

영산강 수계 자연유기물질의 계절별 형광특성 연구

이동진 · 전강민¹ · 정수정 · 김상돈 · 이경희
황태희 · 황동진 · 임병진* · 조재원¹

(국립환경과학원, ¹광주과학기술원 환경공학과)

Seasonal Investigation of Natural Organic Matters from Yeongsan River Basin by Fluorescence Spectroscopy. Lee, Dongjin, Kangmin Chon¹, Soojung Jung, Sangdon Kim, Kyunghee Lee, Taehee Hwang, Dongjin Hwang, Byungjin Lim* and Jaeweon Cho¹ (Yeongsan River Environment Research Center National Institute of Environmental Research, Gwangju 500-480, Korea; ¹Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 500-712, Korea)

This study investigated the characteristics of natural organic matter (NOM) with general water characteristics (pH, DO, electrical conductivity, BOD, COD, TN, TP, Chl-*a*, DOC, UV₂₅₄, SUVA) and the 3D fluorescence excitation-emission matrix (FEEM) in the Yeongsan River basin. FEEM was used to classify protein-like and fulvic & humic-like substances with fluorescence intensity in the matrix of excitation and emission wavelength. The concentration of BOD, COD, TN, electrical conductivity and DOC in the region of Gwangju city (Gwangju sewage treatment plant: GJS, Gwangjucheon: GJC, Gwangju 2: GJ2) was relatively higher than the upper reaches and lower reaches of the Yeongsan River basin. SUVA in most sites was lower than 3 L mg⁻¹ m⁻¹ as the hydrophilic substances, except Damyang (DY) in the upper reaches of Yeongsan river was higher than 3 L mg⁻¹ m⁻¹ as the hydrophobic substances during winter and autumn. In the FEEM investigation the fulvic and humic substances were found in most sites, and in sites regarding Gwangju city (GJS, GJC, GJ2) during winter and GJC in summer, protein-like substances were found. The trend of fluorescence intensities from the upper reaches to the lower reaches in most sites corresponded to that regarding the concentration of water characteristics (BOD, COD, TN, DOC). That is why the region of Gwangju city (GJS, GJC, GJ2) was relatively higher. This results were an equivalent trend to those of fluorescence index (FI) in most sites, and the higher FIs in the sites of Gwangju city indicate more microbial-derived substances due to enormous effluent organic matters (EfOM) from huge Gwangju sewage treatment plants.

Key words : natural organic matter (NOM), humic-like substances, 3D fluorescence excitation-emission matrix (FEEM), fluorescence index

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

서 론

자연유기물질 (NOM)은 수생태계에서 분해된 대부분의 유기탄소를 포함하고 있고, 중속영양 박테리아의 물질대사를 위한 에너지와 탄소원을 제공하고 있다(Christian *et al.*, 1997). 자연유기물질 속에 포함된 영양염류(특히, 질소와 인)은 미생물의 성장을 제어하는 제한인자로서 여름철 호소와 같은 수계에서 발생하는 부영양화 현상에도 영향을 미친다. 이러한 자연유기물질은 지역별, 계절별, 수계별로 다른 구성 성분 및 분포 특성을 갖고 있으며 불균일 혼합물질로 되어있어 그 분포특성을 파악하기에 어려움이 있다(Aiken, 1984; Aiken and Leenheer, 1993).

형광분광기 (Fluorescence spectroscopy)는 수량의 시료와 간단한 전처리로 자연유기물질의 분석이 가능하여 최근에 하천과 담수(Hudson *et al.*, 2007; Henderson *et al.*, 2009), 해수(Coble *et al.*, 1996), 하수처리장 방류수(Reynolds and Ahmad, 1997), 산업폐수(Baker, 2001; Janhom *et al.*, 2009) 등에 널리 사용되고 있다. 전통적으로 형광측정은 고정 여기 과정에서 투사되는데 따른 방출 스펙트럼으로써 제시된다. 최근에는 방출 과정에서 여기 과정을 차감($\Delta\lambda$)한 것에서 방출 스펙트럼을 동시(synchronous)에 측정하는 형광 스캔링 기술로 발전하였다. 이 3D fluorescence excitation-emission matrix (FEEM)은 1분내에 빠르게 검출할 수 있기까지 기술적 향상이 있다(Henderson *et al.*, 2009).

