

하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석

허진 · 신재기* · 박성원†**

세종대학교 지구환경과학과 · *한국수자원공사 수자원연구원 · **한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

(2006년 6월 8일 접수, 2006년 9월 14일 채택)

Characterizing Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter for Water Quality Management of Rivers and Lakes

Jin Hur · Jae-Ki Shin* · Sung-Won Park†**

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

*Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation(KOWACO)

**Geological & Environmental Hazards Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources(KIGAM)

ABSTRACT : Fluorescence measurements of dissolved organic matter(DOM) have the superior advantages over other analysis tools for applying to water quality management. They are simple and fast and require minimal pretreatment of samples. Fluorescence index(F_{450}/F_{500}), synchronous spectra, and fluorescence excitation-emission matrices(EEM) of various DOM samples were investigated to discriminate autochthonous/allochthonous composition, protein-like fluorescence, fulvic-like fluorescence, humic-like fluorescence, terrestrial humic-like fluorescence by comparing among the real DOM samples of different origins with the help of literature. The samples used included standard purified DOM, lake, river and wastewater treatment effluent. The relative distribution of various DOM composition was derived from the ratios of each fluorescence region. The results were very consistent with those expected from the sample properties. Allochthonous and terrestrial humic-like fluorescence were more prominent in the samples with abundant soil-derived DOM components. In addition, the protein-like fluorescence property was more pronounced in the samples where strong algal or microbial activities were expected. It was also shown that the ratio of protein-like/terrestrial humic-like fluorescence obtained from synchronous spectrum and fluorescence EEM could be used as an indicator for the evaluation of wastewater treatment on the downstream water quality of rivers and for the prediction of the degree of algal/microbial activities in lakes. It is expected that the results of this study will provide the basic information to develop the future water quality management techniques using DOM fluorescence measurements.

Key Words : Dissolved Organic Matter, Fluorescence Measurement, Wastewater Treatment, Water Quality Monitoring, Water Quality Management

요약 : 형광측정법은 자연유기물질을 간편하고 신속하게 분석함으로써 타 분석법에 비해 현장에서 실시간으로 수질관리에 활용할 수 있는 유효한 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 표준자연유기물질, 호소수 및 하천수 등 다양한 시료의 형광지표(F_{450}/F_{500}), synchronous 스펙트럼, 형광 EEM(excitation-emission matrix)을 조사하고 시료 간 상호비교를 통해 자체생성/외부생성 유기물, 단백질계, 펩티드계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 형광특성 영역을 구분하였다. 또한 각 영역간의 형광세기 비를 이용하여 다양한 유기물 성분의 상대적인 분포를 파악하였다. 각 시료에서 얻어진 형광특성 및 형광세기 비는 시료의 수질 특징에서 예상되는 결과와 잘 일치하였다. 자연유기물의 생성지가 육질성일수록 외부생성 유기물 및 육질성 휴믹산계 형광특성이 더 크게 나타났고 하수 처리수의 영향을 받거나 조류 및 미생물 활동이 활발한 지점에서는 단백질계 형광특성이 뚜렷하게 나타났다. 특히, synchronous 형광스펙트럼이나 형광 EEM에서 얻어지는 단백질계/육질성 휴믹산계 형광세기 비는 도심지 하천의 경우 하수종말처리장 방류수 영향을 평가하는 지표로, 또한 호수의 경우 조류 및 미생물 활동 정도를 예측하는 지시자로서 사용될 수 있음을 보여 주었다. 본 연구는 현장시료를 사용한 자연유기물질 형광분석법 및 그 해석에 대한 기초자료를 제시하였으며 이 연구결과는 향후 유기물 성분분포 파악이 필요한 수질관리 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

주제어 : 자연유기물질, 형광분석, 하수처리장, 수질모니터링, 수질관리

1. 서론

자연유기물질은 토양, 지하수, 해수와 담수를 포함 모든 수

환경에서 존재하는 자연적으로 형성된 유기물질을 총칭한다. 자연유기물질의 기원은 주로 동식물의 부패나 혹은 미생물의 생리활동에서 나온 저분자 유기탄소 구조의 상호결합 등에서 시작된다고 알려져 있으나 정확한 생성경로는 아직 밝혀지지 않았다.¹⁾ 자연유기물질은 염소소독부산물과 고도정수 처리 시 멤브레인 파울링 문제를 일으키는 원인물질로 알려

† Corresponding author
E-mail: spark@kigam.re.kr
Tel: 042-868-3374

Fax: 042-862-5056

저 정수처리과정에서 제거 대상 물질에 해당된다. 한편, 호소에서는 자연유기물질이 탄소순환에 가장 큰 인자로서 역할을 하며 조류나 미생물의 영양분이 됨으로써 조류 증식 및 호소 생태계 전반에 큰 영향을 미치게 된다.

자연유기물질의 가장 큰 특징은 단일물질로 구성되지 않고 다양한 물질로 이루어진 비균질성 물질이라는 것이다. 여기에는 탄수화물, 단백질, 아미노산, 유기산, 리그닌(lignin) 및 각종 생고분자물질이 포함되며 다양한 생성 기원이나 생성 경로에서 짐작할 수 있듯이 그 생성지에 따라 서로 다른 구조특성을 가지고 있다. 예를 들어, 토양에서 추출된 육질성(terrestrial) 자연유기물질의 경우 담수 또는 해수에서 추출된 수질성(aquatic) 자연유기물질과 비교했을 때 방향족 탄소성분을 더 많이 함유하고 있으며 탄소구조도 더 단단하다. 또한 자연유기물질은 산림지역, 농촌지역 등 생성지 주변의 토지이용도에 따라 그 구조특성이 다르다고 알려져 있다. 자연유기물질은 크게 휴믹물질과 비휴믹물질로 구분될 수 있는데 휴믹물질은 자연유기물질 성분 중 주로 소수성 유기산을 포함하게 된다. 휴믹물질은 고분자성이며 미생물 분해에 내성이 강한 난분해성 물질인데 반해 비휴믹물질은 주로 생물학적 기원을 가지고 상대적으로 친수성 물질이 휴믹물질보다 더 풍부하고 미생물에 대한 분해속도가 빠르다. 한편, 자연유기물질을 그 생성기원에 따라 자체생성(autochthonous) 자연유기물질과 외부생성(allochthonous) 자연유기물질로 나누기도 한다. 자체생성 자연유기물질은 조류와 박테리아의 생리작용 및 자기분해에 의한 유기탄소생성과 그 생물학적 분해에 의한 유기물질을 지칭하며 외부생성 자연유기물질은 주로 미생물에 의해 분해된 육지식물 잔해나 토양에 축적된 토양유기물질(Soil Organic Matter; SOM) 등이 그 기원이 된다. 외부생성 자연유기물질은 지하수와 담수의 상호교환이나 유출수에 의해 대상지역 내부로 이송되며 그 생성기원의 특징으로 인해 대부분 난분해성 자연유기물질의 주요 성분을 구성한다.²⁾

