

## XAD 및 FT-IR을 이용한 영산강수계 광주시 유역 자연유기물질의 분포특성 연구

이동진 · 전강민<sup>1</sup> · 김상돈 · 정수정 · 이경희 · 황태희 · 임병진\* · 조재원<sup>1</sup>

(국립환경과학원 영산강물환경연구소, <sup>1</sup>광주과학기술원 환경공학과)

**A Study on Characteristics of Natural Organic Matter using XAD and FTIR in Yeongsan River System. Lee, Dongjin, Kangmin Chon<sup>1</sup>, Sangdon Kim, Soojung Jung, Kyunghee Lee, Taehee Hwang, Byungjin Lim\* and Jaeweon Cho<sup>1</sup> (Yeongsan River Environment Research Center National Institute of Environmental Research, Gwangju 500-480, Korea; <sup>1</sup>Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 500-712, Korea)**

This study investigated the characteristics of natural organic matter (NOM) with tXAD resin and FT-IR in the Yeongsan river system of Gwangju region. NOM fractionation by XAD 8/4 resins was used to classify hydrophobic and hydrophilic substances. FT-IR was applied to classify functional groups in the structure of NOM. In the XAD investigation, most of the four site-samples were mainly hydrophilic substances. In March, hydrophobic substances were dominant in the Gwangju 1 site (GJ-1), while hydrophilic substances were dominant for the other sites. In May, samples of all four sites were hydrophilic with a vigorous activity of microorganism due to increasing temperatures. The October results were very similar with those from March. In the FT-IR investigation, most of the broad and large peaks were assigned to the aliphatic group, particularly the OH group, C-H, C-H<sub>2</sub>, C-H<sub>3</sub>, and C-O alcohol group. All were related to hydrophilic substances. Other peaks showed the aromatic group, particularly the C=O (Ketone) Group. As a result, there is an identification of NOM in the Yeongsan river system composing mainly of hydrophilic substances and functional groups (OH, C-H *etc.*) of the aliphatic compound.

**Key words : natural organic matter (NOM), XAD, FT-IR, hydrophilic matter, hydrophobic matter**

### 서 론

자연유기물질 (NOM)은 동식물 등이 부패하여 형성되는 자연생성물으로써 부패 혹은 미생물 분해 생성과정 등 다른 경로를 통하여 생성되며, 지역별, 계절별, 수계별, 국가별로 매우 다른 특성을 나타내게 된다. 예를 들면 특정 지역의 자연유기물질은 소수성 (hydrophobicity)이 매우

높은 반면, 다른 지역의 자연유기물질은 미생물 분해능이 높은 친수성 (hydrophilicity)일 수 있다 (Aiken, 1984; Aiken *et al.*, 1985; Aiken and Leenheer, 1993).

자연유기물질은 발생기원에 따라 (1) Allochthonous (즉, 식물 등의 부패로부터 기인되는) NOM, (2) Autochthonous (조류, 박테리아 등의 부산물) NOM, (3) EfOM (인간활동에 기인한) NOM (=Effluent Organic Matter)으로 분류된다 (Averett *et al.*, 1994; Lee *et al.*, 2006).

\* Corresponding author: Tel: 062) 970-3901, Fax: 062) 970-3999, E-mail: limbj@korea.kr

자연유기물질은 방향성 탄화수소와 지방성 탄화수소로 이루어진 혼합물로서, 물, 토양, 그리고 침전물에 존재하고 넓은 범위의 입자크기 분포와 다양한 기능족을 가진다. 특히, carboxylic 기능족과 phenolic 기능족을 갖고 있는 자연유기물질은 약한 음이온적인 전하질 특성을 가지는데, 이러한 기능족들은 용해도, 전하밀도와 metal complexation 형성 등으로 상수처리에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Edzward, 1994).

