

한강원수로부터 분리된 수중휴믹물질의 계절적 분포와 분광학적 특성분석

김현철 · 이석현 · 김경주* · 유명진**,†

한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터 · *東京大學大學院工學系研究科都市工學專攻 · **서울시립대학교 환경공학부

(2005년 9월 6일 접수, 2007년 4월 23일 채택)

Spectroscopic Characterization and Seasonal Distribution of Aquatic Humic Substances Isolated from Han River Water

Hyun-Chul Kim · Seockheon Lee · Kyungju Kim* · Myong-Jin Yu**,†

Water Environment and Remediation Center, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Urban Engineering, Graduate School of Engineering, University of Tokyo

**Department of Environmental Engineering, University of Seoul

ABSTRACT : Humic substances(HS) from Han River water was physic-chemically isolated by fractionational methods to investigate the seasonal distribution and to characterize the properties compared with intrinsic humic materials. Various HS samples were analyzed by element, Fourier transform infrared(FT-IR), proton nuclear magnetic resonance(¹H-NMR) and fluorescence analyzers. The portion of HS from Han River water(HRHS) was 47.0% on the average, however it appeared that rainfall event brought about higher fraction of HS in Han River water by the periodic investigation. Aromaticity and humification degree of the HRHS were relatively lower than those of intrinsic humic materials originated from decomposing vegetation. FT-IR, ¹H-NMR and fluorescence spectroscopy showed the distinct differences between HRHS and intrinsic humic materials. Commercial humic materials could not represent structural and functional characteristics of local HS. The fluorescence spectroscopy, a relatively simple measurement, was found most useful tool to estimate humification degree for humic materials from particular sources.

Key Words : Humic Substances(HS), Aromaticity, Humification, Fluorescence, FT-IR, ¹H-NMR

요약 : 본 연구에서는 한강원수로부터 물리화학적 분리방법으로 휴믹물질(HS; humic substances)을 분리하여 HS의 계절별 분포특성을 조사하고, 식물분해산물에 의한 유기물 구성이 지배적인 자연형 하천수로부터 추출된 HS와 함께 다양한 분광학적 특성분석을 통하여 구조화학적 특성을 비교하고 그 기원특성을 평가하였다. 한강원수로부터 분리된 HS(HRHS)의 구성분율은 연평균 47.0%로, 건기에 비해서 우기에 상대적으로 높은 것으로 나타났다. HRHS는 다른 지역의 수계에서 추출된 HS보다 방향성(aromaticity)과 부식화도(humification degree)가 상대적으로 낮은 것으로 조사되었으며, 이는 수환경계에서 부식화가 진행되는 유기물질의 기원특성과 이들 물질이 축합반응(polymerization)에 기여하는 정도에 따라서 그 구조화학적 성질이 차이를 나타내기 때문으로 보인다. 적외선분광(FT-IR)과 양성자핵자기공명(¹H-NMR) 그리고 형광(fluorescence)분석은 HRHS와 상용화된 HS 간의 구조화학적 차이를 명확히 나타내었으며, FT-IR 및 ¹H-NMR과 같은 전통적인 분광분석법에 비해서 상대적으로 단순화된 전처리과정과 짧은 응답시간을 요하는 형광분석법이 분석절차상 HS의 방향성 및 부식화도를 평가하기 위한 가장 효율적인 분석수단으로 평가되었다.

주제어 : 휴믹물질, 방향성, 부식화도, 형광분석, FT-IR, ¹H-NMR

1. 서론

자연환경계의 여러 상호작용의 결과로 생성되는 천연유기물질(NOM; natural organic matter)은 다양한 크기와 화학적 구조를 갖는 유기물질의 복합체이며, 수변의 지질 및 지리적 환경에 영향을 받고 생성환경에 따라 고유의 특성을 갖는다. 기존의 연구결과에 의하면 NOM은 수환경에서 중금속에 의해 유발되는 독성을 감소시키고,^{1,2)} 많은 유기 및 무기오염물질과 반응하여 이들 오염물질의 독성을 감소시킬 수 있는

반응성 화합물들이다. 그러나 이와는 반대로 정수처리시설이나 배수시스템 내에서 미생물의 성장을 가능하게 할뿐만 아니라,^{3,4)} 상수처리시 소독공정에 투입된 염소와 반응하여 발암물질로 알려진 트리할로메탄(THMs; trihalomethanes) 및 할로아세트산(HAAs; haloacetic acids) 등의 소독부산물(DBPs; disinfection by-products)을 생성시키는 전구물질이 되는 것으로도 알려져 있다.^{5,6)}

특히 NOM 중 화학 및 생물학적 반응에 의해 식물과 동물체의 구성물질이 분해되어 생성되는 이성질체로써 많은 작용기를 갖는 중합체로 알려진 휴믹물질(HS; humic substances)은 고유의 높은 반응특성상 NOM의 가장 지배적인 분율을 구성한다. 일반적으로 HS는 자연수 중 용존유기탄소(DOC;

