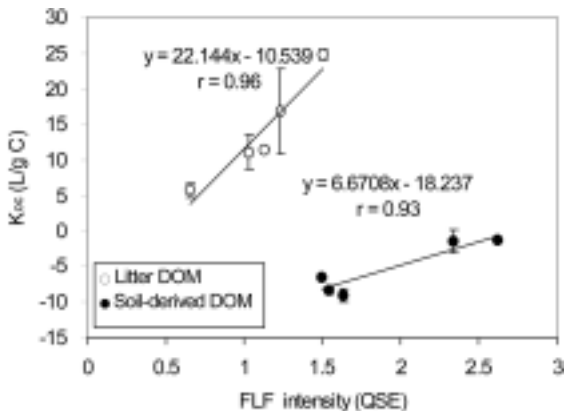


Fig. 6. Correlations between the FLF and the  $K_{oc}$  values of the DOM samples during the incubation.

#### 4. 결론

본 연구에서는 낙엽과 토양에서 추출한 용존 자연유기물질을 대상으로 생분해 과정 중 변화하는 분광특성과 pyrene 결합 반응성을 조사하였다. 3주간의 배양기간 동안 두 시료 내 DOC는 50% 이상 감소하였다. 그에 반해 방향족 탄소성분과 관련이 있는 SUVA 값은 점차 증가하였다. Synchronous 형광스펙트럼에서 얻어지는 형광특징 중 PLF는 생분해 기간 동안 점차 감소된 반면 FLF와 HLF는 증가하였다. 이러한 자연유기물질의 분광특성 변화는 생분해 과정이 진행됨에 따라 휴믹화가 진행되며 자연유기물질 내 비방향족 생분해성 탄소성분은 단단한 구조의 방향족 탄소구조로 변화됨을 시사한다. 유기오염물질과의 결합 정도를 나타내는  $K_{oc}$  값은 두 시료 모두 점차 증가하였다. SUVA 값과  $K_{oc}$  값 사이에서는 시료의 종류와 상관없이 좋은 1차 상관관계( $r = 0.97$ )를 보여 주어 생분해가 진행되는 동안에도 방향족 탄소구조 분포가 자연유기물질의 소수성 오염물질과의 결합 정도에 큰 영향을 미침을 보여주었다. 형광특징 중 FLF와 HLF가  $K_{oc}$  값과 높은 상관관계를 보였다. 그러나 자연유기물질의 기원에 따라 그 상관관계식은 달랐다. 본 연구를 통해 생분해가 진행되는 동안 자연유기물질 성분변화 및 소수성 유기오염물질의 거동 예측에 자연유기물질의 분광특성이 좋은 모니터링 지표로 사용될 수 있음을 보여 주었다.

#### 사사

본 연구는 2008년 한강 수계 환경기초조사사업 “한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구”의 일부로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- Hertkorn, N., Claus, H., Schmitt-Koppin, P. H., Perdue, E. M., Filip, Z., “Utilization and transformation of aquatic humic substances by autochthonous microorganisms,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4334~4345(2002).
- Ogawa, H., Amagai, Y., Koike, I., Kaiser, K., Benner, R., “Production of refractory dissolved organic matter by bacteria,” *Science*, **292**(5518), 917~920(2001).
- 허진, 신재기, 박성원, “하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석,” *대한환경공학회지*, **28**(9), 940~948(2006).
- Kukkonen, J., Oikari, A., “Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material,” *Water Res.*, **25**, 455~463(1991).
- Hur, J., Schlautman, M. A., “Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within a bulk humic substance,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**(5), 880~887(2003).

6. Chin, Y. P., Aiken, G. R., Danielsen, K. M., "Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(6), 1630~1635(1997).
7. Chefetz, B., Deshmukh, A. P., Hatcher, P. G., Guthrie, E. A., "Pyrene sorption by natural organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(14), 2925~2930(2000).
8. Lou, T., Xie, H. X., Chen, G. H., Gagne, J. P., "Effects of photodegradation of dissolved organic matter on the binding of benzo(a)pyrene," *Chemosphere*, **64**(7), 1204~1211(2006).
9. Merritt, K. A. and Erich, M. S., "Influence of organic matter decomposition on soluble carbon and its copper-binding capacity," *J. Environ. Qual.*, **32**, 2122~2131(2003).
10. Leenheer, J. A., Croue, J. P., "Characterizing aquatic dissolved organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(1), 18A~26A(2004).
11. Baker, A., "Inverarity, R., Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality," *Hydrological Processes*, **18**, 927~2945(2004).
12. Chen, Z. Q., Hu, C. M., Comny, R. N., Muller-Karger, F., Swarzenski, P., "Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida," *Mar. Chem.*, **104**(1-2), 98~109(2007).
13. Baker, A., "Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers," *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 948~953(2001).
14. Hur, J., "Polycyclic aromatic hydrocarbon(PAH) binding to dissolved humic substances(HS): size exclusion effect," *한국지하수토양환경학회지*, **9**(3), 12~19(2004).
15. McDowell, W. H., Zsolnay, A., Aitkenhead-Peterson J, A., Gregorich, E. G., Jones, D.L., Jodemann, D., Kalbitz, K., Marschner, B., Schwesig, D., "A comparison of methods to determine the biodegradable dissolved organic carbon from different terrestrial sources," *Soil Biol. Biochem.*, **38**, 1933~1942(2006).
16. Saadi, D., Borisover, M., Armon, R., Laor, Y., "Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence; UV and DOC measurements," *Chemosphere*, **63**(2006).
17. Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., Matzner, E., "Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties," *Geoderma*, **113**, 273~291(2003).
18. Edzwald, J. K., "Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants," *Water Sci. Technol.*, **27**, 21~35(1993).
19. Laor, Y., Avnimelech, Y., "Fractionation of compost-derived dissolved organic matter by flocculation process," *Org. Geochem.*, **33**, 257~263(2002).
20. Kalbitz, K., "Properties of organic matter in soil solution in a German fen area as dependent on land use and depth," *Geoderma*, **104**, 203~214(2001).
21. Chen, J., LeBoeuf, E. J., Dai, S., Gu, B., "Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions," *Chemosphere*, **50**, 639~647(2003).