자연유기물질(NOM)은 생태계에 탄소, 질소, 인 등 필수 영양원소인 반면 수계별로 다른 구조와 분포특성을 가지며 오염물질로도 작용한다. 이와 같이 자연유기물질이 수계의 건강성과 유기물 순환에 미치는 중요 인자임에도 불구하고, 자연유기물질의 불균일 혼합물 특성 때문에 발생기원, 구조 및 분포특성 등이 국내 수계에 대하여 명확하게 규명되지 않고 있다. 특히, 광주광역시 지역의 영향권에 있는 영산강 수계는 수질오염물질 기여도가 높아 많은 수질 개선을 위한 노력에도 불구하고 큰 효과가 드러나지 않고 있다. 본 연구에서는 XAD와 FT-IR을 이용하여 영산강 수계, 특히 광주광역시 지역의 자연유기물질의 분포특성을 파악하여 수질개선을 위한 기초자료로 제공하고자 한다.

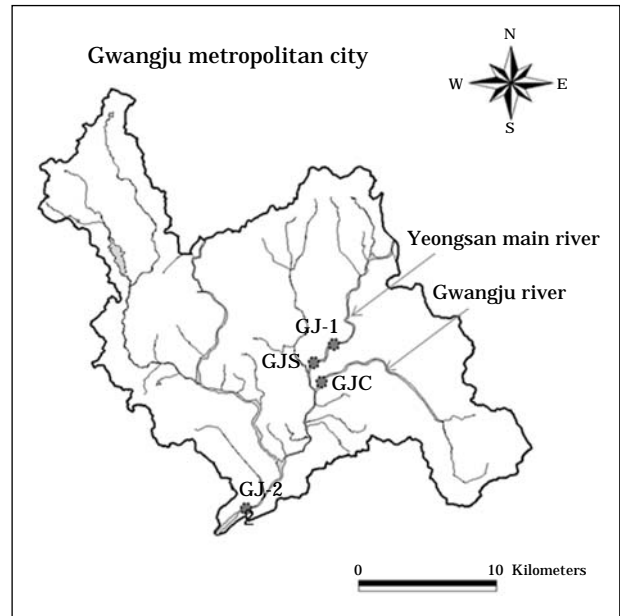
## 재료 및 방법

### 1. 시료채취

시료채취는 하천 중심에서 채취하여 4L 폴리에틸렌 시료병에 담아 아이스박스에서 넣어 실험실로 운반 후 분석하였다. 여분의 시료는 냉장보관하면서 분석항목에 따라 GF/C 여지로 여과한 후 사용하였다. 영산강수계, 특히 광주광역시 지역의 수질을 조사하기 위하여 Fig. 1에서 보듯이 영산강수계 본류의 광주지역 상류(GJ-1), 광주시를 관통하는 광주천(GJC), 광주하수종말처리장(GJS), 그리고 영산강수계 본류의 광주지역 하류(GJ-2) 등에 대하여 2009년 3, 5, 8, 10월에 시료를 채취하였다.

### 2. 자연유기물 조사방법

자연유기물질이 가지는 중요한 특성중의 하나인 소수성/친수성/반친수성을 확인하기 위하여 XAD 8/4 수지를 이용하여 자연유기물질을 분류하는 실험을 수행하였다. 소수성 물질의 경우 XAD-8 수지(Amberlite, USA)에 흡착되며, 반친수성 물질의 경우 XAD-4 수지(Amberlite, USA)에 흡착된다. 그리고 친수성 물질의 경우 XAD 8과



**Fig. 1.** Sampling sites for analyzing natural organic matter in Gwangju city in the Yeongsan river system. GJ-1: Gwangju 1 in the Yeongsan river, GJC: Gwangjucheon river, GJS: Gwangju sewage treatment plant, GJ-2: Gwangju 2 in the Yeongsan river.

4 수지 모두에 흡착되지 않고 통과된 물질로 정의된다. XAD-8 수지와 XAD-4 수지에 흡착된 물질은 1N NaOH으로 용출하였다(Imai *et al.*, 2002). 사용된 XAD 8/4 수지의 경우 Amberlite사에서 제시하는 세정법에 따라 메탄올과 아세톤을 이용하여 각각 2일에 걸쳐서 2번씩 세정함으로써 수지에 흡착된 유기물들을 제거하였다(Aiken *et al.*, 1979).

Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy는 자연유기물질의 기능족 분석에 가장 널리 사용되고 있는 분석법중 하나로써, 본 연구에서는 Jasco사의 FT/IR-460 plus Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)을 이용하여 IR 스펙트럼을 측정하였다. 물 시료의 경우 FT-IR 분석이 어렵기 때문에 동결건조기를 이용하여 분말상태로 만든 후 KBr 펠렛을 이용하여 분석을 하였다(Kim *et al.*, 2006).