현재까지 자연유기물질을 정량화하는 방법에는 UV 분광광도계를 통한 254 nm 파장에서의 흡착도 측정, 총 유기탄소 측정, 크기별 배제 크로마토그램을 이용한 분자량 측정, 레진을 이용한 친수성 및 소수성 성분 분리, NMR과 FT-IR 등을 이용한 탄소구조 분석 그리고 원소분석 등이 있으나 이러한 방법들을 수질관리에서 요구되는 신속하고 편리한 분석에 동원되기에는 다음과 같은 한계를 가지고 있다.³⁾ - 1) 측정방법이 복잡하여 현장 측정이 어렵다, 2) 자연유기물질 전체를 대표하는 하나의 값만을 제시하므로 다양한 성분을 가진 자연유기물질의 비균질성을 반영할 수 없다, 3) 오랜 시간의 복잡한 전처리 과정이 필요하다, 4) 많은 양의 현장 시료가 필요하다, 5) 측정시간이 길다.

형광측정은 앞에서 기술한 한계의 대부분을 극복할 수 있는 대안으로 제시될 수 있다. 형광분석의 경우 들어오는 빛에 대해 분광하여 각각의 파장에 대한 흡광도에 따라 2차원 정보를 얻을 수 있는데 반해 형광분석의 경우 여기파장과 방출파장의 두 가지 파장에 대해 적절하게 선택함으로써 측

정하려는 물질에 대한 선택도(selectivity)를 높일 수 있다. 뿐만 아니라 분석 감도(sensitivity)가 UV-VIS 분광광도계에 비해 월등히 높아서 1 mg/L 이하의 저농도 자연유기물질을 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있다.⁴⁾ 최근 호소와 하천에 존재하는 자연유기물질의 형광특성 분석을 통해서 유기탄소의 기원을 추적하고⁵⁾ 수질을 예측하며^{6,7)} 오염원을 추적하는⁸⁾ 등 수질관리에 응용 가능한 흥미로운 결과가 보고되고 있다. 문헌연구를 통해 현재까지 자연유기물질 형광분석에 동원된 측정방법에는 여기(excitation) 파장을 일정 값에 고정시키고 전체 방출(emission) 스펙트럼을 보는 방출파장 스펙트럼과 방출파장과 여기파장의 차이를 일정하게 고정시킨 채 구간간의 여기파장에 대해 스캐닝하는 synchronous 형광 스펙트럼, 그리고 여기 및 방출 두 파장에 대해 전체적으로 동시에 스캐닝을 하여 3차원 정보를 얻어내는 형광 excitation-emission matrix(EEM)이 있다.

본 연구는 1) 우리나라 호소와 하천의 다양한 용존 자연유기물질에 대한 형광특성을 비교하고, 2) 수질관리 측면에서 응용될 수 있는 형광특성을 선택하여, 3) 자연유기물질 형광측정법의 향후 수질관리에의 응용 가능성을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

표준 용존 자연유기물질 물질은 IHSS(International Humic Substance Society: 국제 휴믹물질 학회)에서 순수 정제된 분말상태로 구입하여 사용하였다. 표준 용존 자연유기물질로 선택한 것은 수질성 자연유기물질인 Suwannee River humic acid(SRHA)와 Suwannee River fulvic acid(SRFA), 그리고 육질성 유기물질인 Elliott Soil humic acid(SHA)이었다. IHSS에서 제공하는 원소분석 및 탄소구조분석 결과를 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 수질성 유기물질은 상대적으로 O/C 비가 높고 방향족 탄소성분은 적어 육질성 자연유기물질인 SHA에 비해 친수성에 가깝다는 점을 알 수 있다.

Table 1. Elemental analysis and carbon structures of IHSS DOM

	Elemental analysis						
	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)	Total(%)	O/C H/C
SRHA	52.55	4.40	42.53	1.19	0.58	101.2	0.61 1.00
SRFA	52.44	4.31	42.20	0.72	0.44	100.1	0.60 0.98
SHA	58.13	3.68	34.08	4.14	0.44	100.7	0.44 0.76
	Carbon structure analysis(%)						
	Carbonyl	Carboxyl	Aromatic	Acetal	Heteroaliphatic	Aliphatic	
SRHA	8	19	37	9	7	21	
SRFA	7	20	24	5	11	33	
SHA	6	18	50	4	6	16	

실험을 위해 우선 표준 용존 자연유기물질 물질을 3차 증류수에 녹여 약 500 mgC/L의 농축용액을 만든 후 형광측정에 직접 사용할 시료는 준비된 농축용액을 1 mgC/L의 농도가 되도록 희석하여 사용하였다. 자연유기물질의 구조나 분광특성은 이온화 세기에 영향을 받을 수 있으므로 본 시료 준비 시 농축용액을 담수의 이온화 세기와 비슷한 0.01 M NaCl 용액을 이용해 희석하여 최종시료의 이온화 세기가 0.01 M이 되도록 하였다. 농축 용액에서의 휴믹물질 침전 현상은 관찰되지 않았으며 부패 방지를 위해 시료 완성 후 즉시 4℃에 냉장 보관하였다.

대표적인 호소수 시료는 2005년 7월 25일 전북에 위치한 용담댐 저수지 하류부에서 채집하였다. 2005년 7월 1일 집중강우로 인해 저수지 중층에 탁수가 유입된 것으로 보고되었기 때문에 호소수의 수직별 특성이 뚜렷하게 나올 수 있는 세 군데의 수심 즉, 상층(수심 5 m), 탁수층(수심 15 m), 저층(수심 42 m)에서 채집하였다.

