Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 26, No. 6, pp.976-985 (2010)

XAD 수지분획과 생분해 실험에 의한 기원별 용존유기물질 특성 연구

오세진 · 최찬규* · 허 진** · 정명숙*** · 신현상†

서울과학기술대학교 환경공학과
*서울과학기술대학교 에너지환경대학원 에너지환경공학과
**세종대학교 환경에너지융합과
***국립환경과학원 한강물환경연구소

Study on the Characteristics of Dissolved Organic Matters from Diverse Sources by XAD Resin Fractiontion and Microbial Incubation Experiments

Seijin Oh · ChanKyu Choi* · Jin Hur** · Myung-Sook Jung*** · Hyun-Sang Shin†

Department of Environmental Engineering, Seoul National University of Science and Technology
**Department of energy, The graduate school of Energy and Environment, Seoul National University of Science and Technology*
***Department of Environment and Energy, Sejong University*
****Han-river Environment Research Laboratory*

(Received 29 July 2010, Revised 13 August 2010, Accepted 18 August 2010)

Abstract

In this study, characteristics of dissolved organic matter (DOM) from Lake Paldang and seven other DOM sources (lake plankton, plants, soil, composite, treated sewage) were studied using XAD resin fractionation and 28-day microbial incubation experiment. Distribution patterns of DOM-fractions, which include hydrophilic acids (HiA), hydrophilic bases (HiB), hydrophilic neutrals (HiN), hydrophobic acids (HoA), hydrophobic neutrals (HoN) and the extent of DOM biodegradation (*i.e.*, biodegradability) were different depending on the origins of the DOM samples. The DOM distribution pattern and the biodegradability were found to be effective for distinguishing the different DOM sources. The biodegradability (%) had negative correlations with the content (%) of hydrophobic fractions (Ho) and specific UV absorbance of DOM, which indicate that the Ho fractions contain more aromatic carbon structures and relatively stable during biodegradation, irrespective of the sources. To gain additional insight into the microbial transformation of the DOM, we also investigated the changes in the fraction's distribution for plankton, leaf litter and composite samples after the incubation. The results showed that biodegradation of hydrophilic fraction (Hi) causes an increase in the proportion of Ho (HoA, HoN), while biodegradation of HoA increases the HoN production.

keywords : Biodegradability, Dissolved organic matter (DOM), Hydrophobic, Microbial Changes, Resin fractionation

1. 서 론

국내 주요 호소 수에서의 최근 수질에 동향을 살펴보면 BOD는 정체 또는 감소하고 있으나 COD는 지속적으로 증가하는 경향성을 보여주고 있다(국립환경과학원, 2005; 김재구 등, 2007). 이러한 COD 농도의 증가 추세는 호소 내부 및 외부 생성기원의 다양한 COD 유발 유기물 유입 또는 생분해 및 광분해 등의 변환 반응을 통한 난분해성화에 기인한 것으로서, 그 증가 요인의 규명을 통한 체계적인 유기물 관리의 중요성이 높아지고 있다.

유기물이 수생태계에 미치는 영향은 유기물의 물리화학적 특성 및 화학적 조성(chemical composition)에 의존한다. 특히 생물학적으로 분해가 어려운(refractory) 난분해성의 용존 유기물(Dissolved organic matter, DOM)은 분해가 용이한(labile) DOM에 비교해 수계 내에서의 오랜 잔류성과 염소소독과정에서의 높은 소독부산물 생성율(Chang et al., 2001) 그리고 높은 자외선 흡수능으로 인해 수생태계에서의 주요 자외선 환경 조절 인자로 작용한다(Schindler et al., 1996; Willamson et al., 1996). 또한, DOM은 난분해성화가 진행되면서 높은 방향족 탄소 구조를 가지는 것으로 알려지며(Leenheer, 1994), 높은 방향족성 구조를 가질수록 소수성 유기오염물질(Hydrophobic organic compounds, HOCs)과의 흡착 친화력이 높아 이들의 환경 중 거동에 직접적인 영향을 미치는 것으로 보고된다(Kukkonen et al., 1990; Mei et al., 2009). 따라서 DOM에 의한 수 환경에의 영향을 보다 정확히 평가하기 위해서는 DOM 자체의 존재 함량뿐만 아니라 화학적 조성에 대한 상세한 정보가 요구된다. 수계에 존재하는 자연유기물(NOM)은 다양한 구성과 구조를 이루는 유기물 복합체로서 유기물의 화학적 조성은 지

† To whom correspondence should be addressed.
hyuns@snut.ac.kr

질 및 주변 환경, 생성 경로 등 다양한 생성기원에 따라 서로 다른 특성을 보인다(Aiken, 1985). 또한, 수계로 유입된 유기물은 광분해, 생분해에 따른 구조적 변환(transformation) 및 무기물에의 흡착에 따른 분획(fractionation) 등의 환경요인에 의해 지속적인 변화를 겪으며, 그 결과로 초기와는 다른 화학적 특성을 갖게 된다(Leenheer, 1994; Thurman, 1985). 특히, 생분해에 따른 조성변화는 유기물의 난분해성화와 관련하여 환경 중 유기물 변환에 주요인자로 널리 인정된다. 예로서 Sun 등(1997)은 *Gorgia* 강의 DOM을 대상으로 한 시공간적 변화특성 조사를 통해 하류로 갈수록 DOM의 지방족 탄소(aliphatic carbon) 함량이 낮아지며, 이는 유기물의 생분해율 감소와 높은 상관성이 있음을 밝힌 바 있으며, Kalbitz 등(2003a, 2003b)은 육지성(terrestrial) 기원의 DOM을 대상으로 암실배양 실험을 통해 배양시간이 경과함에 따라 탄수화물, 단백질 성분의 함량이 감소하면서 난분해성의 방향족 탄소함량이 높은 고분자 물질이 생성됨을 보고한 바 있다. 이러한 연구결과는 생분해에 따른 DOM의 특성 변화에 대한 유용한 정보를 제공한다. 그러나 생분해에 따른 유기물 특성 변화 정도가 기원에 따른 DOM의 초기 화학적 조성에 의존함을 고려할 때, 보다 다양한 기원에서 생성되는 DOM을 대상으로 한 화학적 조성의 특이성과 차이점 및 생분해에 따른 변화 특성등을 규명하는 것은 호소수내 유기물의 기원을 추적하는데 유용한 기초자료가 될 수 있다.

한편, 다량 다종의 유기물 복합체인 DOM을 기원별로 구분하기 위해서는 전체(bulk) 유기물을 대상으로 하기보다는 각 성분들이 가지는 일정한 물리화학적 특성(분자량, 극성도 등)을 기준으로 한 분획이 유용한 도구가 될 수 있다. XAD 수지분획을 통한 DOM 성분별 분리는 이러한 복잡한 특성의 유기물의 기원별 특이성과 차이점을 구분하는데 유용한 정보를 제공할 수 있다. 특히, Amberite 계열의 XAD-8 수지분획은 DOM의 분리에 가장 널리 활용되는 방법이며 크게 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)으로 용존 유기물을 구분한다(Leenherr, 1981; Thuman, 1985). Imai 등(2001)은 부영양호인 Kasumigaura 호소와 유입 하천수 및 다양한 유입 기원별 시료를 대상으로 XAD 수지분획과 각 성분별 자외선 흡광도 분석을 이용하여 기원별 분류 체계를 제안한 바 있으며, Aoki 등(2004)은 XAD 수지분획 연구를 통해 호소수 내 주요 COD 증가요인 물질로 소수성과 친수성의 산 성분을 제시하고, 각 성분의 주요 기원으로 유입하천 주변 토양 휴믹물질(Humic substances)과 호소 내의 플랑크톤을 제시한 바 있다. 또한, Qualls and Haines(1991) 및 Dilling and Kaiser(2002) 등은 XAD 수지분획에 따른 각 DOM 성분의 특성 조사를 통해 친수성과 소수성 성분은 서로 다른 화학적 조성을 가짐을 보고하였다. 이러한 연구 결과는 여러 기원의 용존 유기물을 대상으로 한 XAD 분획방법이 수계에 유입되는 유기물의 기원과 물질특성을 추적하는데 유용한 도구로 활용 가능함을 제시한다.