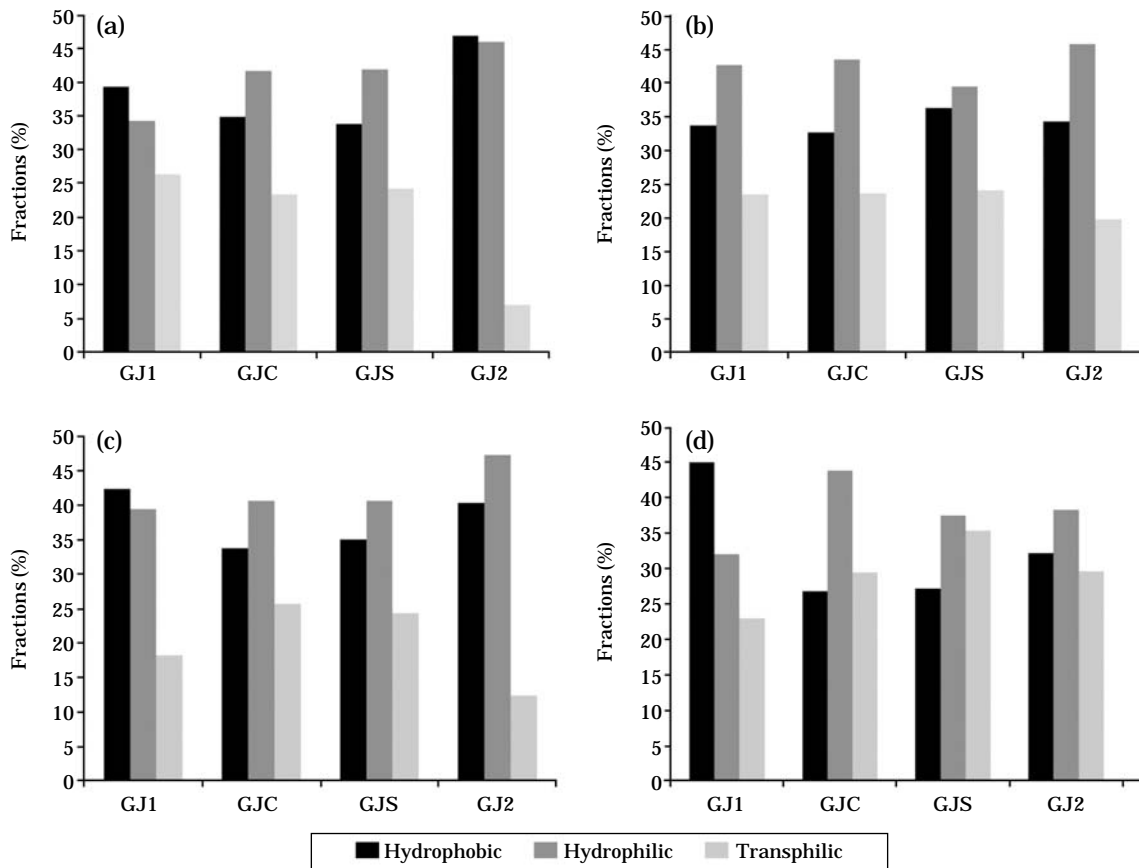
## 결과 및 고찰

### 1. XAD 8/4 수지를 이용한 자연유기물 분포특성 조사

자연유기물질은 현재 수처리 공정에서 널리 이용되고

**Table 1.** Water characteristics of samples investigated in 4 sites (2009, annual medium value).

	Temperature (°C)	DO (mg L <sup>-1</sup> )	Conductivity ( $\mu$ mhos cm <sup>-1</sup> )	BOD (mg L <sup>-1</sup> )	TN (mg L <sup>-1</sup> )	TP (mg L <sup>-1</sup> )	DOC (mg L <sup>-1</sup> )
GJ-1	20.6	10.7	284	5.7	1.8	0.104	3.86
GJC	20.2	10.1	417	7.9	5.8	0.411	4.99
GJS	20.7	8.1	532	4.9	12.3	0.735	4.93
GJ-2	20.2	9.8	388	5.7	6.3	0.458	4.68