하천 시료는 하수종말처리장이 위치한 대전 갑천을 대상으로 하였다. 채집은 홍수기를 지난 10월~11월 중 2005년 10월 5일, 10월 18일, 11월 17일에 세 차례 실시하였다. 채수 지점은 하천의 다양한 수질 특성을 대표하기 위해 오염원이 전혀 없는 하천 원류(갑천 지류 중 하나인 건천의 원류), 하수종말처리장의 영향을 받지 않지만 도심지에 위치한 갑천 상류, 하수종말처리장 방류수, 하수종말처리장으로부터 약 2 km 떨어진 갑천 하류를 포함한 네 군데로 하였다. 본 연구에 사용된 시료 종류, 이름 그리고 그 특징을 Table 2에 다시 정리하였다.

Table 2. Description of DOM sources used for this study

Source	Sample Number	Description
Suwannee River fulvic acid	SRFA	Obtained from IHSS
Suwannee River humic acid	SRHA	Obtained from IHSS
Elliot Soil humic acid	SHA	Obtained from IHSS
Yongdam Reservoir	L1	Upper layer(5 m depth), turbidity = 2.5 NTU
Yongdam Reservoir	L2	Turbidity layer(14 m depth), turbidity = 94.3 NTU
Yongdam Reservoir	L3	Bottom layer(35 m depth), turbidity = 3.0 NTU
Gap River	R1	Headwater free of contaminant sources, BOD = 0.6±0.1 mg/L
Gap River	R2	Sampling point upstream(~100 m) from wastewater treatment. Influenced by urban activities, BOD = 2.0±0.3 mg/L
Treated wastewater	R3	Wastewater treatment effluent BOD = 24.5±0.5 mg/L
Gap River	R4	Sampling point downstream(~2 km) from wastewater treatment, BOD = 13.8±0.5 mg/L

2.2. 분석방법

시료의 용존 자연유기물질 농도와 형광측정에는 각각 총 유기탄소 분석기(TOC Analyzer, Tekmar Dohrman, Phoemix 8000)와 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS55)를 사용하였다. 형광분광계에서 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿(slit)을 각각 10 nm와 5 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등에 따라 측정일 별로 변동이 있을 수 있으므로 이러한 기기 조건에 따른 영향을 배제하기 위하여 3차 증류수의 라만(Raman) 스펙트럼 중 395 nm 여기파장과 395 nm 방출파장에 해당하는 형광세기를 매 번 측정하여 샘플의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로써 모든 샘플에 대해 표준화(standardized)된 형광세기를 사용하였다. 또한 시료 내 유기물질 고유형광을 얻기 위해 3차 증류수 형광측정을 별도로 실시하여 실지 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다. 형광지표를 결정하기 위해 여기파장을 370 nm로 고정시킨 후 350 nm에서 600 nm까지 방출스펙트럼을 측정하였고 synchronous 형광 스펙트럼 분석을 위해서 방출파장과 여기파장 차이를 30 nm로 고정하여 250 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 3차원 형광 EEM에 대해서는 280-550 nm 방출파장 범위의 스펙트럼을 측정하였고 이때 여기파장은 250 nm에서 5 nm 간격으로 증가시키면서 400 nm 혹은 500 nm까지 측정하였다. 형광 스펙트럼은 0.5 nm의 간격으로 자동 측정되었다. 한편 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차원 랄리 산란(Raleigh scattering) 효과로 용존 자연유기물질 형광특징 분석에 지장이 있을 수 있으므로 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다.⁹⁾ 현장 시료를 사용할 경우 UV-VIS 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer, Cary 300, Varian)로 254 nm에서 흡광도를 측정 한 후 흡광도가 0.1 이상의 고농도가 나오면 되면 3차 증류수를 이용하여 0.1 이하의 흡광도가 나오도록 희석하여 사용하였다. 일반적으로 용존 자연유기물질의 농도가 높으면 자체에서 흡수되는 빛 때문에 이에 대한 보정(inner-filter correction)이 필요하나 본 실험에서는 UV₂₅₄ 흡광도가 0.1 이하의 낮은 농도만 사용했기 때문에 보정을 실시하지 않았다. 분광 측정 전에 모든 시료를 450℃에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 여과시켜 입자성 자연유기물질을 제거하고 1 N HCl 용액으로 pH를 약 3.0으로 조절하였다. pH를 조절하는 이유는 pH가 높을 때 수중에 존재할 수 있는 금속이온이 용존 자연유기물질의 산성 작용기에 결합하여 고유 형광스펙트럼을 간섭할 수 있기 때문이다.¹⁰⁾ 한 샘플에 대해 반복 측정 한 결과 흡광도와 형광세기 모두 1% 미만의 측정오차를 보여 주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용존 자연유기물질 방출 스펙트럼 특징과 형광지표

McKnight 등¹¹⁾은 남극의 해수, 호수, 하천 등 다양한 지점에서 얻어진 시료를 이용하여 여기파장 370 nm에서의 방출

스펙트럼을 비교한 결과 생물학적 기원을 가진 자체생성 용존 자연유기물질 성분이 많은 시료일수록 450 nm와 500 nm에서 측정된 형광세기의 비율이 2.0에 가까운 값을 보이고 산림이나 토양 유기물질 생성에 기원을 둔 외부생성 용존 자연유기물질 성분이 풍부한 시료일수록 그 형광세기 비율이 낮아짐을 보여 주었다. 이를 바탕으로 370 nm 여기파장에서 측정된 방출 스펙트럼 비율(F_{450}/F_{500})을 내부생성 유기물질과 외부생성 유기물질을 구분하는 하나의 지표로 제시하였다. McKnight 등¹¹⁾에 의해 정의된 형광비율은 이후 형광지표(fluorescence index)로 정의되어 많은 연구자들에 의해 보편적으로 사용해 오고 있다.^{3,5)} 따라서 형광지표 수치가 높을수록 조류나 미생물의 활동과 관련이 깊은 유기물이 많은 반면 그 수치가 낮으면 토양이나 식물 유기물 부패와 관련 있는 유기물질 특히 휴믹물질이 많다고 해석할 수 있다.