† Corresponding author
E-mail: myong@uos.ac.kr
Tel: 02-2210-2431

Fax: 02-2244-2245

dissolved organic carbon)의 1/3~1/2 정도를 차지하며,⁷⁾ 선행 연구결과에 의하면 한강원수로부터 분리된 휴믹성분(humic fraction)이 비휴믹성분(non-humic fraction)보다 염소소독시 소독부산물생성능(DBPPFs; disinfection by-product formation potentials)이 상대적으로 높은 것으로 보고된 바 있다.⁸⁾ 따라서 HS의 구조화학적 특성은 DBPs 생성 외에도 HS로부터 야기될 수 있는 잠재적 위해성을 저감하기 위해서 연구되어야 할 많은 특성들 중 하나이지만 복잡한 HS의 분자구조와 중합특성(polymeric properties)으로 인하여 극히 부분적으로만 특성이 파악된 상태이다. 특히 HS의 제거를 위한 정수처리는 HS의 구성과 반응특성에 영향을 미칠 수 있기 때문에 물리화학적 처리에 따른 HS의 거동과 처리특성을 분광학적으로 해석하기 위한 연구가 주목을 받아왔으며, 1990년대 후반까지의 일부 국내외 연구에서는 Aldrich Humic Acid(Aldrich Chemical Co. Inc., USA)를 비롯하여 국제휴믹물질학회(IHSS; International Humic Substances Society)로부터 공급되는 휴믹산(HA; humic acid)과 풀빅산(FA; fulvic acid) 등의 상용화된 HS를 사용하였다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나 HS의 구조 및 화학적 특성을 파악하는 것은 결국 정수처리과정에서 일어날 수 있는 HS에 대한 반응특성을 예측하기 위한 것으로써 특정지역의 HS로부터 얻은 결과를 일반화하여 해석하는 것은 정수처리에 따른 반응특성이 사실상 다를 수 있다는 한계 때문에 결국 HS의 생성지 특성을 고려한 연구의 필요성이 대두되었다.¹²⁾

지금까지 국외에서는 HS의 분자구조 특히 방향족유기탄소의 함량에 초점을 맞추어 다양한 분석기법을 이용한 특성 분석이 오래 전부터 연구되어왔다. 적외선 분광(FT-IR; Fourier-transform infrared), 양성자핵자기공명(¹H-NMR; nuclear magnetic resonance), 원소분석 그리고 형광(fluorescence) 분석 등은 HS의 특성분석을 위해 적용 가능한 방법으로 널리 인식되어져 왔다.¹³⁻¹⁵⁾ 이에 따라 최근에는 국내에서도 생성지 특성을 고려하여 대강원수로부터 HS를 직접 분리하고 국외에서 적용하고 있는 분광학적 특성분석방법을 이용한 연구가 수행된 바 있다.^{16,17)} 그러나 아직까지 국내에서는 상수원수를 대상으로 형광분석 등 다양한 분광분석방법을 이용한 HS의 특성분석이 체계화 되지 않았을 뿐만 아니라, 형광분석의 경우 분석하고자 하는 HS 시료에 대한 전처리 과정을 간소화 할 수 있는 장점에도 불구하고 그 적용사례가 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 한강원수로부터 HS를 분리하여 계절적 분포특성을 조사하고 HS의 구조화학적 특성을 밝히기 위해서 체계화된 분석방법을 적용해보고자 하였다. 이러한 목적으로 한강원수로부터 NOM을 분류하여 HS의 분포특성을 계절적으로 파악하였으며, 전체 NOM 중에서 반응특성상 가장 중요한 역할을 하는 HS에 대해서는 대조물질로서 생성지가 상이한 HS와 함께 화학적 조성, FT-IR, ¹H-NMR을 분석하여 구조화학적 특성을 비교 및 평가하여 기원상의 특성을 조사하고, HS의 방향성(aromaticity)과 부식화도(humification degree)를 평가하기 위한 형광분광분석기법의 적용성을 평가하였다.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 한강원수로부터 HS의 분리와 추출

Thurman과 Malcolm이 수행했던 방법을 이용하여 한강원수로부터 NOM을 분류하고 HS를 추출하였다.¹⁸⁾ 유리칼럼(ID: 3 cm)에 흡착수지 XAD-7HP(Amberlite, Rohm & Haas Co., France)를 40 cm까지 채우고, 여과(0.45 μm) 및 pH 조정(< pH 2) 등의 전처리 과정을 거친 50 L의 한강 구의 취수원수를 10~15 mL/min의 유량으로 칼럼에 통과시켰으며, 유출수를 비휴믹성분으로 분류하였다. 수지층에 흡착된 휴믹성분(즉, HS)을 용리하기 위해서 0.1 N-NaOH를 사용하였으며, 그 다음 양이온 교환수지 IRC-50(Amberlite, Rohm & Haas Co., France)를 이용하여 용액 중에 Na⁺ 이온을 H⁺ 이온으로 치환시켰다. 한강원수로부터 분리된 HS(HRHS)의 DOC 분석을 위해서 총유기탄소(TOC; total organic carbon) 분석기 DC-180(Dohrmann, USA)가 사용되었으며, UV 분광광도계 UV-2101PC(Shimadzu, Japan)를 이용하여 파장 254 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

2.2. 상용화된 HS

대조물질로서 IHSS로부터 스와니강(Suwannee River)을 생성지로 하는 HA와 FA(SRHA, SRFA)를 각각 구입하여 HRHS와의 분광학적 특성을 비교 및 평가하였다. SRHA와 SRFA의 생성지인 스와니강은 미국 조지아주 남동부의 오키퍼노키 습지(Okefenokee Swamp)에서 발원하여 광범위한 유역에 토탄(peat) 퇴적물이 분포하고 있지만 DOC 유발물질은 대체로 식물의 자연적인 분해과정에서 발생하는 물질이며, DOC 농도는 25~75 mg/L의 범위로 알려져 있다.¹⁹⁾ 따라서, 이들 대조물질의 특성을 기준으로 HRHS의 기원특성을 평가하였다. 한편, 과거 많은 연구에서 HS를 대표하는 물질로 사용되어왔던 Aldrich humic acid는 제조사로부터 물질의 생성지와 추출방법 등에 대한 정보가 상세하게 제공되지 않고 있으며, 부식화도에 대해서 토양이나 자연수로부터 생성된 HS와 직접적으로 비교하기에는 한계가 있기 때문에 본 연구에서 제외하였다.