**Fig. 2.** The structure of natural organic matter using XAD 8/4 resin: (a) March, (b) May, (c) August, (d) October.

있는 멤브레인 여과과정에서 흐름 장애 (flux decline)를 일으키는 주요 인자로 널리 알려져 있다. 자연유기물질은 구조적 특성에 따라 크게 소수성/친수성/반친수성으로 구분되며, 자연수계에서 토양에 의한 흡착, 미생물의 에너지원으로서의 이용 등과 같은 여러 가지 생물·화학반응들을 촉진하거나 억제하는 특성을 지니기 때문에 수생태계에서 자연유기물질의 역할을 평가하는데 중요한 인자로 활용될 것이라고 사료된다. XAD 8/4 수지를 이용하여 영산강수계의 자연유기물질의 상대적 소수성/친수성/반친수성을 규명함으로써 수계의 특성을 파악하기 위한 평가인자로 활용하고자 하였다 (Leenheer and Huffman,

1979). 4개의 조사지점에 대한 수질특성은 Table 1에서 보는 바와 같이 광주하수처리장 방류수가 다른 하천에 비교하여 상대적으로 DO와 BOD는 낮았으며, 전기전도도, TN, TP 및 DOC는 높았다.

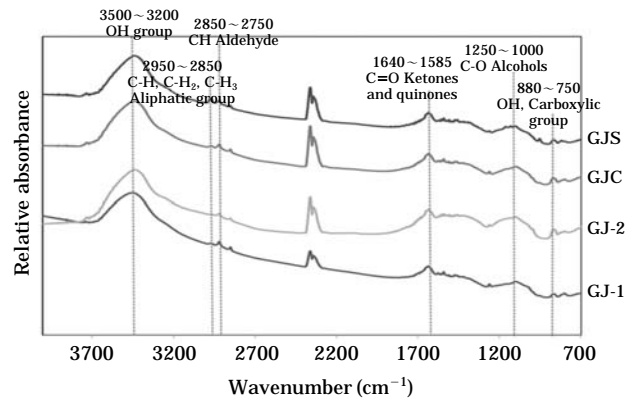
Fig. 2는 3월 및 5월 영산강 수계의 유기물질 분포특성 분석결과를 나타내고 있다. 영산강수계는 3월에 전체적으로 소수성 비율보다는 친수성 및 반친수성의 비율이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 영산강 본류의 상류 부근인 GJ-1 시료는 소수성의 비율이 높게 나타나고 있는데, 이는 자연유기물이 자연발생 기원 (allochthonous NOM or autochthonous NOM)이 많으며 낮은 수온에서

미생물의 활성화가 저조하여 유기물질 분해가 적기 때문인 것으로 추측된다. 광주천의 자연유기물질은 광주 시내를 관통하여 흐르고 있으며 광주시민의 생활오수가 주요 오염원으로 인위적인 유기물질 (anthropogenic NOM)로 구분된다. 또한 광주하수처리장 방류수도 광주시민의 생활오수가 주요 오염원으로 자연유기물질중 방류유기물질 (effluent organic matter: EfOM)로 불려진다. 특히 갈수기에 광주천은 유지용수로서 광주하수처리장 방류수 (GJS)를 직접 공급하고 있어서 더욱 자연유기물 분포특성이 방류수유기물질과 비슷한 경향을 보이고 있다. 5월 영산강 수계의 분포특성 분석결과를 보게 되면 GJ-1 지점을 포함한 광주지역 전 구간에서 친수성 비율이 우세하게 나타났다 (Fig. 3). Kim and Yu (2005)는 한강수계 구리하수처리장에서 침전조를 거쳐서 방류되기 직전 시료의 자연유기물질 조사에서 친수성 물질이 48.2%, 소수성 물질이 26.4%라고 보고하여 본 결과와 유사하였다. 이는 수온 상승과 함께 미생물 활동이 활발해지면서 유기물질 분해가 활발히 이루어졌기 때문으로 사료된다 (Levine *et al.*, 1985).