이에 본 연구에서는 최근 팔당호에서의 COD 농도의 증가 추세에 대한 기원별 DOM의 영향에 대한 기초자료를 확보하기 위한 목적으로 팔당호 시료를 포함 호수 및 상류지점에서의 기원별 6개 시료(호수 플랑크톤, 낙엽, 갈대, 퇴비, 논 유출수, 하수처리장 방류수 등)에서 채취한 DOM 시료를 대상으로 XAD 수지분획을 적용하여 각 시료의 DOM 성분별 분포 특성을 비교 조사하였다. 또한, 난분해성화에 따른 기원별 DOM의 성상변화 특성을 조사하기 위하여 암실배양(28일) 실험을 통한 각 시료의 생분해율(biodegradability)을 측정하고, 각 DOM 성분별 분포 변화를 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료채취

시료는 팔당호 내 유기물 성상에 영향을 줄 수 있는 내부 및 외부 기원을 대상으로 하였다. 외부기원으로는 대표적인 비점 오염원인 밭토양, 논물, 낙엽, 갈대, 퇴비 및 점오염원인 하수처리장 방류수를 사용하였으며, 내부 생성기원으로는 조류를 사용하였다. 밭토양, 갈대 및 낙엽은 2009년도 5월 건기 시 북한강 수계에서 채취하였다. 밭토양은 강원도 평창군 용평면 일대(W 37° 46' 54.9" E128° 44' 11.06")의 고랭지 채소밭 시료, 낙엽은 강원도 인제군 북면 일대(W38° 9' 57.9" E128° 15' 35.2") 활엽수 시료, 갈대는 강원도 평창군 용평면 일대(W37° 46' 9" E128° 44' 6")에서 각각 채취하였다. 각 시료는 대표성을 확보하기 위해 반경 1 km 이내 지점에서 세 지점 이상 채취한 후 혼합하여 사용하였다. 퇴비는 돈분 부산물 시료(돈분 48% 함유)를 구입하여 사용하였다.

플랑크톤(plankton)기원 유기물은 2009년도 5월 건기 시 플랑크톤 네트(Wildcore Plankton net, 10～20 μm)를 이용하여 팔당호 상층부의 조류를 최대한 수집한 고농도의 플랑크톤 용액을 사용하였다. 이 시점에서의 호 내 플랑크톤 우점 종은 *Aulacoseria granulate var. angustissima* 로 보고된 바 있다(김진근 등, 2009). 팔당호 시료는 2009년도 5월 팔당호 취수구에서 채취하였으며, 논물 유출수 시료는 팔당호 상류(충북 홍성군)에서 방류수 시료는 팔당호 상류에 위치한 W처리장(활성슬러지 공법)에서 각각 채취하였다. 팔당호, 논물 및 방류수 시료의 경우에는 강우에 영향을 조사하기 위해 각각 2009년 5월과 8월(강우 시) 2회 채취하였다. 앞서 제시한 밭토양, 논물, 낙엽, 갈대, 조류 등의 경우 시료채취 위치에 대한 자세한 설명은 문헌에 제시되어 있다(Hur, 2010).

2.2. 용존 유기물(DOM) 추출 및 농축

낙엽과 갈대 및 토양 기원 DOM은 시료 일정량(g)을 증류수에 넣어 시료(g) 대 증류수(mL) 비율을 각각 1:20, 1:20, 1:3이 되도록 혼합한 후 교반기(Wisemix, Daihan Scientific) 위에서 130 rpm의 속도로 24시간동안 교반하여 추출하였다. 교반 후 상등액은 원심분리기(10,000 rpm, 30분)를 사용하여 고형물과 분리하였다. 낙엽과 갈대는 건조 후 추출 효

율을 높이기 위해 1 cm^2 크기로 잘라 사용하였으며, 토양시료는 건조 후 180 ㎛ 공극체를 사용하여 통과된 입자를 유기물 추출에 사용하였다. 퇴비의 경우도 증류수와 1:10으로 유지한 채 앞서와 동일한 방식으로 혼합 교반하여 DOM을 추출하였다. 조류기원 DOM은 고농도 플랑크톤 용액을 6시간 동안 주기적으로 여러 번 흔든 후 GF/F 필터로 여과하였다. 방류수와 논 유출수는 DOM의 농도가 낮아(3 ~ 5 mg C/L) 현장에서 직접 나노여과 장치(NE4040-90, 웅진화학; pore size 250 ~ 400 Da)을 사용하여 농축하여 사용하였다.

2.3. 난분해성 유기물 농도 결정

기원별 시료의 생분해성(biodegradability)을 평가하기 위한 난분해성(refractory)의 용존 유기물(R-DOM) 농도 분석은 하천 및 하폐수 시료의 생분해도 실험에서 흔히 사용되는 Servais 등(1989) 방법에 준하여 암실 배양법을 통해 실시하였다. 즉, 준비된 용존 유기물 시료는 살균 처리한 배양 플라스크(300 mL)에 옮긴 후 증류수로 희석하여 약 30 mg C/L의 농도로 맞추었으며, C/N/P의 질량비가 30:10:3이 되도록 충분한 양의 염량염류(NH_4NO_3와 K_2HPO_4)를 첨가하였다. 용액의 이온강도는 NaCl을 첨가하여 0.01 M로 유지하였으며 용액의 pH는 0.1 M HCl 또는 NaOH를 사용하여 pH 7로 조절하였다. 준비된 시료는 식종액 4 mL를 첨가하고 밀봉한 후 20°C에서 28일 동안 암실 배양하였다. 식종액은 한강과 팔당호 상층 수(~0.3 mg C/L)를 사용하였으며, 배양시료는 암실 배양하는 동안 산소가 부족하지 않도록 개봉 상태에서 매일 공기 중에서 약 10분 동안 충분히 흔들어 주었다. 암실 배양 후 시료는 PTFE 재질의 0.45 µm syringe filter(PALL. Co. Ltd)를 이용하여 여과한 후 여액의 잔류 유기물의 농도를 측정하였다.

2.4. XAD 수지에 의한 DOM의 분획

DOM의 분획은 Leenheer(1981) 및 Imai 등(2001)의 방법에 따른 XAD/AGMP 수지 흡착법을 적용하였으며, 소수성 산(Hydrophobic acid, HoA), 소수성 염기(Hydrophobic neutral, HoN) 및 친수성 산(Hydrophilic acid, HiA), 친수성 염기(Hydrophilic base, HiB), 친수성 중성(Hydrophilic neutral, HiN) 등 5개의 유기물 성분으로 분류하였다. Table 1은 각 분획성분에 해당하는 DOM 성분을 제시한 것이다. 친수성 성분(Hydrophilic fractions, Hi)은 물 분자와 결합을 만들기 쉬운 성분으로서 카르복실산과 단백질, 탄수화물 등의 작용기를 포함하며, 소수성(Hydrophobic fractions, Ho)은 물분자와 결합을 만들기 어려운 성분으로 탄화수소, 카보닐(소수성 중성) 및 휴믹물질(소수성 산) 등의 화합물을 포함한다(Imai et al., 2001; Thurman, 1985).