2.3. 원소분석, FT-IR과 ¹H-NMR

H⁺로 치환된 HS 용액을 동결건조하여 얻은 HS 분말시료에 대하여 구조화학적 특성을 파악하기 위해서 원소분석과 FT-IR 및 ¹H-NMR 분광분석을 실시하였다. 원소분석기 EA1108(CHNS/O Mode, Fisons Instrument, Italy)를 이용하여 대상시료 중 탄소, 수소, 질소, 황 그리고 산소의 함량을 분석하였다. 모든 시료에서 검출원소의 무게기준 합이 97% 이상으로 조사되어 별도의 회분함량 측정은 생략되었다. 또한 KBr(FT-IR Grade, Aldrich Co., USA)과 HS를 대략 100:1의 비율로 혼합하여 패널을 만들어 IR 분광기 Infinity Gold 60AR(Thermo Mattson, USA)로 분석하여 흡광모드의 IR 스펙트럼을 구하였으며, 시료의 양이 물질별로 정확히 일치하지 않기 때문에 y축의 흡광도(absorbance)는 표시하지 않았다. 그리고

Table 1. Distribution of humic and non-humic fractions in NOM from Han River water

Item	Jan. 2003		Apr. 2003		Jul. 2003 ^a		Oct. 2003		Average	
	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄	DOC	UV ₂₅₄	DOC
Humic fraction(%) ^b	55.3	47.2	57.1	46.1	61.8	51.3	52.2	43.3	56.6	47.0
Non-humic fraction(%) ^c	44.7	52.8	42.9	53.9	38.2	48.7	47.8	56.7	43.4	53.0

^a Collected during a rainfall event

^b The portion of humic fraction = $(\text{DOC}_{\text{raw water}} - \text{DOC}_{\text{XAD-7HP effluent}}) / \text{DOC}_{\text{raw water}} \times 100$

^c The portion of non-humic fraction = $\text{DOC}_{\text{XAD-7HP effluent}} / \text{DOC}_{\text{raw water}} \times 100$

HS의 ¹H-NMR 스펙트럼을 얻기 위하여 NMR 분석기 Avance 400(Bruker, Germany)가 사용되었다. 약 50 mg의 HS 분말을 0.5 mL의 증수(D₂O)에 녹인 후 10 mm NMR 셀에 담아 양호한 신호대 잡음비(S/N ratio)의 스펙트럼을 얻기 위해 25°C의 온도에서 약 2×10³번의 주사신호(FIDs; free induction decays)가 더하여졌으며, 4.8 ppm에서 기준인 D₂O 피크를 잡았다.

2.4. 형광분석

발광분광계(luminescence spectrometer) LS-50B(Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 다양한 HS 시료의 형광스펙트럼을 얻었다. 탈이온수(deionized water)에 HS 시료를 DOC 농도 10 mg C/L가 될 때까지 용해시킨 후 pH 7로 조정하여 장층 10 mm 인 석영 셀에 옮긴 다음 셀을 분광계에 장착하여 분석하였다. excitation과 emission의 슬릿 slit을 각각 5 nm로 설정하고 스캔속도(scan speed)는 500 nm/min으로 하였다. 250~550 nm 범위의 emission 파장과 200~450 nm 범위의 excitation 파장에서 얻어진 형광스펙트럼을 excitation-emission matrix(EEM)로 연결하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한강원수 중 HS의 분포

계절별 DOC 농도가 1.92~2.28 mg/L인 한강원수의 NOM에 대한 휴믹성분과 비휴믹성분의 구성분율을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

파장 254 nm에서의 흡광도인 UV₂₅₄는 NOM 중 구성유기물의 불포화 결합(unsaturated bond)이 많을수록 높은 흡광도 값을 나타내며, 방향족화합물(aromatic compounds)의 경우 고리의 측쇄에 탄소가 다중결합을 하게 되면 흡광도가 증가하게 된다.²⁰⁾ UV₂₅₄와 DOC를 기준으로 한 분류에서 휴믹 성분은 각각 평균 56.6%와 47.0%로 조사되었으며, 강우시 휴믹성분이 증가하는 것으로 나타났고 휴믹성분이 비교적 높은 흡광성을 갖는 것으로 조사되었다. 이것은 한강상수원 유역의 토양이 초기 강우유출에 의해서 수계로 유입되면서 토양휴믹물질(THS; terrestrial humic substances)이 함께 수계로 유입되어 상대적으로 휴믹분율이 증가하였기 때문인 것으로 판단된다. 일반적으로 수환경에서 조류와 같은 자생적 공급원(autochthonous source)과 달리 토양 및 수변으로부터 파생되는 타생적공급원(allochthonous source)에 의한 유기물질의 방향성이 상대적으로 높은 것으로 알려져 있다.

Table 2. Elemental composition and molar ratios for HS isolated from various sources

Sample	Elemental composition(wt%)					Molar ratio		
	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C
HRHS	46.60	5.46	0.81	47.13	ND ^a	1.406	0.015	0.759
SRHA	48.23	4.07	0.98	46.72	ND ^a	1.013	0.017	0.727
SRFA	48.40	4.35	0.60	46.65	ND ^a	1.079	0.011	0.723

^a Not detected

3.2. HS의 구조화학적 특성

한강을 생성지로 하는 HS를 HA와 FA로 분리한 Yu 등의 연구결과에 따르면 전체 pH 범위에서 불용성인 휴믹성분(humin fraction)을 제외한 HA와 FA의 분율은 각각 22.4%와 77.6%로 보고된 바 있다.²¹⁾ 본 연구에 사용된 HRHS 역시 전체 HS 중에서 추출방법상 휴믹성분은 포함되지 않았고, HA와 FA가 혼합되어 있는 형태이기 때문에 하천수를 생성지로 하는 SRHA 및 SRFA와 함께 이들의 구조화학적 특성을 비교하였다. HS 중 HA와 FA는 명목상 pH 2 이하에서 용해도의 차이에 따른 분류이며, 용해도의 차이는 자연계에서 이들 물질의 축합정도(polymerization degree)에 기인한다. 즉, 축합정도가 높을수록 분자량이 증가하고 산성수용액 중에서 HS의 양자화(protonation)성향이 가속화되어 소수성도(hydrophobicity)가 증가하여 침전물 형태로 존재하게 된다. 따라서 이들 침전물 형태의 HS를 조작상 정의로서 HA로 분류하고 용존상태 그대로 존재하는 HS를 FA로 분류한다.