Fig. 2에서 보는 바와 같이 8월의 경우도 전체적으로 소수성 비율보다는 친수성 및 반친수성의 비율이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. GJ-1 지역의 경우 여름철 수온상승과 함께 미생물의 유기물질 분해가 활발할 것을 감안할 때 친수성 비율이 높아야 되지만 구조 분석 결과는 소수성이 친수성보다 약간 높게 나타났다. 10월의 구조 분석결과는 전반적으로 친수성 비율이 높았으며, GJ-1 시료는 수온 감소와 함께 미생물 활동의 상대적 저하로 유기물질 분해가 적게 이루어져 3월 시료와 같이 소수성 비율이 높게 나타나고 있다. 이와 같이 한국 수계에 존재하는 자연유기물질의 경우 상대적으로 친수성/반친수성의 비율이 소수성 비율보다 높다는 기존의 분석결과와 일치한다 (Park *et al.*, 2008). 다만 수온이 저하하는 계절에는 미생물의 유기물질 분해 활동이 저조해져 수계 상류지역에서는 소수성 물질이 친수성 물질보다 약간 높게 나타나는 경우도 있다 (Aiken *et al.*, 1979; Aiken *et al.*, 1985).

**2. FT-IR을 이용한 자연유기물질의 기능족 분석**

본 연구는 다양한 연구 분야에서 유기물질의 기능족 분석에 가장 널리 쓰이고 있는 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)을 이용하여 영산강수계에 존재하는 자연유기물질의 주요 기능족의 변화를 파악하는데 중점을 두었다. 자연유기물질은 여러 가지 종류의 기능족들로 구성이 되며 이러한 기능족들은 자연유기물질의 특성을



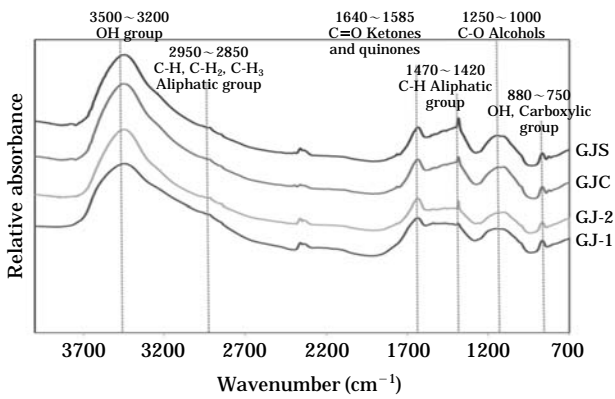
**Fig. 3.** The structure of natural organic matter using FT-IR (March).

나타내 주는 중요한 매개변수들이다. 또한 기능족 구성의 파악은 유기물질의 기원을 유추할 수 있는 중요한 단서를 제공해 주기 때문에 수계의 자연유기물질 특성평가에 유용한 자료로 이용될 것으로 사료된다. 그러나 자연유기물질의 FT-IR 스펙트럼들은 수많은 흡수밴드들이 발생하고, 분석시료 양이 적기 때문에 다양한 구조를 갖고 있는 화합물들이 중복되기 쉬운 특성으로 그 해석에 어려움이 있다. 그래서 자연유기물질의 구조분석은 가장 크고 뚜렷한 피크들 중심으로 이루어지고 있다 (Kanokkantapong *et al.*, 2006).