본 연구에서는 영산강 수계의 주요 본류 지점과 광주지역 지천(광주천) 및 하수처리장 방류수 등에 대하여 계절별로 자연유기물질의 분포특성을 조사하였다. 특히, 미량유기물질분석도 가능한 FEEM를 이용하여 영산강 수계 자연유기물질의 분포특성을 조사하여 기원파악 및 수계수질관리를 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

재료 및 방법

1. 시료채취 및 수질분석

시료채취는 하천 중심에서 채취하여 현장수질측정항목인 수온, pH, DO, 전기전도도 등을 측정하고, 4L 폴리에틸렌 시료병에 담아 아이스박스에 넣어 실험실로 운반한 후 BOD, COD, TN, TP, chl-*a* 등은 즉시 분석하였다. 여분의 시료는 냉장보관하면서 기타 분석항목(DOC, UV₂₅₄)은 0.45 μm MF filter (Advantec, Japan)로 여과한 후 분석하였다. DOC는 Shimadzu사의 TOC-V_{CPH} analyzer를 이용하여 완전연소법으로 분석하였고, UV₂₅₄는 ultraviolet-

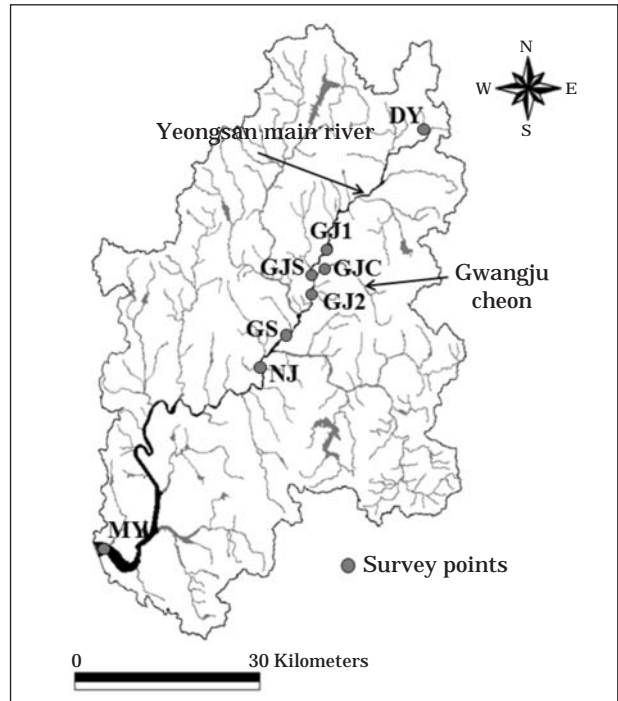


Fig. 1. Sampling sites for analyzing natural organic matter in the Yeongsan River basin: DY (Damyang), GJ1 (Gwangju 1), GJC (Gwangjucheon), GJS (Gwangju sewage treatment plant), GJ2 (Gwangju 2), GS (Gwangcheon), NJ (Naju), MY (Muyan).

visible spectrometer (UV-1601, Shimadzu)로 254 nm 파장에서 측정하였다. 영산강수계의 자연유기물을 조사하기 위하여 영산강 본류에서 담양(DY), 광주1(GJ1), 광주2(GJ2), 광산(GS), 나주(NJ), 무안(MY) 등 6개 지점, 지천 중에서 광주천(GJC), 그리고 광주종말하수처리장(GJS) 등 총 8개 지점(Fig. 1)에 대하여 2010년 2, 5, 8, 10월 4회 조사하였다.

2. 3D fluorescence excitation-emission matrix (FEEM) 분석

3D fluorescence excitation (E_x : 여기파장)-emission (E_m : 방출파장) matrix (FEEM)은 유기물질 분석에 널리 이용되는 분석법 중 하나로서, UV를 이용한 분석법보다 감도가 좋은 분석법으로 주로 방향성 및 단백질 물질의 분석에 이용된다. 본 연구에서는 Xenon lamp를 광원으로 장착하고 있는 HITACHI사의 F-2500 fluorescence spectrophotometer를 이용하여 유기물의 형광특성을 측정함으로써 영산강 수계에 존재하는 자연유기물질의 주요 구성성분을 조사하였다. 분석 조건은 스캔 속도가 3,000 nm min⁻¹, 파장 범위가 방출 및 여기 공히 220~500 nm, 광전증폭