3.2.1. 화학적 조성

한강원수로부터 분리된 HRHS를 비롯하여 SRHA 및 SRFA에 대하여 원소함량을 측정하였으며, H/C, N/C 그리고 O/C 등의 화학적 조성비를 조사하여 Table 2에 나타내었다.

원소분석은 HS의 특성을 파악하기 위한 가장 단순하고 중요한 수단 가운데 하나이며, 특히 H/C, N/C 그리고 O/C 등과 같은 원소비(molar ratio)를 조사함으로써 HS의 구조적 특성을 파악할 수 있다. 토양 및 수중에서 분리된 HA와 FA의 N/C 몰비는 일반적으로 각각 0.033~0.056과 0.018~0.022로 보고되었으며,⁷⁾ SRHA 및 SRFA 그리고 HRHS 모두 보고된 연구결과 값에 비하여 낮은 값을 나타내었지만 HS 중에서 FA보다 분자량이 상대적으로 큰 것으로 알려진 HA가 문헌에 보고된 바와 같이 영양원소의 함량이 높은 것으로 조사되었다. Steelink의 연구결과²²⁾에 따르면 대부분의 토양과 수중에서 존재하는 HS의 H/C 몰비는 1.0 부근이며, 부

식화도가 낮은 경우 1.3 이상의 값을 나타내는 것으로 보고된 바 있다. SRHA 및 SRFA의 H/C 몰비는 1.0 부근으로 조사되었으나 HRHS는 1.464의 값으로 나타났으며, 이는 HRHS가 상대적으로 지방족/방향족 탄소의 비율이 높고 부식화도가 낮다는 것을 의미한다.²⁶⁾ 또한 대체로 숙성이 덜되어 부식화도가 낮은 HS는 H/C외에도 O/C 몰비가 높게 나타나는데 HRHS의 경우 SRHA 및 SRFA보다 O/C 및 H/C의 몰비가 상대적으로 높게 나타났다. 문헌에 따르면 지하수로부터 분리된 HA와 FA의 경우 O/C 몰비는 각각 0.35~0.60과 0.40~0.93의 값을 나타내며, 카르복실기 또는 다당류(polysaccharides) 등의 탄수화물(carbohydrate) 함량이 높을수록 O/C 몰비가 증가하는 것으로 보고된 바 있다.²³⁾ 한강수계와 같이 계절적으로 조류중식이 뚜렷하게 나타나는 경우, 수환경계에 존재하는 유기물질의 화학적 특성은 미생물의 대사산물인 체외고분자물질(EPS; extracellular polymeric substances)과 같은 조류기원유기물질(AOM; algogenic organic matter)에 의해서 충분히 영향을 받을 수 있다. 따라서 SRHA 및 SRFA의 생성지는 HRHS와 마찬가지로 하천수이지만 유역특성, 즉 수환경에서 유기물질을 구성하는 대표적 기원인 자생적공급원과 타생적공급원의 기여도와 부식화도의 차이로 HS의 화학적 조성이 차이를 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

3.2.2. FT-IR 스펙트럼 분석

HRHS와 SRHA 및 SRFA의 FT-IR 스펙트럼을 조사하여 Fig. 1에 함께 나타내었다.

FT-IR 스펙트럼은 C, H, O 및 N 등의 상호 화학적 결합을 포함하는 특정 작용기를 확인하기 위해서 주로 사용되며, HS의 구조적 특성에 관한 정보를 제공한다. 생성지가 같은 SRHA와 SRFA는 상당히 유사한 흡수 띠를 나타내었으며, HRHS 역시 대표적으로 수산기(hydroxyl groups)에 해당하는 파수(wavenumber) 3,400 cm⁻¹의 흡수 띠를 비롯하여 2,900 cm⁻¹, 1,500~1,700 cm⁻¹, 1,200 cm⁻¹ 부근에서 흡수 띠를 나타내고 있어 문헌에 보고된 전형적인 HS의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있다. FT-IR 스펙트럼의 일반적인 해석은 Aiken 등과 Sposito 그리고 Stevenson의 해석을 따랐다.^{24~26)}

FT-IR 스펙트럼 결과를 살펴보면 3,670~3,300 cm⁻¹는 수산기에 해당하며, 2,950~2,850 cm⁻¹는 지방족의 C-H, C-H₂, C-H₃ stretching으로 판단된다. 1,717과 1,722 cm⁻¹의 흡수띠는 카르복실산(carboxylic acids)의 C=O stretching으로 SRHA 및 SRFA의 스펙트럼에서 뚜렷하게 나타났다. 1,640~1,585 cm⁻¹는 벤젠(benzene)의 C=C stretching vibration 또는 cyclic과 acyclic 화합물 그리고 케톤류(ketones)와 퀴논류(quinones)의 C=O stretching vibration으로 판단되며, 역시 SRHA 및 SRFA의 스펙트럼에서 뚜렷하게 나타났다. HRHS의 경우 1,558 cm⁻¹는 COO⁻ symmetric stretching과 amide groups의 N-H bonding vibration으로서 amide band의 경우 1,650 cm⁻¹에서 C=O stretching의 약한 흡수띠와 함께 나타난다. 1,411 cm⁻¹ 부근에 나타난 피크는 알킬기(CH₃ groups)를 포함하는