본 연구에서는 IHSS 표준 용존 자연유기물질과 하천 및 호소수의 현장 시료에서 측정된 형광지표를 비교하고 그 경향성이 기존의 문헌에 보고 된 결과와 일치하는지 알아보았다. Fig. 1에서는 370 nm 여기파장에서 얻어진 각 용존 자연유기물질의 방출 스펙트럼을 보여 준다. 표준 용존 자연유기물질의 경우 물질의 종류나 농도에 상관없이 400 nm와 500 nm 사이에서 최대 형광세기를 보였으며 파장이 증가할수록 형광세기는 감소하였다. 형광지표는 450 nm와 500 nm 파장에서의 형광세기 감소폭을 나타내며 수질성 자연유기물질인 SRFA와 SRHA의 경우 파장이 증가함에 따라 육질성인 SHA에 비해 형광세기가 더 크게 감소됨을 관찰할 수 있었다(Fig. 1(a)). 이러한 스펙트럼 감소폭으로부터 계산된 형광지표(F_{450}/F_{500})는 SRFA > SRHA > SHA(1.44 > 1.14 > 1.09) 순이었으며 McKnight 등¹¹⁾의 결과와 일치된 경향성을 보였

다. 이러한 결과는 원소분석과 탄소구조 분석 자료에서 예상되는 자체생성/외부생성 유기물 성분비와도 잘 일치한다. 이는 생물학적 기원 가진 생분해성 유기물질이 많을수록 전체 자연유기물질의 용해성과 친수성이 높아지기 때문이다.²⁾

용담 저수지 용존 자연유기물질에서는 앞서 정의한 형광지표에 의해 탁수층과 비 탁수층을 쉽게 구분할 수 있었다. 탁수층 용존 자연유기물질(L2)의 형광지표는 1.45이었으며 이 수치는 McKnight 등¹¹⁾이 보고한 외부생성 유기물질 형광지표 평균값(1.4)에 가까웠다(Table 3). 이보다 높은 형광지표 값은 조류활동이 활발한 상층부(L1 = 1.84)와 미생물에 의한 유기탄소 분해가 비교적 활발한 저층부(L3 = 1.93)에서 관찰되었다. 비록 본 연구에서 통계적으로 유의한 충분한 수의 시료를 확보하지 못하였지만 저층부에서의 형광지표 수치가 상층부보다 높은 것은 저수지 내 유기물 생산에 대한 저층부의 미생물 활동이 상층부의 조류활동보다 더 활발할 수 있다는 것을 암시한다. 형광측정에서 나타난 전반적인 자연유기물질 성분의 수직적 분포는 Choi 등¹²⁾의 연구결과와 일치하였다. 즉, Choi 등¹²⁾은 소양호에서의 용존 자연유기물질 성분 수직분포를 관찰한 결과 난분해성에 비해 분해성 성분이 탁수층에서 적다는 것을 보고한 바 있다.

하천에서의 형광지표는 호소수보다 전체적으로 높은 수치를 나타내었으며 평균 형광지표의 크기는 R3(2.36) > R4(2.33) > R2(2.06) > R1(1.83) 순서로 시료 수질에서 예상되는 경향성과 잘 일치하였다. 즉, 하수처리장 방류수는 활성슬러지 공법을 거친 처리수로서 활발한 미생물 대사활동에 따른 풍부한 생물학적 기원의 유기물이 풍부하며 원류(R1)의 경우 미생물에 의해 생산되는 유기물질보다는 낙엽 등 식물 부패에서 기인한 유기물 성분이 더 풍부할 것으로 예상된다.

Table 3. Fluorescence properties of IHSS standard DOM, Lake DOM and river DOM

Fluorescence Index(F_{450}/F_{500})	Synchronous Fluorescence		3D-EEM ^a		
	protein-like/terrestrial humic-like	fulvic-like/terrestrial humic-like	protein-like/terrestrial humic-like	fulvic-like/terrestrial humic-like	
<u>IHSS</u>					
SRFA	1.86(0.04) ^b	0.0(0.0)	3.98(0.11)	5.34(0.14)	14.48(0.39)
SRHA	0.73(0.02)	0.0(0.0)	1.37(0.04)	2.78(0.08)	6.56(0.18)
SHA	1.52(0.04)	0.0(0.0)	0.63(0.02)	0.97(0.03)	1.48(0.04)
<u>Lake</u>					
L1	1.84(0.05)	0.86(0.02)	6.05(0.16)	nd ^c	nd
L2	1.45(0.05)	0.80(0.02)	3.42(0.09)	nd	nd
L3	1.93(0.05)	1.50(0.04)	5.99(0.16)	nd	nd
<u>River</u>					
R1	1.83(0.12)	0.54(0.54)	4.54(1.02)	4.54(1.02)	14.23(0.21)
R2	2.06(0.01)	2.29(0.30)	11.80(1.98)	11.80(1.98)	20.60(0.75)
R3	2.36(0.05)	10.72(1.52)	20.09(1.39)	20.09(1.39)	22.45(1.27)
R3	2.33(0.01)	4.15(1.16)	10.67(1.16)	10.67(1.66)	14.78(1.08)

^aThe values were determined by the specified peaks in fluorescence EEM(see the text). ^bNumbers in parentheses are standard errors based on propagating the corresponding measured value uncertainties(for IHSS and lake samples) and based on triplicate samples(for river). ^cNot determined