본 연구에서 사용한 XAD 수지는 Amberlite계열의 XAD-8 (Aldrich Co)로서 입자크기 40 ~ 60 mesh, 평균비표면적 160 m^2/g, 평균공극 225 Å이었다. XAD 수지는 사용에 앞서 불순물을 제거하였으며, 상세한 정제과정은 문헌에 제시하였다(오세진 등, 2009). 친수성 산, 염기, 중성 성분의 분리를 위해 사용한 강산성 양이온교환수지와 강염기성 음이온

Table 1. Functional groups on the fraction of the DOC (Thurman, 1985)

Fraction		Solute compound classes
Ho	HoA	Humic/Fulvic acids, Medium chain (C_5-C_9) carboxylic acids, 1-2 aromatic rings phenols
	HoN	Hydrocarbons, Long chain (>C_9) amines, aldehydes, ketones, carboxylic acids, Multi-rings (>3) aromatic carboxylic acids
Hi	HiA	Hydroxy acids, Short chain (<C_5) carboxylic acids Polyfunctional carboxylic acids
	HiB	Pyridine, Amphoteric proteinaceous material (amino acids, amino sugars, peptides, and proteins)
	HiN	Polysaccharides and carbohydrates

교환수지는 각각 AGMP-50(hydrogen-form, Aldrich Co., Amberite)과 AGMP-1((hydrogen-form, Aldrich Co., Amberite)을 사용하였으며, 사용에 앞서 메탄올에서 24시간 Soxhlet 추출 세정 후 각각 증류수와 1 M NaOH를 사용하여 세정하였다(Imai et al., 2001). 용존 유기물 성분별 분리는 Fig. 1과 같은 분획과정을 거쳤으며, 요약하면 다음과 같다. (i) XAD 수지, 양이온교환수지 및 음이온교환 수지를 서로 다른 플렉스칼럼(2.5 cm × 50 cm)에 6 cm 높이(~10 mL)까지 충진한 후, 각각 0.1 M HCl, 1 M HCl 및 1 M NaOH 약 100 mL을 흘려주어 각 컬럼의 수지를 전처리 한다. (ii) pH 2로 조절한 시료 용액(~30 mg C/mL, DOC_1) 200 mL를 XAD 플렉스칼럼에 1.0 ~ 1.5 mL/min 의 유속으로 흘려준다. 이 과정에서 소수성 성분(Ho)이 Van der Waals 인력(소수성 결합)에 의해 XAD 수지에 흡착된다. (iii) 플렉스 컬럼을 통과하는 초기 유출수 10 mL(dead volume)을 버린 후, 나머지 200 mL의 유출수(DOC_2)를 받는다. 이 부분은 XAD 레진에 흡착되지 않는 친수성 유기물 성분(Hi)에 해당한다. (iv) 0.1 N NaOH를 칼럼의 역방향으로 통과시켜 레진에 흡착된 소수성 성분(DOC_3)을 용리시킨다. (v) AGMP-50

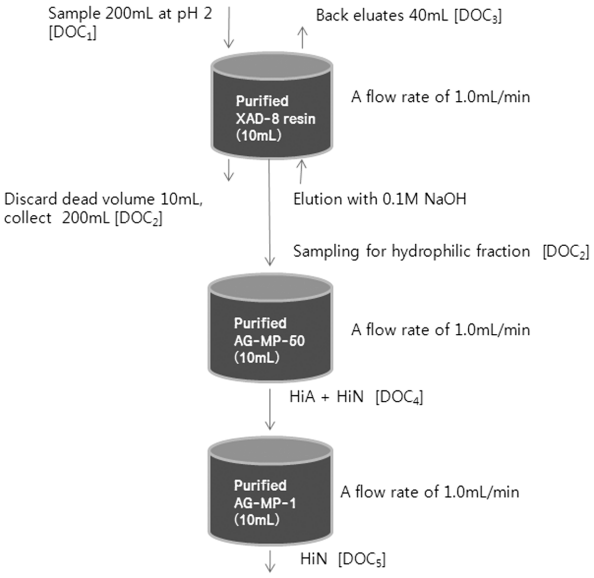

Fig. 1. Schematic diagram of the fractionation procedure for dissolved organic carbon.

플렉스컬럼(2.5 cm × 50 cm)에 단계(iii)의 XAD 컬럼 유출수(DOC_2) 중 분석시료(50 mL)을 제외한 나머지 150 mL을 1.0 ~ 1.5 mL/min 의 유속으로 흘려준다. 이 과정에서 친수성 염기(HiB) 성분이 이온교환에 의해 AGMP-50 컬럼에 고정된다. (vi) 컬럼을 통과하는 유출수(150 mL, DOC_4)를 받는다. 이 부분은 양이온교환수지를 통과한 친수성 산과 중성 성분(HiA + HiN)에 해당한다. (vii) AGMP-1 플렉스컬럼(2.5 cm × 50 cm)에 단계(vi)의 AGMP-50 컬럼 유출수(DOC_4) 중 분석시료(50 mL)을 제외한 나머지 100 mL을 1.0 ~ 1.5 mL/min 의 유속으로 흘려준다. 이 과정에서 친수성 산(HiA) 성분이 이온교환에 의해 AGMP-1 컬럼에 고정된다. (viii) 컬럼을 통과하는 유출수(100 mL, DOC_5)를 받는다. 이 부분은 음이온교환수지를 통과한 친수성 중성(HiN) 성분에 해당한다.

이상의 XAD/AGMP 수지 분리에 따른 DOM의 성분별 함량은 각 시료수의 용존 유기탄소(DOC, mg/L) 농도를 측정 한 후, 이들 DOC 농도로부터 다음의 계산식 (1) ~ (6)을 통해 결정하였다. 여기서, B_1과 B_2는 바탕(blank)시료의 DOC 농도(mg/L)로서 각각 XAD 수지를 충전한 칼럼을 통과한 0.1 N HCl와 0.1 N NaOH 용액에 해당하며, B_3와 B_4는 각각 양이온교환수지(AGMP-50)와 음이온교환수지(AGMP-1)를 통과한 증류수의 DOC 농도(mg/L)에 해당한다. 본 실험에서의 B_1, B_2, B_3, B_4는 값은 각각 0.57(av)± 0.21(sd), 0.78±0.32, 0.48±0.24 및 0.56±0.30로서 용존 유기물 성분별 농도 결정에 미치는 영향은 미미한 수준이었다.

$$\text{친수성 유기물 성분(Hi)} = DOC_2 - B_1 \quad (1)$$

$$\text{소수성 유기물 성분(Ho)} = DOC_1 - (DOC_2 - B_1) \quad (2)$$

$$\text{소수성-산 성분(HoA)} = (DOC_3 - B_2) \times (\text{NaOH 용리부피}/200) \quad (3)$$

$$\text{소수성-중성 성분(HoN)} = \text{Ho} - \text{HoA} \quad (4)$$

$$\text{친수성-염기 성분(HiB)} = (DOC_2 - B_1) - (DOC_4 - B_3) \quad (5)$$

$$\text{친수성-산 성분(HiA)} = (DOC_4 - B_3) - (DOC_5 - B_4) \quad (6)$$

$$\text{친수성-중성 성분(HiN)} = (DOC_5 - B_4) \quad (7)$$

2.5. 분석방법

DOC 농도(mg/L)는 총유기탄소 분석기(Shimadzu V-series, TOC-CPH)를 사용하여 측정하였다. DOC 농도는 각 시료당 3회 반복 측정하여 얻은 측정값의 평균으로 나타내었으며, 농도 검정을 위한 표준시료로는 Potassium hydrogen phthalate(Nacalai Tesque,. lot no. M6M0255)를 사용하였다. DOM의 흡광분석은 자외선-가시광선 분광분석기(Shimadzu, UV-1601PC)를 사용하여 측정하였다. 각 시료의 SUVA (specific UV absorbance, UV_{254}/DOC) 값은 일정 DOC 농도(~ 10 mg/mL)의 시료 용액을 10 mm 석영 셀에 담아 254 nm에서의 흡광도 값을 각 시료의 유기탄소농도를 나누어 줌으로서 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기원별 용존 유기물 성상 분포