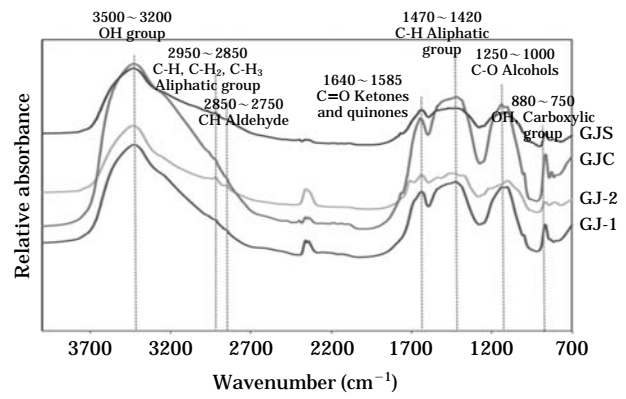
Fig. 3은 3월 영산강수계의 IR spectrum을 나타내고 있다. 봄철 영산강 수계의 IR spectrum의 경우 주요 기능족으로 O-H 피크로 나타났다. O-H 피크는 3,400~2,500 cm<sup>-1</sup> 흡수구간에 걸쳐서 매우 널리 분포하는 특징을 나타내고 있다 (Kanokkantapong *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2006; Kim and Yu, 2007). 2,950~2,850 cm<sup>-1</sup> 구간에서는 C-H, C-H<sub>2</sub>, 그리고 C-H<sub>3</sub> 등 지방족 그룹들이 나타나고, 또한 1,250~1,000 cm<sup>-1</sup> 구간의 C-O 피크는 알코올 구조에서 명백하게 조사되는데 주로 친수성 중성 (hydrophilic neutral) 분포특성을 나타낸다 (Kim and Yu, 2006). 이와 같은 결과로 볼 때 영산강수계 자연유기물질은 주로 친수성으로 이루어져 있으며, O-H 피크가 가장 넓고 크게 나타나는 것으로 보아 친수성 산성 (hydrophilic acid)의 분포특성을 보여준다고 하겠다.

한편 1,640~1,585 cm<sup>-1</sup> 구간에서 나타나는 C=O는 케톤이나 퀴논 (quinones) 등의 물질로서 방향족 또는 지방성 방향족 (alicyclic)으로서 소수성 분포특성을 보여주고 있다. 2,850~2,750 cm<sup>-1</sup> 구간에 나타나는 알데하이드의 C-H 기능족의 피크가 약하게 나타나고 있다. 카르복실 그룹에서 분포하는 OH 기능족은 880~750 cm<sup>-1</sup> 구간에

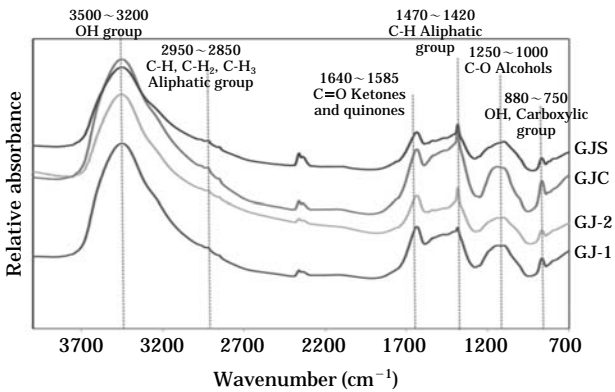




**Fig. 4.** The structure of natural organic matter using FT-IR (May).



**Fig. 6.** The structure of natural organic matter using FT-IR (October).



**Fig. 5.** The structure of natural organic matter using FT-IR (August).

나타나며 소수성 물질들이 존재함을 보여주고 있다(Kannokantappong *et al.*, 2006). 5월 FTIR 결과 (Fig. 4)에서는 대부분 3월의 결과와 매우 유사하였으며, 1,470~1,420  $\text{cm}^{-1}$ 에서 지방족 그룹의 C-H 피크가 높게 나타났다. 이는 3월보다 5월에 수온상승과 함께 미생물의 유기물질 분해가 활발해져 친수성 비율이 높아지는 현상으로 추측된다. 반면 2,850~2,750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 알데하이드의 C-H 기능족의 피크는 거의 사라졌다. 이와 같은 결과로 5월의 영산강수계는 3월보다 더욱 XAD 8/4 수지에 의한 결과에서와 같이 친수성 특성이 높아지는 것으로 추측할 수 있다. 8월 (Fig. 5)과 10월 (Fig. 6)의 FTIR 결과는 5월의 것과 거의 유사하게 나타났다.

결과적으로 영산강수계의 자연유기물질은 주로 친수성 물질로 분포특성을 보여주고 있다. 다만 영산강 상류로부터 유입되고 분류에서는 수온이 낮아지는 계절에는 소수성 물질이 다소 높게 분포하는 특성을 보이고 있다. XAD 및 FT-IR를 이용한 자연유기물 구조분석에서 광주중앙

하수처리장과 광주천은 생활오수에 의한 발생원이 같기 때문에 자연유기물질의 기능족 분석에서도 매우 유사하였으며 친수성 성향이 매우 높게 나타나고 있다.