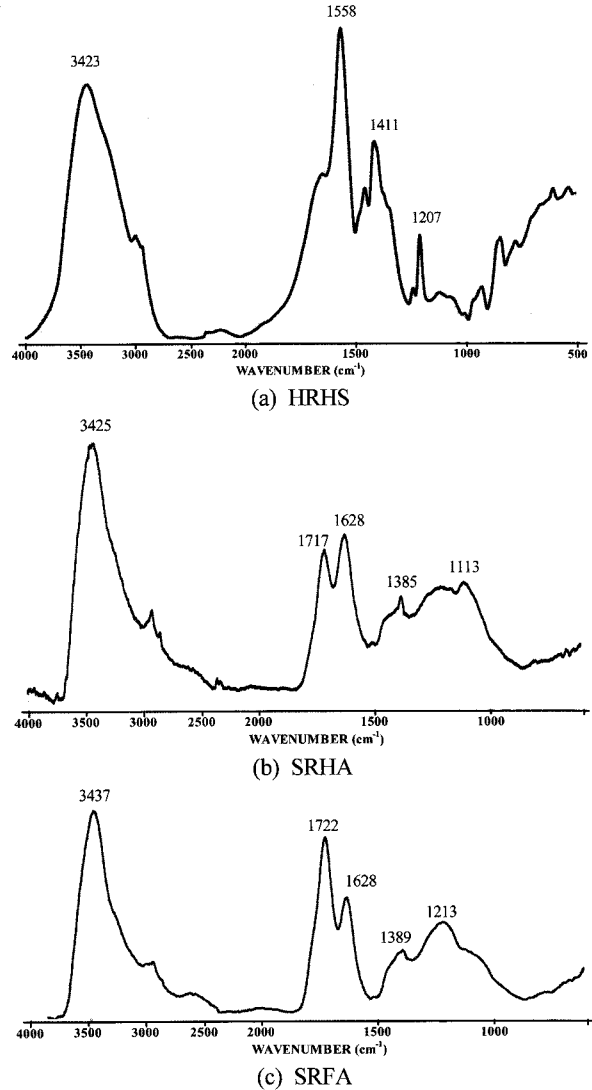


Fig. 1. FT-IR spectra of the various humic materials.

지방족의 C-H 변형(deformation)인 것으로 판단된다. 그 외 1,280~1,137 cm⁻¹는 에스테르(esters), 에테르(ethers) 또는 페놀의 C-O stretching이다. FT-IR 스펙트럼 분석결과 기원특성에 따라 차이를 나타내었다. SRHA와 SRFA는 카르복실산을 포함하는 환형구조의 humic-like 화합물에서 볼 수 있는 전형적인 스펙트럼 형태를 나타내었으며, HRHS의 경우는 1,558 cm⁻¹과 1,650 cm⁻¹에서 나타난 amide groups의 피크로부터 조류 등 미생물의 대사산물인 체외고분자물질, 예를 들면 단백지질(proteolipids) 또는 리포다당류(lipopolysaccharides) 등의 물질이 HRHS의 중합에 관여하는 것으로 생각할 수 있다.

3.2.3. ¹H-NMR 스펙트럼 분석

HS와 같은 중합체에 대한 NMR 분석은 일반적으로 특정 작용기 또는 구조적 특성을 정성적으로 확인하기 위한 수단이며, 본 연구에서는 지방족과 방향족 양성자(proton)의 상대적 분율을 측정하는데 ¹H-NMR이 사용되었다. 피크면적

(peak area)의 부분 합에 대한 각각의 피크면적 비는 결합하고 있는 수소의 양을 상대적으로 나타내기 때문에 많은 연구자들이 HS의 방향족 함량과 부식화도를 측정하기 위해서 ¹H-NMR 스펙트럼분석을 이용해왔다. Wilson²⁷⁾은 ¹H-NMR 스펙트럼을 지방족(0~4 ppm)과 방향족(6~8.6 ppm)영역으로 구분하였으며, Ma 등²⁸⁾은 이들 스펙트럼을 더욱 세분화하여 4개 부분의 공명대(0~1.6, 1.6~3.2, 3.2~4.3 그리고 6~8.5 ppm)로 구분하였다. ¹H-NMR 분석결과를 Fig. 2에 나타내었으며, 문헌에 보고된 것처럼 HRHS와 SRHA 및 SRFA 등은 HS의 특성을 갖는 4개 부분의 공명대를 나타내었고, 특히 Region I(0~1.6 ppm)과 Region II(1.6~3.2 ppm)는 일반적으로 지방족 양성자를 의미하며, Region IV(6~8.5 ppm)는 방향족 양성자를 나타낸다.²⁹⁾