기원별 DOM의 성분별 분포 함량(%)은 친수성(Hi)과 소수성(Hi) 성분으로 구분하여 Table 2에 제시하였다. 유기물 성분별 분포는 Ho가 23.3 ~ 85.2%, Hi가 14.8 ~ 76.7%의 범위에서 기원에 따라 서로 다른 분포특성을 보였다. 팔당호(PD) 시료에서는 Ho 함량이 52.8%로 Hi(47.2%)에 비교해 높게 분포하였으며, 기원별로 Ho 는 외부생성 기원에 해당하는 낙엽(LT)과 퇴비(CP), 밭토양(FS), 논물(PW) 및 하수처리장 방류수(TS) 등에서 높고, Hi는 갈대(RD) 및 호소 내 주요 내부생성기원으로 알려진 플랑크톤(PK) 시료에서 높았다. 친수성에 대한 소수성 성분 함량비(즉, Ho/Hi)로 비교한 결과, 퇴비가 5.78로 가장 높은 소수성 분포비를 보였으며, 낙엽(3.12), 밭토양(2.37), 방류수(2.35), 논물 유출수(1.26) 및 조류(0.72), 갈대(0.3) 등의 순이었다. 일반적으로 Ho 성분은 주로 방향족성의 구조로서 난분해성을 띠며(Dilling and Kaiser, 2002; Qualls and Haines, 1991), Hi에 비교해 중금속 및 소수성 오염물질의 수중 용해성 증가와 소독 부산물(DBPs) 생성 등 환경학적으로 더 중요한 의미를 가지는 것으로 알려져 있다(Mei et al., 2009; Schindler et al., 1996; Wei et al., 2009). 따라서 이들 Ho과 Hi 성분 분포 특성에 대한 정보는 주어진 환경에서의 DOM의 특성과 환경에의 영향을 이해하는데 유용한 기초자료가 될 수 있다.

Table 2. Biodegradability, distribution of hydrophilic (Hi) and hydrophobic (Ho) fractions and SUVA values for DOMs extracted from diverse sources

Source	Biodegradable C[a], %	DOC fractions, %		Ho/Hi	$SUVA_{254}$ ($L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$)
		Hi	Ho		
Lake plankton (PK)	94.4	58.3	41.7	0.72	0.8
Reed (RD)	87.3	76.7	23.3	0.30	1.1
Leaf litter (LT)	48.9	24.3	75.7	3.12	2.4
Composite (CP)	<0.2	14.8	85.2	5.78	3.5
Field soil (PS)	22.0	29.6	70.4	2.37	3.0
Paddy water (PW)	8.2	44.2	55.8	1.26	2.8
Treated swage (TS)	20.7	29.8	70.2	2.35	1.7
Paldang lake (PD)	30.7	47.2	52.8	1.12	1.4

[a][(DOC value before incubation - DOC value after incubation))/DOC value before incubation] × 100 (%)

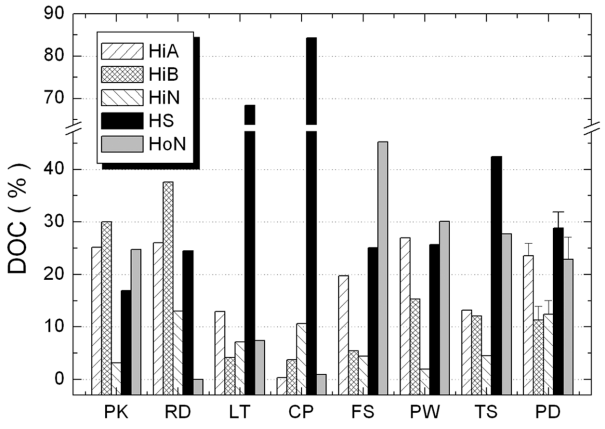

Fig. 2. Fractionation for DOMs extracted from diverse sources: DOM sources are PK, lake plankton; RD, reed; LT, leaf litter; CP, composite; FS, field soil; PW, paddy water; TS, treated sewage; PD, lake paldang. Error bars for PD represent ±1 standard deviation (σ) of the mean.

Fig. 2는 앞선 유기물 성상별 분포의 차이를 보다 자세하게 비교하기 위하여 Ho와 Hi 성분을 각각 산, 염기, 중성 등으로 세분화하여 분리·도식화한 결과이다. 각 DOM 성분별 주요 화합물 군은 Table 1에 제시하였다. XDA 분획방법의 재현성은 팔당호 시료를 대상으로 3회 반복 수행한 결과, 상대표준편차(RSD) 값이 10～24% 범위에서 나타났다. HoA와 HiA에서 각각 10.4 10.1%의 상대적으로 낮은 RSD 값을 보였으며, HoN 및 HiN, HoB에서는 18～24%의 RSD 값을 나타냈다. 이는 Imai 등(2001)이 평가한 XAD 분획의 재현성 평가결과와 유사한 수준이었다. 팔당호 시료의 경우 주요 DOM 성분은 HoA, HoN 및 HiA 성분으로 각각 28.9, 22.8 및 23.6%의 분포를 보였다. 이는 일반적인 하천과 호소수에서의 DOM 분포 연구 결과와도 일치하는 것으로서 Imai 등(2001)은 HoA와 HiA가 수계의 주요 용존 유기물 성분임을 보고한 바 있다.

퇴비와 낙엽에서는 흔히 휴믹산(humic acid) 또는 풀빅산(fulvic acid)으로 알려진 HoA 성분이 각각 84.3과 68.4%로 매우 높게 나타났다. 밭토양과 논물 시료의 경우, 주요 DOM 성분은 HoN로 각각 45.3과 30.1%의 분포를 보였다. 이들 HoA와 HoN 성분은 대부분 난분해성을 띠는 유기물 성분에 해당하는 것으로 알려져 있으며, 국제휴믹학회(IHSS)에서는 이들 소수성 성분을 모두 휴믹물질(HS) 군으로 분류하고 있다(Thurman, 1985). 하수처리장 방류수 시료에서도 이들 HoA와 HoN 성분이 각각 42.4와 27.8%로 주요 DOM 성분에 해당하였다. 한편, Hi 중에서는 플랑크톤, 갈대, 퇴비시료를 제외하고 저분자 유기산(카르복실산류)에 해당하는 HiA가 주요 성분이었으며 시료의 기원에 따라 12.9～24%의 분포범위를 나타냈다. 상대적으로 높은 Hi 함량분포(> 54%)를 가진 플랑크톤과 갈대에서는 HiB(단백질, 아미노산류)가 주요 Hi 성분으로 각각 29.0, 37.6%의 함량분포를 보였다.

3.2. 기원에 따른 DOM의 생분해율(biodegradability) 비교 및 XAD 분획결과 및 SUVA 값과의 상관성 해석

Fig. 3는 기원에 따른 DOM의 생분해율(%)을 도식화하여 제시한 것이다. DOM의 생분해율은 원 시료의 DOC 농도와 28일 암실배양 후의 잔류 용존 유기탄소 농도(R-DOC) 측정값을 사용하여 도출하였다(Table 2). 플랑크톤과 갈대 기원 시료에서는 각각 94.4와 87.3%로 높은 생분해성을 보였으며, 낙엽기원에서는 48.9%의 중간 수준을 보인 반면, 퇴비, 밭토양, 논물, 방류수 등에서는 30% 이하의 낮은 생분해성을 나타냈다. 이로부터 난분해성의 DOM 포함정도는 기원에 따라 차이를 보이며, 밭토양, 논물 등 토양기원과 방류수 등에서 높고, 생물학적 기원의 플랑크톤과 갈대 및 산림기원의 낙엽 등에서는 상대적으로 낮은 농도의 난분해성 물질을 포함함을 알수있다. 유사한 결과로서 Kalbitz 등(2003b)와 Yano 등(2000)은 토양기원의 용존 유기물에서는 10～50%의 낮은 생분해율을 보이는 반면, “휴믹화(degree of humification)”가 덜 진행된 산림기원(낙엽, 짚, 갈대 등)에서는 60～90%의 높은 생분해율을 보이는 것으로 보고한 바 있다. 한편, 방류수에서 높은 난분해성 물질 분포를 보인 이유는 생물학적 처리공정과정에서 생분해성 유기물이 제거되면서 상대적으로 분해가 어려운 난분해성 물질이 잔류 또는 생성되었기 때문으로 해석된다. Namour and Moulller (1998)은 하수처리장 방류수를 대상으로 한 암실배양 실험을 통해 암실배양 후 휴믹물질(HS)과 같은 난분해성 물질이 10～40%이상 증가하며 이러한 잔류 유기물은 수계에 영향을 줄 수 있음을 제시한 바 있다. 한편, 다양한 기원이 혼합된 팔당호 시료에서는 약 30%의 낮은 생분해율을 띠어 난분해성의 물질이 상당량 존재함을 알 수 있다.