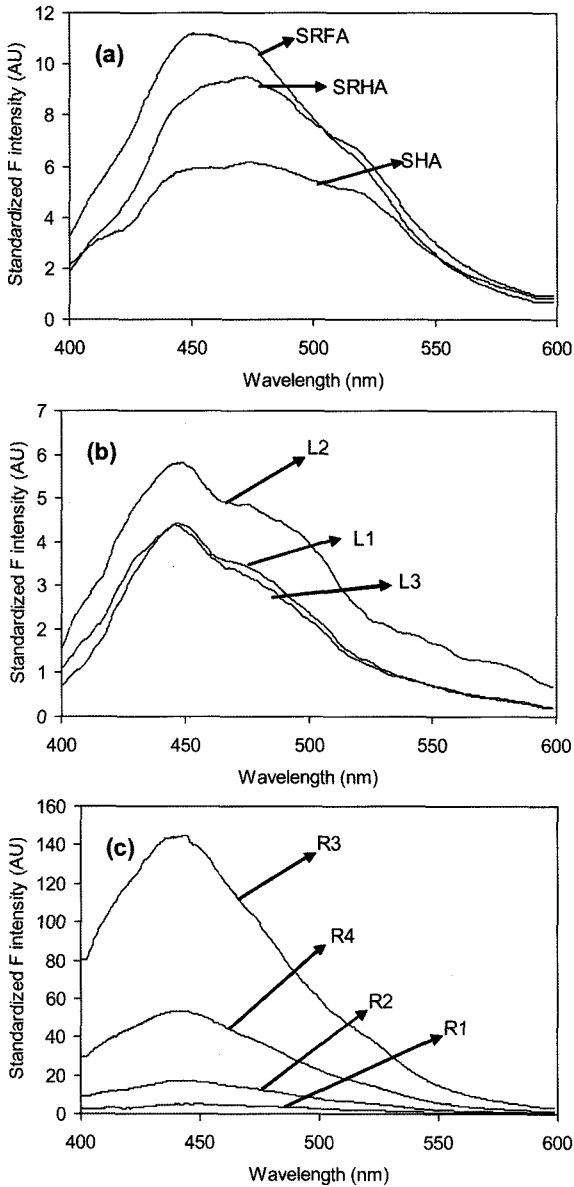


Fig. 1. Fluorescence emission spectra of (a) IHSS standard DOM, (b) Lake DOM, and (c) river DOM (excitation wavelength = 370 nm)

R4 지점 형광지표는 방류수의 형광지표와 유사하여 방류수가 하류 2 km 이상까지 하천 유기물 성분에 영향을 미칠 수 있을 것이다.

3.2. Synchronous 형광 스펙트럼 및 파장 별 형광세기 비

Synchronous 형광 스펙트럼에서는 여기파장을 특정 값으로 고정하지 않고 방출파장과 일정한 간격을 유지한 채 파장에 따른 형광세기를 보여 주기 때문에 일반적인 방출스펙트럼에서 얻어지는 것보다 더 다양한 정보를 얻을 수 있다. 비록 synchronous 스펙트럼 각 파장에 따른 정확한 용존 자연유기물질의 구조가 아직 알려지지 않았고 연구자에 따라 파장별로 제시되는 탄소구조가 조금씩 다르지만 파장에 따른 일반적인 구조 변화 경향성은 일치하고 있다. 즉, 단파장에

서 나오는 형광세기는 약하고 느슨한 탄소구조와 관련이 있고 방향족과 같이 단단한 구조는 장파장에서 형광을 방출한다.¹³⁻¹⁵⁾ 예를 들어, Ferrari and Mingazzini¹⁵⁾은 용존 자연유기물질 synchronous 스펙트럼 특징을 파장에 따라 4가지 영역으로 구분하였는데, 270-300 nm 사이의 형광 세기는 단일 방향족 고리구조와 단백질계 탄소구조, 310 nm와 370 nm에서 나오는 형광세기는 2중 방향족 고리탄소 구조, 370-400 nm에서의 형광세기 피크는 펠빅산 구조, 그리고 460 nm 이상은 휴믹산 구조와 관련이 있다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 IHSS 표준 자연유기물질에서 공통적으로 300 nm 이상 파장에서만 양성 형광세기를 나타내어 단일 방향족 고리구조나 단백질 계통의 탄소성분이 거의 없음을 보여주었다(Fig. 2(a)). 이것은 IHSS 표준 자연유기물질이 XAD 8 레진에만 흡착하는 소수성 유기산 부분만을 분리하여 정제한 시료이기 때문에 소수성을 띄는 다중고리형 방향족 성분이 주성분을 이루었기 때문이라고 사료된다. 스펙트럼의 특징은 펠빅산과 휴믹산 사이에서 뚜렷한 차이를 보였다. SRFA의 경우 350 nm 파장에서 하나의 피크를 보인 반면, 나머지 휴믹산에서는 400 nm 근처와 450 nm 파장에서 각각 높은 형광세기를 보여주었다. 육질성 휴믹산인 SHA의 경우 400 nm 보다는 450 nm에서 그 특징이 더 뚜렷하였다. 한편 SRFA는 400 nm 이상 파장에서 그 세기가 급격히 감소하였다. 이러한 비교 결과는 350 nm와 450 nm를 펠빅산과 휴믹산을 구분하는 파장영역으로 활용할 수 있음을 간접적으로 말해 준다. IHSS 표준 자연유기물질의 탄소구조 차이와 파장에 따른 상대적인 스펙트럼 변화는 선행 연구결과와 잘 일치한다. 일반적으로 펠빅산의 경우 휴믹산보다 분자량이 작고 방향족 성분이 적어 상대적으로 친수성에 가까운 특징을 가지고 있다.¹⁾ SRFA synchronous 스펙트럼에서는 400 nm 이상 파장에서 형광세기가 급격히 감소함으로써 휴믹산이 가진 단단한 탄소구조나 다중고리 방향족 성분이 상대적으로 적음을 말해 준다. 두 가지 휴믹산 스펙트럼 특징을 비교하였을 때 육질성 휴믹산일수록 장파장에서 더 뚜렷한 특징을 보여 단단한 탄소구조가 상대적으로 더 많음을 보여 주는데 이것은 Table 1의 탄소구조 결과와 잘 일치한다. 즉, SHA가 SRHA보다 방향족 탄소구조를 더 많이 가지고 있으며 C/O와 H/C 비가 더 낮음으로써 소수성이 더 강하다고 볼 수 있다. 또한 일반적으로 수질성 휴믹산의 경우 광물 흡착 및 광분해와 같은 물리화학적 영향과 미생물의 분해에 의해 육질성 휴믹산에 비해 느슨한 탄소구조를 가진 것으로 알려져 있다. 이 연구결과를 토대로 우리는 350 nm, 370 nm, 450 nm를 각각 펠빅산, 수질성 휴믹산, 육질성 휴믹산 구조를 대표하는 synchronous 스펙트럼 파장으로 제안하고자 한다. 실지로 이러한 형광측정 결과를 휴믹산과 펠빅산을 구분하는 지시자로 이용하고자 할 때는 농도에 따라 변하는 각 파장별 형광세기 절대값보다는 농도와 무관한 형광세기 비율을 사용하여 휴믹산과 펠빅산의 상대적인 성분비를 예측하는 것이 효율적일 것이다. Table 3에서는 표준 자연유기물질 synchronous 스펙트럼 결과와 앞서 정의한 파장별 형광세기로부터 그 상대적인 비율을 비교하였다. 그 결과 펠빅산계/육질성 휴믹산

의 형광세기 비는 SRFA(4.0) > SRHA(1.4) > SHA(0.6)의 순서로 감소하였다(Table 3).