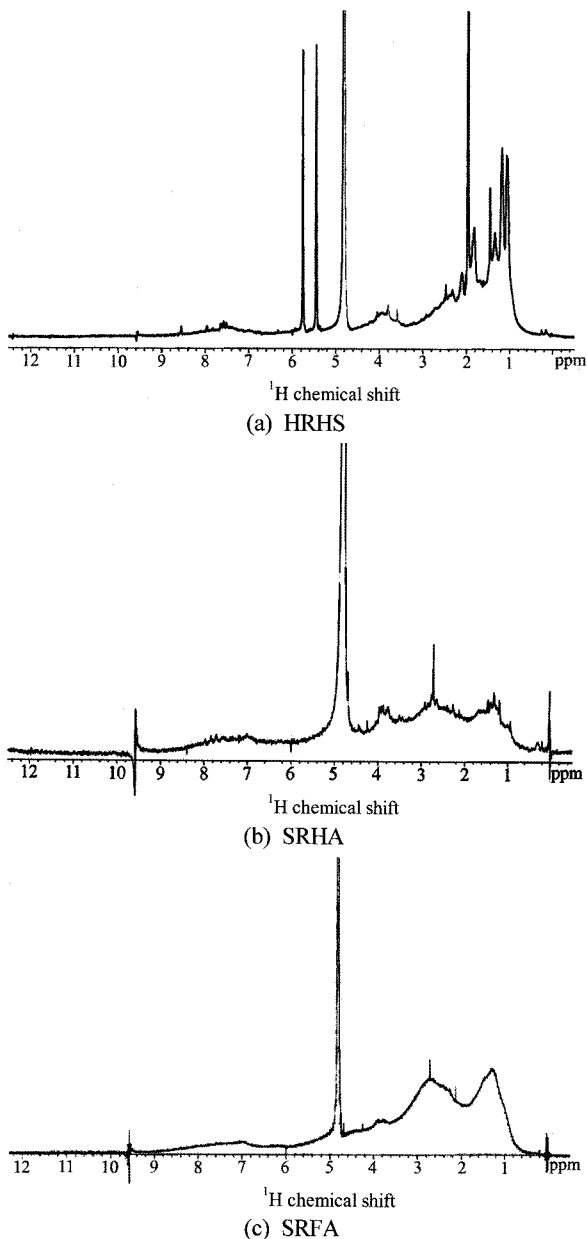


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of the various humic materials.

Table 3. ¹H-NMR chemical shift regions and their relative contributions

Chemical shift region (ppm)	Relative contribution(%)		
	HRHS	SRHA	SRFA
I(0.0~1.6) ^a	38.6	23.5	22.7
II(1.6~3.2) ^b	37.0	36.8	44.7
III(3.2~4.3) ^c	11.3	21.5	19.2
IV(6.0~8.5) ^d	13.1	18.2	13.4
P_{Al}/P_{Ar} ratio ^e	5.8	3.3	5.0

^a Aliphatic methyl and methylene

^b Protons of the methyl and methylene groups α to aromatic rings, protons on carbons in a position to carbonyl, carboxylic acid, ester, or amino acid

^c Protons on carbon of hydroxyl, ester and ether, and protons on methyl, methylene, and methyne carbons directly bonded to oxygen and nitrogen

^d Aromatic protons including quinones, phenols, oxygen containing hetero-aromatics

^e The ratio of aliphatic protons to aromatic protons(Region I and II/Region IV)

조사대상 HS의 ¹H-NMR 스펙트럼을 문헌에 보고된 바와 같이 분류하고 지방족과 방향족 양성자의 분율을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 조사대상 HS의 방향족 양성자 함량은 13.1~18.2%로 나타났으며, 방향족에 대한 지방족 양성자의 비(P_{Al}/P_{Ar})를 계산한 결과 HRHS가 5.8, SRHA 및 SRFA가 각각 3.3과 5.0으로 조사되었다. HRHS는 기원특성이 다른 HS에 비해서 상대적으로 높은 P_{Al}/P_{Ar} 비를 나타내었으며, 앞선 원소분석을 통한 화학적 조성비의 측정결과와 마찬가지로 방향성이 낮은 것으로 나타났다. 결국 HS의 구조화학적 특성, 이를테면 방향성 등은 HS의 축합정도에 영향을 받지만 기본적으로 축합에 관여하는 유기물의 기원특성(즉, 자생적공급원과 타생적공급원)에 따라 그 구조화학적 특성이 결정되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 상용화된 HS와 특정수계에서 생성된 HS 사이에서 확인된 구조화학적 특성의 차이는 결국 반응특성의 차이를 의미하기 때문에 물리화학적 처리시 HS의 거동과 처리특성 등을 파악하기 위한 연구를 수행하기 위해서는 대상원수로부터 유기물질을 분리하는 작업이 필수적이다.

3.2.4. 형광분석

다양한 HS의 형광분석에 따른 excitation-emission matrix (EEM)를 Fig. 3에 나타내었다. 분석된 HS의 EEM은 매우 유사하며, 뚜렷한 두 개의 형광대역을 확인할 수 있었다.

모든 HS의 형광스펙트럼에서 285~335/422~472 nm 범위의 excitation/emission(Ex/Em)이 240~255/426~483 nm 범위의 Ex/Em보다 형광강도가 높은 것으로 나타났으며, 그 중 330~350/420~480 nm 범위의 Ex/Em 형광대역은 HA 또는 FA에 해당한다. Coble³⁰⁾에 따르면 HA 또는 FA에 해당하는 형광대역의 emission maximum(λ_{max})이 짧은 파장대로 이동하는 현상(즉, blue-shift)은 방향족 고리화합물과 같