강우에 의한 영향을 평가하기 위해 논물, 방류수 및 팔당호 등 조사 대상 시료 중 강우의 영향을 받을 수 있는 물시료를 대상으로 강우 전·후 채취시료의 생분해율을 비교하였다. 그 결과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 강우 후에 생분해율이 감소하는 경향을 관찰하였다. 논물과 방류수 기원의 경우 강우 후 각각 약 14와 5%의 생분해율 감소가 관찰되었으며, 팔당호 시료에서도 약 10%의 감소를 보였다. 이러

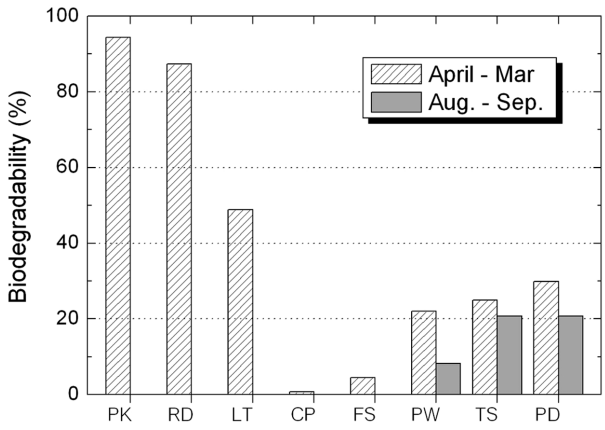

Fig. 3. Biodegradability for DOMs extracted from diverse sources.

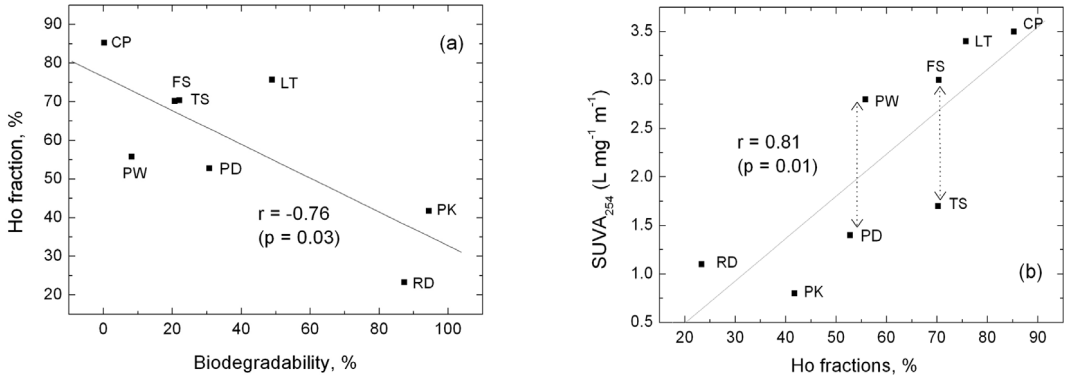

Fig. 4. Correlation between (a) biodegradability and content (%) of Ho fraction and (b) the Ho fraction and UV absorbance at 254 nm ($SUVA_{254}$) for DOMs from diverse sources.

한 결과는 강우의 영향으로 난분해성 물질의 유입 농도가 증가하였기 때문으로 해석된다. 유사한 예로서 오세진 등(2009)은 남한강 수계에서의 강우 유출수를 대상으로 한 XAD 분획 연구를 통해 강우 시 난분해성으로 알려진 HoA를 포함한 Ho 함량이 증가함을 밝혔으며, 유순주 등(2005)은 국내 용담호와 대청호 호수수 및 하천수를 대상으로 한 년 중 DOM의 함량분포를 조사한 결과에서 여름철 집중 강우 후 소수성의 DOM이 증가하며, 유출된 유기물은 난분해성물질로 잔류함을 보고한 바 있다.

앞서 얻어진 자료를 토대로, 기원별 시료의 생분해율과 DOM 성분 분포와의 관련성을 조사하였다. 그 결과 생분해율은 Ho 함량이 낮을수록 또는 Hi 함량이 증가할수록 증가하는 경향성을 관찰하였다. 즉, Fig. 4(a)에서 볼수 있듯이 Ho 함량(%)과 생분해율 간에는 상관계수(r) -0.76 (p = 0.03)으로 유의한 음(negative)의 상관성을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 기원에 따른 차이에도 불구하고 Hi가 미생물에 의해 쉽게 생분해되는 반면, Ho는 난분해성을 띠는 경향이 있음을 입증하며, 기존 연구에서 개별 기원의 용존유기물 시료(토양기원, 방류수, 퇴비 등)를 대상으로 얻은 생분해율 평가 연구결과를 보다 일반화하는 결과로서 의미가 있다(Kalbitz, 2003b; Namour and Mouller, 1998; Said-pullicino and Gigliotti, 2007). 또한 본 연구결과는 원 시료 중 탄수화물, 단백질 등 미생물의 기질로 쉽게 이용될 수 있는 유기물 성분(즉, Hi) 함량이 높을수록 유기물 전체의 생분해율이 높아질 수 있다는 기존 연구결과의 해석을 뒷받침한다(Hur et al., 2009; Yanagi et al., 2002).

Ho 성분함량이 높을수록 DOM의 생분해율이 감소하는 경향성은 포함된 유기물의 방향족 탄소함량과 관련이 있음을 SUVA 값과의 상관성 해석을 통해서 확인할 수 있었다. SUVA 값(UV_{254}/DOC, $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$)은 방향족 탄소함량과 정량적인 상관성이 높아(이두희 등, 2008; Kalbitze et al., 2003a), 유기물의 방향족 탄소함량 지표로 흔히 사용된다. SUVA 값은 0.8～3.5 범위에서 기원에 따라 차이를 보였으며(Table 1), Ho 함량과 상관계수(r) 0.81 (p = 0.01)로 높은 양(positive) 상관성을 보였다(Fig. 4(b)). 이는 DOM 성분의 방향족 탄소 함량이 높을수록 소수성을 띠며, 이로 인해 유기물은 보다 난분해성을 띠게 됨을 의미한다(Kalbitz et al., 2003b; Said-Pullicino et al., 2007). 이러한 사실은 기원별 DOM의 SUVA 값과 생분해율 사이의 상관성 해석결과(r = -0.70, p = 0.05)를 통해서도 확인하였다(data not shown).