용담저수지 synchronous 스펙트럼에서는 표준 자연유기물질에서와 같은 뚜렷한 특징은 보이지 않았고 SRFA와 SRHA를 혼합한 것과 같은 양상의 스펙트럼 특징을 보여 주었다(Fig. 2(b)). 다만 탁수층(L2)에서 420 nm 이상 장파장에서의 특징이 비 탁수층(R1과 R3)보다 더 뚜렷하였다. 펄빅산계/육질성 휴믹산의 형광세기 비율 또한 탁수층에서 가장 낮은 수치를 나타내 탁수층이 육질성 휴믹산계 유기물을 비탁수층에 비해 더 많이 함유하고 있음을 보여 주었다(Table 3).

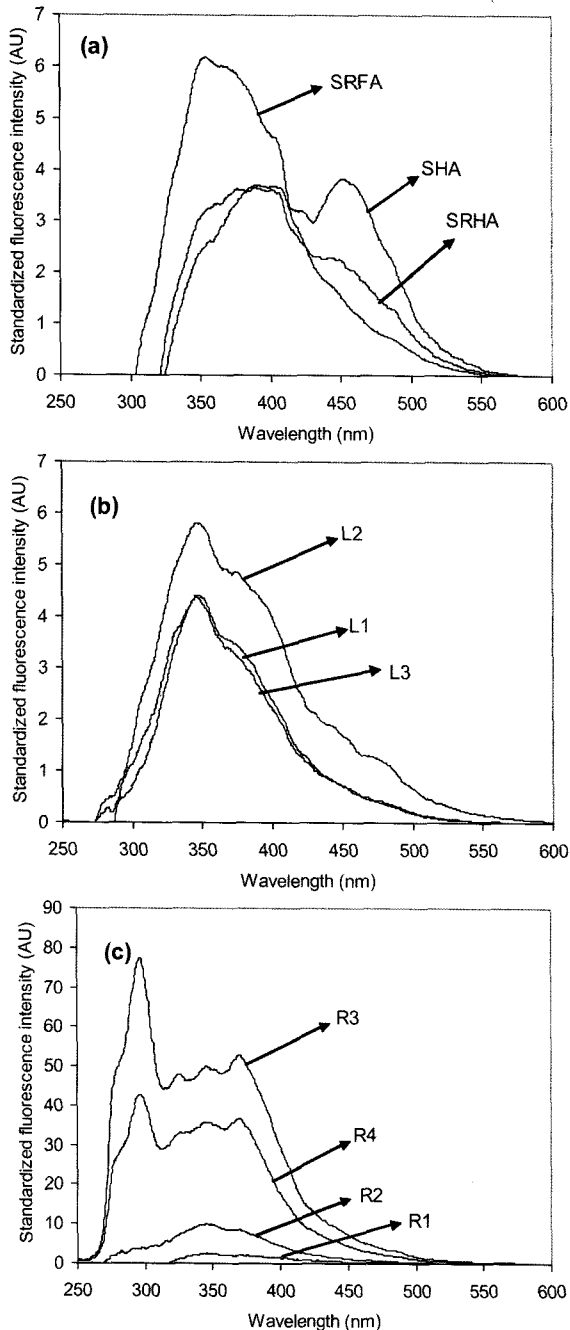


Fig. 2. Synchronous fluorescence spectra of (a) IHSS standard DOM, (b) Lake DOM, and (c) river DOM ($\Delta\lambda=30$ nm).

하수종말처리장 방류수에서는 298 nm 파장에서 가장 큰 형광세기를 보였다(Fig. 2(c)). 방류수에는 활성 슬러지 공법에 의해 처리된 처리수에서의 호기성 미생물의 대사활동으로 단백질 계열의 유기물 성분이 풍부할 것으로 예상되기 때문에 298 nm를 단백질계 자연유기물질을 대표하는 형광파장으로 정의할 수 있었다. 298 nm에서 높은 형광세기는 R4 지점에서 관찰할 수 있었다. 그러나 감천 원류인 R1 지점의 경우 300nm 파장 이하에서 형광특징이 관찰되지 않아 이 지점에서는 미생물 대사활동에 의한 단백질계 유기물 생성이 거의 없음을 보여 주었다. 단백질계/육질성 휴믹산계 평균 형광세기 비는 예상한 바와 같이 방류수에서 10.5로 가장 높았으며 2 km 하류인 R4 지점에서도 9.5의 근사한 값을 보여 본 연구에서 정의된 이러한 형광세기 비율이 도심 하천에서 하수의 유입을 추적하는 하나의 지시자로 활용될 수 있음을 보여 주었다(Table 3). 원류인 R1 지점에서는 예상대로 가장 낮은 펄빅산계/육질성 휴믹산계 형광세기 비를 나타냈다. 한편 펄빅산계/육질성 휴믹산계 형광세기 비는 하수처리장 상류와 하류에서 유사한 값을 보여 주어 펄빅산계/육질성 휴믹산계 형광세기 비를 이용하여 하수처리장 방류수나 도심지 활동 영향을 평가하기에는 한계가 있는 것으로 판단된다.

3.3. 3차원 형광 EEM 특징 비교

3차원 형광 EEM에는 전 파장에 대한 형광 스펙트럼을 포함하고 있기 때문에 특정 시료에 대해 전반적인 형광특징을 파악하는데 효율적으로 쓰일 수 있다. 지금까지 다양한 용존 자연유기물질로부터 파악된 파장별 EEM 형광특징 영역은 synchronous 스펙트럼과 같이 단백질계, 펄빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계의 4가지이며 이를 Table 4에 정리하였다.