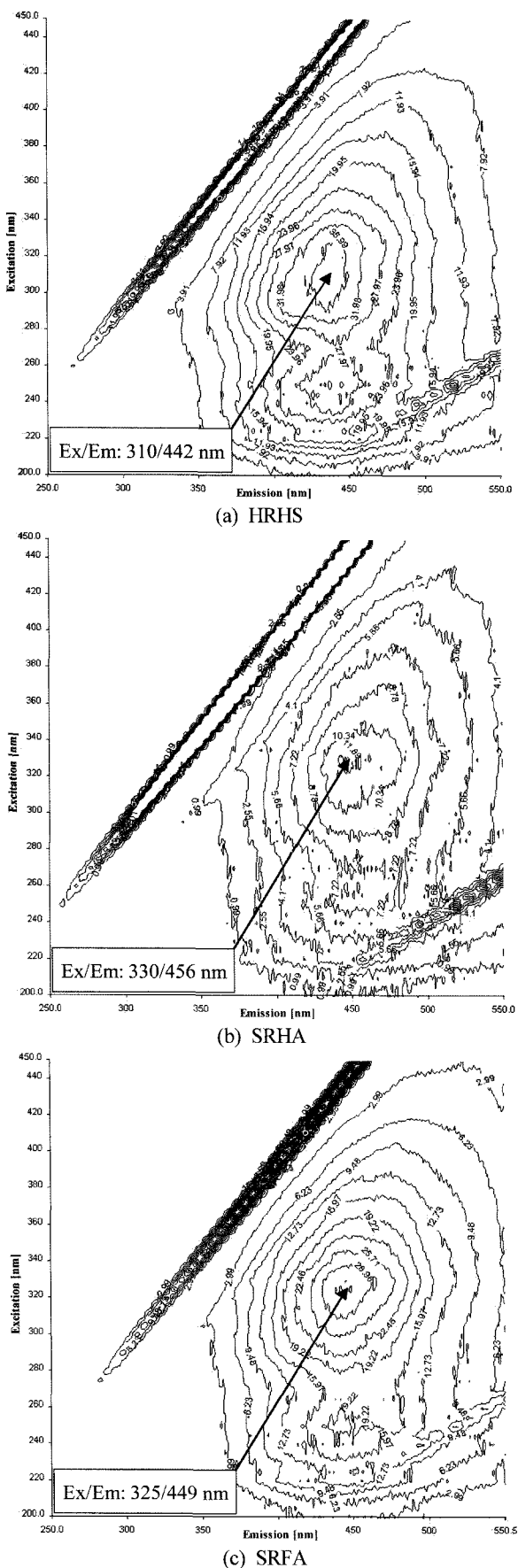


Fig. 3. Fluorescence spectra of the humic materials.

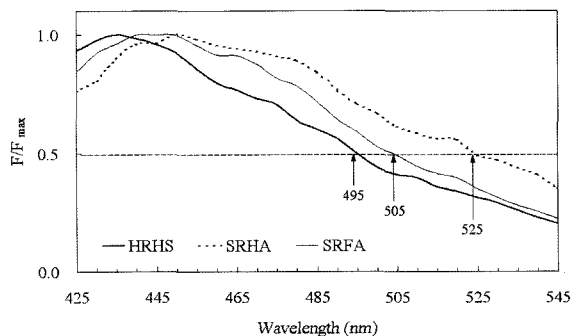


Fig. 4. Position of the normalized emission band at its half-intensity $\lambda_{0.5}$ (shown by arrows) in normalized emission spectra of the humic materials.

이 π 전자를 갖는 물질구조의 감소를 의미한다. 형광분석된 다양한 HS의 λ_{max} 는 SRHA(456 nm) < SRFA(449 nm) < HRHS(442 nm)의 순서로 감소하는 것으로 조사되었으며, 이러한 결과는 원소분석 및 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과에서와 같이 상기의 순서대로 증가하는 방향족 탄소함량에 대한 지방족 탄소함량의 결과와도 일치한다.

또한 Fig. 4는 각각의 HS 형광스펙트럼에서 λ_{max} 의 excitation 파장을 기준으로 하여 그 전단면에서 x 축의 emission 파장에 대한 형광강도를 표준화 한 것이며, 표준화된 형광대역에서 λ_{max} 의 파장보다 큰 파장대 중 50%-형광강도(half-intensity)에 해당하는 emission 파장($\lambda_{0.5}$)을 나타내고 있다. 여기서 $\lambda_{0.5}$ 는 염소처리시 NOM의 거동을 정량화 하기 위한 분광지표로서 Fabricino와 Korshin³¹⁾에 의해서 제안된 바 있다. 이들의 연구에 의하면 상대적으로 낮은 $\lambda_{0.5}$ 는 앞선 Coble의 연구에서와 같이 blue-shift를 의미하며, HRHS가 가장 낮은 $\lambda_{0.5}$ (495 nm)를 나타내어 λ_{max} 의 조사결과와 같은 경향을 나타내었다. 따라서 유기물의 형광특성을 이용한 수환경계에 존재하는 HS의 특성분석 방법은 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 과 같은 전통적인 분광분석법에 비해서 상대적으로 전처리 과정이 단순하고 짧은 응답시간을 요할 뿐만 아니라, 또한 강산 및 강염기에 유기물이 노출되는 기존의 농축방법으로부터 야기될 수 있는 유기물의 알 수 없는 화학적 변형 등의 문제를 해소함으로써, HS의 방향성 및 부식화도를 정확히 평가하고 나아가 소독제와 같은 할로젠물질과의 반응성을 예측할 수 있는 가장 효율적인 수단으로 판단된다.

4. 결론

1) 한강원수로부터 분리된 HS는, 식물분해산물에 의한 유기물 구성이 지배적인 자연형 하천수로부터 추출된 HS보다, 상대적으로 방향성과 부식화도가 낮고 산소와 결합된 작용기의 함량이 높은 것으로 나타났다. 비록 본 연구에서 조사된 HS들이 모두 하천수를 생성지로 하고 있지만 수환경계에서 부식화가 진행되는 유기물질의 기원특성과 이들 물질이 HS의 축합반응에 기여하는 정도에 따라서 그 구조화학적 성질이 상이하며, 이러한 특성의 차이는 결국 수환경에서 일어날 수 있는 각종 반응에 영향을 미치게 된다. 따라서

상용화된 HS는 지역적 특색을 갖는 유기물질의 고유한 구조화학적 특성을 대표할 수 없기 때문에 유기물질의 거동과 처리특성을 연구하기 위해서는 반드시 유기물질의 생성지 특성이 고려되어야 한다.