한편, Fig. 4(b)에서 볼 수 있듯이 PD와 PW 및 TS와 FS 등은 유사한 Ho 함량에도 불구하고 현저히 다른 SUVA 값을 나타냈다. 즉, PD와 PW의 Ho 함량은 약 55%로 유사하나 SUVA 값은 각각 1.4와 2.8로 약 2배의 차이를 보였으며, TS와 FS의 Ho 함량은 약 70%로 유사하나 SUVA 값은 각각 1.7와 3.0으로 큰 차이를 보였다. 이는 기원에 따른 Ho 성분 자체의 구조적 특성의 차이에 기인한 것으로 해석된다. Thuman(1985)에 따르면 XAD 수지로 분리한 Ho에는 대표적인 방향족성 화합물인 휴믹물질 이외에도 기원에 따라 상대적으로 낮은 흡광계수를 가지는 이중결합의 알킬화합물 등이 포함될 수 있음을 제시하였으며, Aiken(1985)과 Chen 등(2003)은 자연 유기물의 방향족 구조는 휴믹화가 진행될수록 단순 고리 형태에서 불포화(이중 결합) 치환기의 결합 및 다환 방향족 고리 형태 등 보다 단단한(condensed) 고분자 물질로 변형됨을 제시한 바 있다. 따라서 PD 시료에서의 상대적으로 낮은 SUVA 값은 호소 내 주요 내부생성 물질로서 낮은 흡광계수를 가지는 플랑크톤 기원(PK) Ho 등의 혼합에 기인한 것으로 판단되며, TS에 비교해 FS에서 높은 SUVA 값은 토양기원이 수계에 존재하는 휴믹물질에 비교해 보다 높은 휴믹화 단계의 물질 특성을 가진다는 일반적인 사실과도 일치한다(Aiken et al., 1985).

3.3. 생분해에 따른 DOM 성분별 분포 변화 특성

수계에 유입된 유기물은 생분해를 통해 이산화탄소로의 무기질화(mineralization) 또는 생물학적 변환(microbial changes) 과정을 거친다. 기존 연구에 따르면 일반적으로 DOM은 생분해과정을 거치면서 탄수화물, 단백질 계 등의 친수성 유기물이 미생물의 먹이로 우선적으로 사용되고 방향족계의 난분해성 유기물이 잔류 또는 생성되는 것으로 보고되었는데, 이러한 변환과정은 유기물의 기원과 화학적 조성 및 특정 미생물 종이나 군집 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Kalbitz et al., 2003a, 2003b; Said-Pullicino and Gigliotti, 2007). 특히, Yanagi 등(2002)과 Almendros

and Dorado(1999) 등은 난분해성으로 분류되는 휴믹물질도 생분해에 기인한 "휴믹화 과정(humification)"을 통해 지속적인 물질 변환이 일어나며, 변환의 정도는 휴믹물질의 기원 및 물질특성(탄수화물과 방향족 탄소 함량비, 탄소골격 특성 등)에 따라 다름을 제시한 바 있다. 이러한 사실로부터 생분해에 따른 각 DOM 성분별 분포 변화 특성 조사는 기원별 유기물 특성에 대한 보다 상세한 정보를 제공할 수 있을 것으로 판단된다. 이에 본 연구에서는 앞선 연구결과를 토대로 생분해율이 서로 다른 플랑크톤(94.4%), 산림기원의 낙엽(48.9%) 그리고 토양 비료로 흔히 활용되는 퇴비(<0.2%) 시료를 대상으로 원 시료와 28일 암실배양 후 DOM의 성분별 분포 변화 특성을 비교 조사하였다. 얻어진 결과는 Fig. 5와 Table 3에 요약하여 제시하였다.

플랑크톤기원의 경우, 원 시료(DOM)에서의 Hi와 Ho 성분은 각각 58.3, 41.7%이었으나 암실 배양 후 잔류 용존 유기물(R-DOM)에는 각각 38.1과 64.9%로서 Hi가 감소하고 Ho 함량이 증가하였다(Table 3). Ho/Hi 비율로는 약 2.4배의 Ho 함량 증가 비에 해당한다(07 vs 1.7). 플랑크톤 기원 DOM의 높은 생분해율(94.4%)을 고려할 때, 이러한 Ho/Hi 비율의 증가는 생분해과정에서 단백질, 아미노산, 유기산 등의 Hi 성분이 난분해성의 Ho로 변환 또는 미생물에의 분해가 어려운 지방족 알킬 화합물(HoN)등의 잔류에 기인한 것으로 해석된다(Lara and Thomas, 1995). 이는

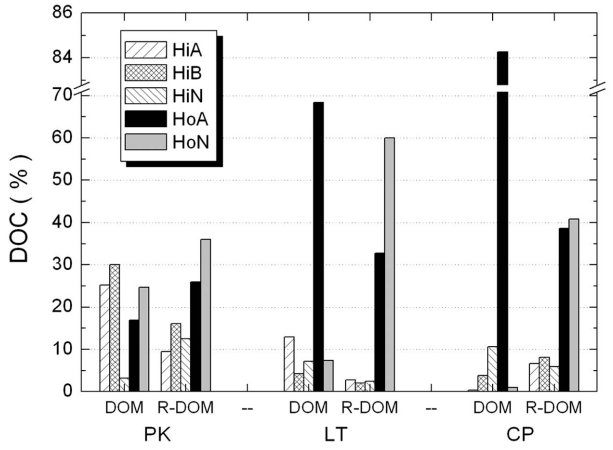

Fig. 5. Fractionation for DOM(before incubation) and R-DOM (after incubation) from different sources: DOM sources are PK, lake plankton; LT, leaf litter; CP, composite.

Table 2에서 제시한 유기물 성분 분포 변화율(changes, %) 결과를 통해서도 확인할 수 있다. 즉, 암실 배양 후 Hi는 20.2% 감소한 반면, HoA와 HoN은 각각 8.9와 11.3%의 증가를 보였다. 유사한 결과로서 Lara and Thomas(1995)는 해양 조류기원 DOM의 암실배양(in Thalassissira tumida) 실험을 통해 배양시간 초기 20일 경과시점까지 XAD 수지에 흡착되는 Ho 농도가 점진적으로 증가함을 확인한 바 있으며, Hur(2010)는 조류기원 DOM의 동시형광(synchronous fluorescence) 분석을 통해 암실 배양 후 원 시료에 비교해 단백질 계열(PLF)의 형광피크가 감소하면서 휴믹계열(FLF, HLF 등)의 형광 피크가 증가함을 보고한 바 있다.

한편, 플랑크톤기원 시료의 R-DOM에 존재하는 Hi 성분(38.1%)은 원 시료의 생분해과정에서 난분해성화된 Hi성분 및 미생물의 대사산물(microbial metabolites)로 생성된 탄수화물, 단백질 등이 포함된 것으로 해석된다(Kalbitz et al., 2003b). 이러한 해석을 뒷받침하는 연구결과로 Ogawa 등(2001)은 glucose와 glutamate 등 생물학적 분해가 용이한(labile) 유기물도 생분해과정에서 난분해성의 유기물(R-DOM)을 생성함을 보고한 바 있으며, Sollins 등(1996)은 많은 박테리아와 균류 등이 유기물 분해과정에서 다양한 종류의 탄수화물을 방출함을 확인한 바 있다. 이러한 결과는 Fig. 5의 플랑크톤기원의 Hi 성분 중 HiN 성분(탄수화물류) 함량이 암실배양 후 증가한 점을 통해서도 확인할 수 있다.