Fig. 3은 SRFA, SRHA, SHA에 대한 형광 EEM을 보여 주고 있다. 세 가지 자연유기물질 모두 250 nm 여기 파장, 450 nm 방출파장에서 공통된 피크를 보여주고 있어서 이 파장영역에서 나오는 형광세기가 자연유기물질의 공통된 구조적 특징과 관련 있음을 말해 준다. 수질성 휴믹물질인 SRFA와 SRHA의 경우 여기파장 330 nm, 방출파장 450 nm 파장에서 공통적인 넓은 피크를 보이고 있다. 이 영역은 펄빅산계 형광세기 영역에 해당되는 것으로 이전의 연구 결과들과 잘 일치하고 있다.^{8,13,16} 수질성 자연유기물질의 형광 EEM 형태는 전체적으로 유사하나 SRFA의 경우 장파장(그림에서 우측상단)으로 갈 때 그 특징이 빨리 소멸되는 반면 SRHA는 장파장에서 그 특징이 더 유지된다. 이것은 장파장에서의 형광특징이 휴믹성분과 관련이 있다는 이전 연구보고와 앞에서

Table 4. Fluorescence EEM properties and the associated wavelength ranges based on literature review

Fluorescence properties	ex./em. wavelength	References
Protein-like	275/350	Baker(2001)
Fulvic-like	320-340/410-430	Baker(2001)
Humic-like	370-390/460-480	Baker(2001)
Terrestrial humic-like	450/500-520	Albert and Takacs(2004)

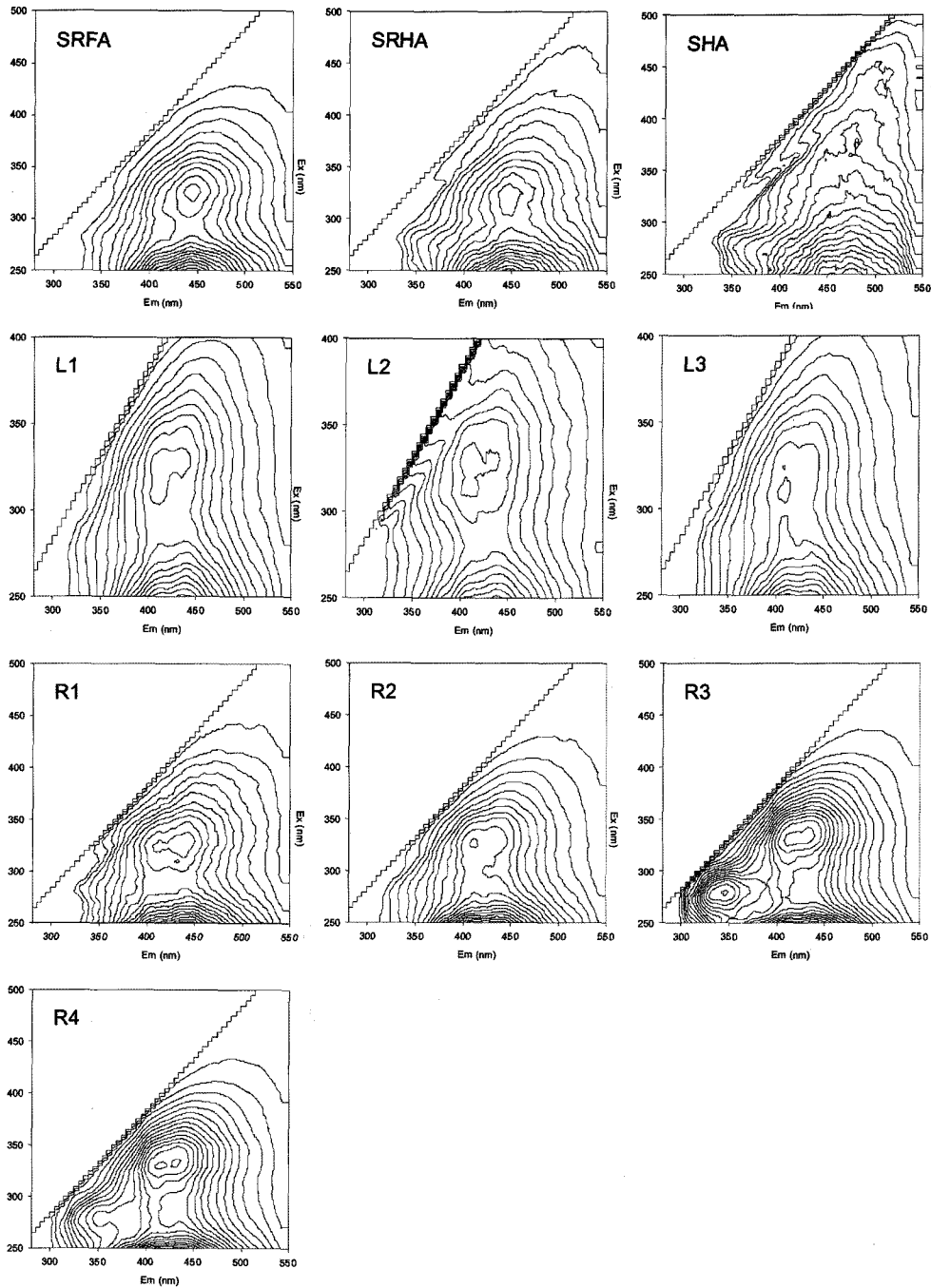


Fig. 3. Fluorescence excitation-emission matrix(EEM) spectra of IHSS standard DOM(SRFA, SRHA, SHA), Lake DOM(L1-L3), and river DOM(R1-R4).

기술했던 synchronous 형광 스펙트럼 결과와 잘 일치한다. 한편 SHA 형광 EEM은 수질성 자연유기물질과는 상이한 특징을 보여 주었다. 다시 말해 SRFA와 SRHA에서 공통적으로 보여 주었던 330 nm 여기파장 450 nm 방출파장에서의 형광 세기 피크가 없는 대신 더 뚜렷한장파장에서의 형광 특징을 보여 주었다. 단백질계 형광세기 영역은 예상했던 대로 세 가지 표준 자연유기물질 모두 뚜렷한 특징이 보이지 않았다.

용담저수지의 용존 자연유기물질(L1, L2, L3)의 형광 EEM 패턴은 그 수직적으로 조금씩 다른 변화 분포를 보여 주었다

(Fig. 3). 펠릭산계 형광세기 영역은 수심과 상관없이 모든 샘플에서 관찰되었지만 단백질계 형광세기 영역은 오직 비탁수층인 L2에서만 관찰되었다. 가장 높은 단백질계 형광세기는 저층부에서 나타났다. 용담댐 저수지 단백질계 자연유기물질 성분의 주요 공급원은 조류의 대사활동에 의한 배출, 죽은 조류의 자기분해(autolysis), 입자성 유기물질에 대한 미생물 분해, 탁수와 함께 밀려온 부착조류의 부패가 될 수 있다.²⁾ 많은 선행연구 결과를 보면 미생물에 의한 유기물 분해가 활발할 때 단백질계 형광세기 영역이 뚜렷하게 나타난다

는 것을 알 수 있다. 예를 들어, Parlanti 등¹⁷⁾은 조류 분해 실험을 통해 박테리아와 호소 활동에 의해 2주 후 단백질계 형광세기가 급격히 증가하다가 이후 무기물화(mineralization)와 휴믹화(humidification)이 진행됨으로써 그 세기가 서서히 감소함을 관찰하였다.