2) 형광분석을 비롯한 FT-IR과 ¹H-NMR 분광분석은 한 강원수로부터 분리된 HS와 상용화된 HS 간의 구조화학적 차이를 명확히 나타내었으며, 특히 형광분석은 기존의 IR 및 NMR 분석과 달리 분석을 위한 시료의 준비시 강산 및 강알칼리 조건하에서 알 수 없는 화학적 변형을 유발 할 수 있는 시료농축과 회수과정이 필요 없을 뿐만 아니라, 상대적으로 짧은 응답시간을 요구한다. 따라서 지금까지 원소분석, IR 및 NMR 등과 같은 전통적인 분석방법에 의해서 평가되어 왔던 HS의 방향성과 부식화도는 형광분석에 의해 대체될 수 있으며, 정수처리공정에서 HS를 포함한 전체 유기물질의 방향성과 비례하여 나타나는 상호반응특성을 예측할 수 있는 효과적인 분석수단으로 판단된다.

참고문헌

- Cabaniss, S. E. and Shuman, M. S., "Copper binding by dissolved organic matter : I. Suwannee river fulvic acid equilibria," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 185~193(1988).
- Ma, H., Kim, S. D., Cha, D. K., and Allen, H. E., "Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*," *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 828~837(1999).
- Khan, E., Babcock, R. W., Suffet, I. H., and Stenstrom, M. K., "Biodegradable dissolved organic carbon for indication wastewater reclamation plant performance and treated wastewater quality," *Water Environ. Res.*, **70**, 1033~1040(1998).
- Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Murrhy, B. D., "Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water source," *Water Res.*, **31**, 3098~3106(1997).
- Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., and Korner, R. C., "The occurrence of organohalide in chlorinated drinking water," *J. AWWA*, **66**, 703~706(1974).
- Rook, J. J., "Formation of haloform during chlorination of natural waters," *Water Treat. Exam.*, **23**, 234~243(1974).
- Thurman, E. M., *Organic Geochemical of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA, pp. 497~498(1985).
- Kim, H. C., Yu, M. J., Myung, G. N., Koo, J. Y., and Kim, Y. H., "Characterization of natural organic matter in advanced water treatment processes for DBPs control," in *Proceedings of the IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies*, IWA, Prague, Czech Republic, pp. 67~69(2004).
- Kusakabe, K., "Decomposition of humic acid and reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with UV irradiation," *Water Res.*, **24**, 781~785(1990).
- Pourmoghaddas, H. and Stevens, A. A., "Relationship between trihalomethanes and haloacetic acids with total organic halogen during chlorination," *Water Res.*, **29**(9), 2059~2062(1995).
- Lin, C-F., Liu, S-H., and Hao, O. J., "Effect of functional groups of humic substances on UF performance," *Water Res.*, **35**(10), 2395~2402(2001).
- Malcolm, R. L. and MacCarthy, P., "Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research," *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 904~911(1986).
- Davis, W. M., Eriekson, C. L., Johnston, C. T., Delfino, J. J., and Porter, J. E., "Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition," *Chemosphere*, **38**(12), 2913~2928(1999).
- Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P. E., Carlsen, L., and Mogensen, B. B., "Characterisation of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter," *Chemosphere*, **49**, 1327~1337(2002).
- Peuravuori, J., Koivikko, R., and Pihlaja, K., "Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy," *Water Res.*, **36**, 4552~4562(2002).
- 김현철, 유명진, "천연유기물질의 구조 및 화학적 특성이 오존소비속도에 미치는 영향," *대한환경공학회지*, **26**(12), 1304~1311(2004).
- 김현철, 유명진, "재래식 정수처리 공정에서 수질계 휴믹물질의 구조 및 화학적 특성분석," *대한환경공학회지*, **27**(1), 11~16(2005).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463~466(1981).
- IHSS home page: <http://www.ihss.gatech.edu/>.
- Korshin, G. V., Li, C-W., and Benjamin, M. M., "Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory," *Water Res.*, **31**, 1787~1795(1997).
- Yu, M. J., Kim, Y. H., Han, I., and Kim, H. C., "Ozonation of Han River humic substances," *Water Sci. Technol.*, **46**(11-12), 21~26(2002).
- Steelink, C., "Implication of elemental characteristics of humic substances," *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., and

- MacCarthy, P.(Eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 181~209(1985).
23. Christensen, J. B., Jensen, D. L., Grøn, C., Filip, Z., and Christensen, T. H., "Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater," *Water Res.*, **32**, 125~135(1998).
 24. Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., and MacCarthy, P., *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, Wiley, New York(1985).
 25. Sposito, G., *The Chemistry of Soils*, Oxford, New York (1989).
 26. Stevenson, F. J., *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, John Wiley & Sons Inc., Canada, pp. 214, 285~294(1994).
 27. Wilson, M. A., "Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter," *J. Soil Sci.*, **32**, 167~186(1981).
 28. Ma, H., Allen, H. E., and Yin, Y., "Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent," *Water Res.*, **35**(4), 985~996(2001).
 29. Kang, K. H., Shin H. S., and Park, H., "Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications," *Water Res.*, **36**, 4023~4032(2002).
 30. Coble, P. G., "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy," *Marine Chem.*, **51**, 325~346(1996).
 31. Fabbicino, M. and Korshin, G. V., "Probing the mechanisms of NOM chlorination using fluorescence: formation of disinfection by-products in Alento River water," *Water Sci. Technol: Water Supply*, **4**(4), 227~233(2004).