낙엽기원의 경우에서도 R-DOM 중 Hi 성분은 원 시료(DOM)의 24.3%에서 7.1%로 감소한 반면, Ho는 75.7에서 92.7%로 크게 증가하였다. 특히, 주목할 부분으로는 암실배양 전과 후 Ho 성분별(HoA, HoN) 함량 분포로서 원 시료에서는 HoA가 주요 성분(68.4%)인 반면, R-DOM에서는 HoA가 감소(-32.6%)하고 HoN 성분 함량이 크게 증가(+52.6%)하였다(Table 2). 일반적으로 HoA 성분은 단순 방향족 고리의 휴믹물질에 해당하며, HoN 성분은 lipid 계열의 탄화수소 화합물 및 HoA 성분보다 긴 탄소 고리 또는 다환 방향족 화합물 등을 포함하는 것으로 분류한다(Table 1). 특히, Aiken(1985)과 Chen 등(2003)은 휴믹물질 역시 "휴믹화"가 진행될수록 보다 난분해성을 띠는 단단한(condensed) 고분자 물질로 변형됨을 제시한 바 있다. 따라서 본 연구결과는 휴믹화가 덜 진행된 초기 낙엽 추출 DOM(주로 HoA 성분)이 생물학적 분해과정을 거치면서 보다 높은 휴믹화 단계의 물질(즉, HoN)로 변환된 것으로 해석된다. 이

Table 3. Chemical compositions of the extracted (before incubation) and decomposed (after incubation) DOM

Source	Before incubation			After incubation			Changes[a] (%)		
	Hi	Ho		Hi	Ho		ΔHi	ΔHoA	ΔHoN
		HoA	HoN		HoA	HoN			
Lake plankton (PK)	58.3	17.0	24.7	38.1	25.9	36.0	(-)20.2	(+)8.9	(+)11.3
Leaf litter (LT)	24.3	68.4	7.3	7.3	32.7	60.0	(-)17.0	(-)35.6	(+)52.6
Composite (CP)	14.8	84.3	0.9	20.6	38.6	40.8	(+)5.8	(-)45.7	(+)39.8

[a]calculated by subtracting the values before incubation from the values after incubation

러한 해석은 Hur 등(2009)이 최근에 발표한 낙엽기원 시료의 암실배양 시간에 따른 DOM의 분자량과 형광특성 변화 연구결과와도 일치하는 것으로서, 생분해가 진행될수록 잔류 용존 유기물의 분자량 및 휴믹화 지표(humification index, HIX) 값이 일정하게 증가함을 보고하였다.

이와 같은 생분해에 따른 Ho 성분의 성상 변화 특성("즉, HoA에서 HoN으로의 변환")은 원 시료의 생분해율이 <0.2%로서 대부분(99.8%)이 난분해성으로 존재한 퇴비시료의 결과(Fig. 3)를 통해서 보다 명확히 확인할 수 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 퇴비기원의 경우, 원 시료에서의 HoA 함량(84.3%)은 암실 배양 후 38.6%로 감소하면서 동시에 HoN 함량은 0.9에서 40.8%로 크게 증가하였다. 이러한 사실은 퇴비기원의 R-DOM에 존재하는 HoN는 주로 HoA의 생물학적 변환에 의한 것임을 입증한다. 이상의 생분해에 따른 기원별 DOM 성분별 분포 변화특성 결과로부터 Hi의 생물학적 분해는 Ho(HoA, HoN)의 생성을 유발하며, 낮은 휴믹화 단계의 HoA의 생물학적 변환은 HoN을 생성함을 알 수 있다. 이러한 사실은 Table 2에 제시한 용존 유기물 성분별 변화 양상(changes, %)을 통해서도 확인할 수 있다. 즉, Hi 함량(58.3%)이 높은 플랑크톤 기원(PK)에서의 Hi의 감소는 HoA와 HoN의 증가를 수반하였으며, HoA 함량이 높은 시료(LT-68.4%, CP-84.3%)에서는 HoA의 감소가 HoN의 증가를 수반하였다. 한편 본 연구결과는 XAD 분획에 기반한 단순 유기물 성분 분포에 기반을 둔 해석으로서, 보다 일반화된 결론의 도출을 위해서는 각 용존 유기물 성분(Hi, HoA, HoN 등)의 분취를 통한 물질특성(분자량, 분광특성 등) 규명이 도움이 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 호소 내 난분해성 유기물 농도 증가에 대한 기원별 DOM의 영향을 평가하기 위한 기초자료 확보를 목적으로 수행하였으며, 팔당호 시료를 포함한 내부 및 외부기원의 다양한 DOM 시료를 대상으로 XAD 수지분획을 통한 각 시료의 DOM 성분별 분포 특성과 생분해율 및 난분해성화에 따른 각 성분별 분포 특성을 비교 조사하였다. 그 결과 기원별 DOM의 유기물 성분별 분포 특성에 대한 기초 자료를 확보할 수 있었으며, 각 성분별 분포와 생분해율과의 상관성 및 생물학적 분해에 따른 DOM의 화학적 조성 변화 특성에 대한 유용한 정보를 얻을 수 있었다. 본 연구를 통해 얻은 주요 연구결과는 요약하면 다음과 같다.

1) DOM 성분별 분포는 소수성 성분(Ho)이 23.3 ~ 85.2%, 친수성 성분(Hi)이 14.8 ~ 76.7%의 범위에서 기원에 따라 서로 다른 분포특성을 보였다. 팔당호 시료의 경우 주요 DOM 성분은 일반 하천 및 호소 수에서와 유사하게 HoA와 HiA로 각각 28.9와 23.6%의 분포를 보였으며, HoN 성분도 22.8%로 비교적 높게 분포하였다. 퇴비와 낙엽의 경우 HoA가 주요 DOM 성분으로서 각각 84.3과 68.4%의 매우 높은 함량 분포를 보였으며, 밭토양과 논물 시료는 HoN이 각각 45.3과 30.1%로서 높게 분포하였다. 방류수의 경우에는 HoA(42.4%)와 HoN(27.8%)가 주요 성분이었다. 한편, Hi 중에서는 생물학적 기원의 플랑크톤과 갈대를 제외하고 HiA가 주요 성분이었으며 시료의 기원에 따라 12.9 ~ 24.0%의 분포범위를 나타냈다.
2) 기원별 DOM의 생분해율(%)은 0.29 ~ 94.4%의 범위에서 생성 기원에 따라 큰 차이를 보였으며, 시료의 채취시점(건기 vs 강우기)에도 영향을 받았다. 생물학적 기원의 플랑크톤과 갈대 추출 DOM은 87% 이상의 높은 생분해율을 보였으며, 산림기원인 낙엽에서는 약 49%의 생분해율을 나타냈다. 반면, 여러 기원이 혼합된 팔당호 시료를 포함해 퇴비, 밭토양, 논물, 방류수 기원에서는 30%이하의 낮은 생분해율을 보여 상대적으로 높은 난분해성 물질을 포함함을 알 수 있다. 건기(5월)시료에 비해 강우기(8월)에 채취한 DOM 시료(논물, 방류수 및 팔당호)에서 약 5 ~ 15%의 생분해율 감소를 보인 것으로부터 강우 시 난분해성 물질이 증가함을 알 수 있다.
3) 용존 유기물의 생분해율은 Ho 함량이 낮을수록 또는 Hi 함량이 증가할수록 증가하는 경향성을 확인하였다(상관계수(r), 0.76; p, 0.03). 이는 기원에 따른 차이에도 불구하고 원 시료 중 탄수화물, 단백질 등의 Hi 성분 함량이 높을수록 유기물 전체의 생분해율이 높아질 수 있음을 의미한다. 또한 기원별 시료의 Ho 함량은 SUVA 값과 유의한 양(positive)의 상관성(r, 0.81; p, 0.01)을 보인 것으로부터, DOM 중 방향족 탄소 함량이 높을수록 소수성을 띠며, 이로 인해 유기물은 보다 난분해성을 띠는 경향이 있음을 알 수 있다.
4) 생분해율이 서로 다른 플랑크톤(94.4%), 낙엽(48.9%) 및 퇴비(<0.2%) 시료를 대상으로 암실배양 전후의 각 DOM 성분별 분포 변화를 조사한 결과, Hi의 생물학적 분해는 Ho(HoA, HoN)의 생성을 유발하며, 낮은 휴믹화 단계의 HoA의 생물학적 변환은 HoN을 생성하는 경향성을 확인하였다. 즉, 플랑크톤 기원 DOM에서는 암실배양 후 Hi의 감소(20.2%)가 HoA(8.9%)와 HoN(11.3%)의 증가를 수반하였으며, Hi와 HoA가 주요 성분이었던 낙엽기원에서는 이들의 감소(Hi, 17.0%; HoA, 35.6%)가 HoN의 증가(52.6%)를 수반하였다. 특히, 대부분의 난분해성 물질로 존재하며 높은 HoA 함량(84.3%)을 가진 퇴비기원 시료의 경우, 암실 배양 후 HoA의 감소(45.7%)와 함께 HoN이 원 시료의 0.9%에서 40.8%로 크게 증가한 것을 관찰하였다.