### 적 요

본 연구는 영산강수계 광주지역에 대하여 XAD와 FT-IR를 이용하여 자연유기물질에 대한 분포특성을 연구하였다. XAD 8/4 resin을 이용한 NOM fractionation 분석은 친수성 및 소수성을 변별하는데 사용되어졌다. FT-IR은 자연유기물질의 구조에서 기능족을 분석하는데 사용되어졌다. XAD 조사에서 영산강본류의 광주상류지점 (GJ-1), 광주하류지점 (GJ-2), 광주천 (GJC), 광주하수처리장 (GJS) 등 4개 지점에서 대부분 친수성으로 조사되었다. 다만, 3월에 GJ-1 지점에서는 소수성이 주를 이루었다. 5월에는 수온의 상승과 함께 미생물의 활성의 증가로 4개 지점 공통적으로 친수성으로 조사되었고, 10월에는 3월과 매우 유사한 결과가 되었다. FT-IR 조사에서는 넓거나 높아 뚜렷한 피크들이 주로 지방족 화합물, 특히 OH 그룹, C-H, C-H<sub>2</sub>, C-H<sub>3</sub> 및 C-O 알코올 그룹들로 나타났고, 이들은 친수성 물질들이다. FT-IR 조사에서 그 외의 피크들은 약간의 방향족 화합물, 특히 C=O (Ketone) 그룹이 나타났다. 결과적으로 본 연구에서 영산강수계 광주지역은 주로 친수성 물질들이며, 지방족 화합물 (OH, C-H etc.)인 것으로 조사되었다.

### 인 용 문 헌

Aiken, G.R. 1984. Evaluation of ultrafiltration for determi-

- ning molecular weight of fulvic acid. *Environ. Sci. Technol.* **18**(12): 978-981.
- Aiken, G.R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy. 1985. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization. Wiley & Sons Co., New York.
- Aiken, G.R. and E.M. Thurman and R.L. Malcolm. 1979. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. *Anal. Chem.* **51**(11): 1799-1803.
- Aiken, G.R. and J.A. Leenheer. 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chem. Ecol.* **8**: 135-151.
- Averett, R.C., J.A. Leenheer, D.M. McKnight and K.A. Thorn. 1994. Humic substances in the Suwannee River, Georgia-interactions, properties, and proposed structures. *US Geological Survey Water-Supply Paper* **2**: 373.
- Edzwald, J.K. 1994. Coagulation concept for removal of TOC. In Proc. AWWA WQTC Con., San Francisco, CA.
- Imai, A., F. Takehiko, M. Kazuo, Y.H. Kim and K. Choi. 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research* **36**(4): 859-870.
- Kanokkantapong, V., F. Taha, B. Marhaba and P. Panyapinyophol. 2006. FTIR evaluation of functional groups involved in the formation of haloacetic acids during the chlorination of raw water. *Journal of Hazardous Materials* **136**: 188-196.
- Kim, H.C. and M.J. Yu. 2005. Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control. *Water Research* **39**: 4779-4789.
- Kim, H.C. and M.J. Yu. 2007. Characterization of aquatic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated. *Journal of Hazardous Materials* **143**: 486-493.
- Kim, H.C., M.J. Yu and I.S. Han. 2006. Multi-method study of the characteristic chemical nature of aquatic humic substances isolated from the Han River, Korea. *Applied Geochemistry* **21**: 1226-1239.
- Lee, N., A. Gray and J. Croue. 2006. Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter. *Water Research* **40**: 2357-2368.
- Leenheer, J.A., E.W.D. Huffman. 1979. Analytical Method for Dissolved-Organic Carbon Fractionation. US Geological Survey.
- Levine, A.D., G. Tchobanoglous and T. Asano. 1985. Characterization of the size distribution of contaminants in wastewater treatment and reuse implications. *Journal WPCF* **57**(7): 805-816.
- Park, N., J.H. Kim and J. Cho. 2008. Organic matter, anion, and metal wastewater treatment in Damyang surface-flow constructed wetlands in Korea. *Ecological Engineering* **32**: 68-71.

(Manuscript received 21 October 2011,  
Revised 2 December 2011,  
Revision accepted 15 December 2011)