갑천의 형광 EEM에서는 지점별로 다양한 변화 양상을 보여 주었다(Fig. 3). 원류인 R1에서는 다른 지점에 비해 휴믹산계 특징이 더 강하게 나타났으며 특히, 하수종말처리장 방류수에서는 예상했던 대로 단백질계 형광세기 영역에서 강한 피크를 보여 주었다. 방류수의 영향으로 하류 지점 R4의 EEM 패턴은 방류수와 유사하였다.

3.4. Synchronous 스펙트럼과 형광 EEM의 효율성 비교

비록 형광 EEM은 전체적인 형광특징을 파악하는데 효과적이지만 3차원 자료를 얻기 위해 파장에 따라 일정한 간격으로 50번 정도의 스펙트럼 스캐닝이 요구되기 때문에 한번의 스캐닝으로 얻어지는 synchronous 형광 스펙트럼과 비교해 보았을 때 더 많은 시간이 소요된다. 따라서 자연유기물질 형광분석을 통한 신속한 수질관리 측면을 고려할 때 synchronous 형광스펙트럼이 보다 더 효율적인 도구로 활용될 수 있다. 다만 synchronous 형광스펙트럼이 형광 EEM과 비교했을 때 어떠한 한계를 가지고 있는가에 대한 체계적인 연구가 따라야할 것으로 사료된다. 본 연구에서 사용된 수의 시료만으로는 두 가지 형광분석법을 통계적으로 비교하기는 어렵다. 현재 수행 중인 연구 과제에서는 보다 더 많은 수의 시료에 기초해서 두 가지 형광분석법을 비교하고 있으며 그 결과를 분석해 synchronous 형광측정법이 가지고 있는 한계를 향후에 논의할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 자연유기물질 형광분석을 통해 수질관리 측면에서 응용할 수 있는 구체적인 분야 및 활용법 제시 등이 향후 연구결과에 포함될 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 자연유기물질의 형광특징과 그 시료가 가지고 있는 유기물 생성 특성을 비교하여 향후 자연유기물질 형광특성을 수질관리에 응용하기 위한 기초 자료를 제시하였다. 분석한 형광특징은 형광지표(F₄₅₀/F₅₀₀), synchronous 형광 스펙트럼, 형광 EEM이었으며 이러한 분석을 통해 자체생성/외부생성 유기물, 단백질계, 펠빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 유기물 성분의 상대적인 분포를 파악할 수 있었다. Synchronous 형광 스펙트럼 결과로부터 298 nm, 350 nm, 370 nm, 450 nm를 각각 단백질계, 펠빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 유기성분을 대표하는 파장으로 제시하였다. 본 연구에 사용된 표준 자연유기물질, 호소수, 하천수 시료로부터 측정된 각 파장별 형광세기 비는 시료의 기원 및 수질특성으로부터 예상되는 상대적인 유기물 성분분포와 잘 일치하였다. 즉, 자연유기물의 기원이 토양이나 육상식물에 가까울수록 외부생성 유기물 및 육질성 휴믹산계 형광특징이 더 크게

나타났고 반대로 오염도가 높거나 조류 및 미생물 활동이 활발한 지점에서는 단백질계 형광특성이 뚜렷하게 나타났다. 본 연구결과를 통해 향후 유기물 성분분포 파악이 필요한 수질관리 분야에서 자연유기물질 형광분석이 현장에서 효율적으로 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원 기본연구사업인 ‘대도시 지질환경오염개선 관리기술연구’ 과제 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Stevenson, F. J., "Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions", Wiley, New York(1994).
2. Wetzel, R. G., "Limnology: Lake and River Ecosystems," Elsevier academic press, New York(2001).
3. Hur, J., Williams, M. A., Schlautman M. A., "Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis," *Chemosphere*, **63**, 387~402(2006).
4. Leenheer, J. A., Croue, J. P., "Characterizing aquatic dissolved organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(1), 18A~26A(2003).
5. Jaffe, R., Boyer, J. N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N. M., Mock, S., "Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis," *Mar. Chem.*, **84**, 195~210(2004).
6. Ahmad, S. R., Reynolds, D. M., "Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control," *Water Res.*, **33**(9), 2069~2074(1999).
7. Lee, S., Ahn, K.-H., "Monitoring of COD as an organic indicator in waste water and treated effluent by fluorescence excitation-emission(FEEM) matrix characterization," *Water Sci. Technol.*, **50**(8), 57~63(2004).
8. Baker, A., "Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(5), 948~953(2001).
9. Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., Booksh, K., "Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(24), 5701~5710(2003).
10. Westerhoff, P., Chen, W., Esparza, M., "Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater," *J. Environ. Qual.*, **30**, 2037~2046(2001).
11. McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., Andersen, D. T., "Spectrofluorometric

- characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity," *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 38~48(2001).
12. Choi, K., Kim, B., Lee, U., "Characteristics of dissolved organic carbon in three layers of a deep reservoir, Lake Soyang, Korea," *Internat. Rev. Hydrobiol.*, **86**, 63~76(2001).
 13. Chen, J., LeBoeuf, E. J., Dai, S., Gu, B., "Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions," *Chemosphere*, **50**, 639~647(2003).
 14. Shin, H., Hong, K., Lee, M., Cho, Y., Lee, C., "Fluorescence quenching of three molecular weight fractions of a soil fulvic acid by $UO_2(II)$," *Talanta*, **53**, 791~799(2001).
 15. Ferranti, G. M., Mingazzini, M., "Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter(DOM) of algal origin in marine coastal waters," *Mar. Ecol., Prog. Ser.*, **125**, 305~315(1995).
 16. Alberts, J. J., Takács, M., "Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids, natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms," *Organic geochemistry*, **35**, 243~256(2004).
 17. Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., "Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs," *Organic Geochemistry*, **31**, 1765~1781(2000).