사 사

본 연구는 2009년 한강수계 환경기초 조사사업 "한강수계 난분해성물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구"의 일부로 수행되었습니다.

참고문헌

국립환경과학원(2005). *한강수계 오염총량관리 대상물질 연*

구사업. 한강수계관리위원회.

김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김범철(2007). 한강수계 주요하천과 호수 내 TOC와 DOC 분포 및 BOD와 COD 산화율 비교. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **23**, pp. 72-80.

김진근, 이송희, 방호희, 황수옥(2009). 팔당호의 조류 발생 특성. *Korean J. KSEE*, **31**(5), pp. 325-331.

오세진, 우성호, 허진, 정명숙, 신현상(2009). 집중 강우시 남한강 내 용존 유기물의 성상변화. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **25**(5), pp. 697-703.

유순주, 김창수, 하성룡, 황종연, 채민희(2005). 금강 수계 자연유기물 특성 분석. *Journal of Korean Society on Water Quality*, **21**(2), pp. 125-131.

이두희, 이승식, 신현상(2008). 토양 휴믹물질의 화학적 분광학적 특성에 따른 페난트렌 흡착상수와의 상관성 규명에 대한 연구. *J. KSEE*, **30**(11), pp. 1067-1074

Aiken, G. R. (1985). *Isolation and Concentration Techniques for Aquatic Humic Substances*, In Humic substances in soil, sediment and water: *Geochemistry and Isolation*, G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy (eds.), John Wiley and Sons, New York, USA.

Almendros, G. and Dorado, J. (1999). Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations. *Euro. J. Soi. Sci.*, **50**, pp. 227-236.

Aoki, S., Fuse, Y., and Yamada, E. (2004). Determination of humic substances and other dissolved organic matter and their effects on the increase of COD in Lake Biwa. *Anal. Sci.*, **20**, pp. 159-164.

Chang, E. E., Chiang P. C., Ko, Y. W., and Lan, W. H. (2001). Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere*, **44**, pp. 1231-1236.

Chen, J., Leboef, E. J., Dai, S., and Gu, B. H. (2003). Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, **50**, pp. 639-647.

Dilling, J. and Kaiser, K. (2002). Estimation of the hydrophobic fraction of dissolved organic matter in water samples using UV photometry. *Wat. Res.*, **36**, pp. 5037-5044.

Hur, J. (2010). Microbial changes in selected operational descriptors of dissolved organic matters from various sources in a watershed. *Wat. Air Soil Pollut.*, DOI 10.1007/s11270-010-0491-0.

Hur, J., Park, M. H., and Schlautman, M. A. (2009). Microbial transformation of dissolved leaf litter organic matter and its effects on selective organic matter operational descriptors. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, pp. 2315-2321.

Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., and Kim, Y. H. (2001). Fractionation and Characterization of dissolved organic matter in a shallow Eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Wat. Res.*, **35**(17), pp. 4019-4028.

Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., and Matzner, E. (2003a). Biodegration of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, **113**, pp. 273-291.

Kalbitz, K., Schwesig, D., Schmerwitz, J., Kaiser, K., Haumaier, L., Glaser, B., Ellerbrock, R., and Lwinweber, P. (2003b). Chainges in properties of soil-derived dissolved organic matter induced by biodegradation. *Soil Biol. Biochem.*, **35**, pp. 1129-1142.

Kukkonen, J., MaCarthy, J. K., and Olkari, A. (1990). Effects of XAD-8 fractions of dissolved organic carbon on the sorption and bioavailibility of organic micropollutants. *Arch Environ. Contam. Toxicaol.*, **19**, pp. 551-557

Lara, R. J. and Thomas, D. N. (1995). Formation of recalcitrant organic matter: humification dynamics of algal derived dissolved organic carbon and uts hydrophobic fractions. *Mar. Chem.*, **51**, pp. 193-199.

Leenheer, J. A. (1981). Comparative approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, pp. 578-587.

Leenheer, J. A. (1994). *Chemistry of Dissolved Organic Matter in Rivers, Lake, and Reservoirs*, In: L. A. Baker (ed.), Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs, Advances in Chemistry Series **237**, *American Chemistry Society*, Washington, DC.

Mei, Y., Wu, F., Wang, L., Bai, Y., Li, W., and Liao, H. (2009). Binding characteristics of perylene, phenanthrene and anthracene to different DOM fractions from lake water. *J. Environ. Sci.*, **21**, pp. 414-423.

Namour, Ph. and Moulller, M. C. (1998). Fractionaion 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 effulents. *Wat. Res.*, **32**(7), pp. 2224-2231.

Ogawa, H., Amagai, Y., Koike, I., Kaiser, K., and Benner, R. (2001). Production of refractory dissolved organic matter by bacteria. *Science*, **292**, pp. 917-920.

Qualls, R, and Haines, B. L. (1991). Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **55**(11), pp. 12-23.

Said-Pullicino, D. and Gigliotti, G. (2007). Oxidative biodegradation of dissolved organic matter during composting. *Chemosphere*, **68**, pp. 1030-1040.

Said-Pullicino, D.. Kaiser, K., Guggenberger, G., and Gigliotti, G. (2007). Changes in the chemical composition of water-extractable organic matter during composting: Distribution between stable and labile organic matter pools. *Chemosphere*, **66**, pp. 2166-2176.

Schindler, D. W., Curtis, P. J., Parkin, B. R., and Stainton, M. P. (1996). Consequences of climate warming and lake acidification for UV-B penetration in North american boreal Lakes. *Nat.*, **379**, pp. 705-708.

Servais, P., Anzil, V., and Ventesque, C. (1989). Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**(10), pp. 2732-2734.

Sollins, P., Homann, P., and Caldwell, B. A. (1996). Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, **74**, pp. 65-105.

Sun, L., Perdue, E. M., Meyer, J. L., and Weis, J. (1997). Use of elemental composition to predict bioavailibility of dissolved organic matter in a Georgia river. *Limnol. Oceanogr.*, **42**(4), pp. 714-721.

Thurman, E. M. (1985). Organic geochemistry of natural water. *Dordrect*, Netherland.

Wei, L. L., Zhao, Q. L., Xue, S., Jia, T., Tang, T., and You, P. Y. (2009). Behavior and characteristics of DOM during a

laboratory-scale horizontal subsurface flow wetland treatment: Effect of DOM derived from leaves and roots. *Ecol. Eng.*, **35**, pp. 1405-1414.

Williamson, C. E., Stemberger, R. S., Morris, D. P., Frost, T. M., and Paulsen, S. G. (1996). Ultraviloet radiation in north american lakes: Attenuation estimates from DOC measurments and implications for plankton communitues. *Limnol. Oceanogr.*, **41**, pp. 1024-1034.

Yanagi, Y., Tamaki, H., Otsuka, H., and Fujitake, N. (2002). Comparison of decolorization by microorganisms of humic acids with different 13C NMR properties. *Soil Biol. Biochem.*, **34**, pp. 729-731.

Yano, Y., McDowell, W. H., and Arber, J. D. (2000). Biodegradable dissolved organic cerbon in forest soil solution and effects of chronic nitrogen deposition. *Soil. Biol. Biochem.*, **32**, pp. 1743-1751.