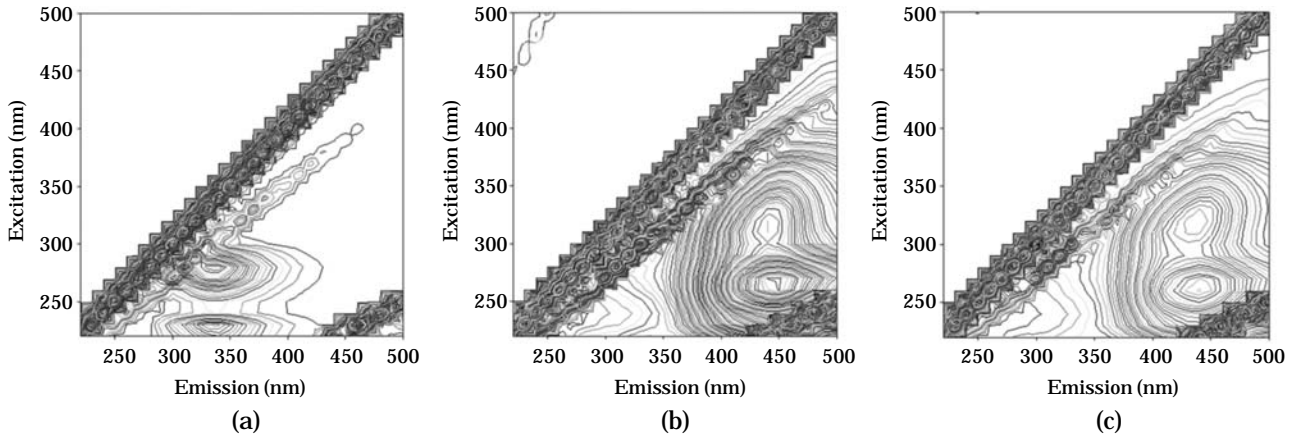


Fig. 2. Plots of standard reference materials: (a) Bovine serum albumin (BSA), (b) Suwannee River humic acid (SRHA), (c) Suwannee River fulvic acid (SRFA).

관 전압 (photomultiplier tube voltage)가 700 V 등이다.

Fig. 2는 표준물질의 형광등고선도 (fluorescence contour plots)를 나타내고 있다. Bovine serum albumin (BSA) (Sigma-aldrich, USA)는 단백질계 물질의 표준물질로써, 여기파장 (excitation: E_x)=280 nm와 방출파장 (emission: E_m)=340 nm (Fig. 2a)에서 최대 피크를 나타내었다. Suwannee River humic acid (SRHA) (International Humic Substances Society, USA)는 휴믹계 물질의 표준물질로써 E_x =270 nm와 E_m =450 nm, E_x =320 nm와 E_m =440 nm (Fig. 2b)에서 최대 피크가 나타났으며, Suwannee River fulvic acid (SRFA) (International Humic Substances Society, USA)는 E_x =260 nm와 E_m =440 nm, E_x =320 nm와 E_m =440 nm (Fig. 2c)에서 최대 피크를 나타냈다 (Ave-rett, 1994). 이 표준물질의 최대피크 분석치는 Janhom *et al.* (2009) 연구와 일치하는 결과를 나타냈다. Janhom *et al.*은 Baker (2001) 등 수십편의 참고문헌 및 시료분석을 통하여 FEEM 피크 위치 (peak positions)를 제시하고 있다. 그 영역은 Fulvic 및 Humic산 영역 (E_x/E_m : 230~350 nm/390~550 nm), 단백질계 영역을 타이로신계 (Tyrosin-like)와 트립토판계 (Tryptophan-like)으로 구분하여 각각 E_x/E_m 220~270 nm/280~320 nm 및 220~290 nm/320~380 nm로 제시하고 있다.

결과 및 고찰

1. 조사지점별, 계절별 수질특성 조사

자연유기물 분석을 위한 시료채취시 현장수질항목은 Table 1에 나타내었다. 온도는 하루 중 채취 시점에 따라

서 약간의 차이는 있을 수 있지만 계절별로는 지점에 따라서 큰 차이를 보이지 않았다. pH도 계절별, 지점별로 큰 차이를 보이지 않으며 중성의 경향을 보이고 있으나, 다만 나주 (NJ) 지점이 8.2~9.2로 다소 높은 경향을 보였다. 용존산소량 (DO)은 봄철이 다른 계절에 비하여는 상대적으로 낮았으며, 지점별, 계절별로 비슷한 경향을 보이나 다만, 광주하수처리장 방류수는 다른 지점에 비하여 낮게 나타났다. 전기전도도는 광주하수처리장 방류수, 광주천, 광주2 등에서 높게 나타났으며, 이는 지점별 DO 수치와는 보편적으로 상반되는 경향을 보여주고 있다.

BOD, COD, TN 등 일반수질항목에서는 광주광역시 관련 지점 (GJS, GJC, GJ2)에서 전반적으로 높게 나타났으며, 상류 지점 (DY, GJ1) 및 하류 지점 (NJ, MY) 등에서는 상대적으로 낮게 나타났다 (Table 2). 이는 영산강 수계의 주요 오염원이 광주지역 생활오수인 것이 반영되었다고 볼 수 있으며, 하류로 가면서 그 수치들이 떨어지는 경향을 보이고 있다. 영산강 수계에서 담양지역만 산림부분이 다소 있고, 그 외의 지점들은 평야지대를 거쳐서 흐르는 특징을 갖고 있다.

용존유기탄소 (DOC)는 일반수질항목 (BOD, COD, TN, 전기전도도)들과 같은 경향으로 광주지점들 (GJS, GJC)에서 높게 나타나고, 영산강 상류와 하류에서 낮은 경향이다 (Table 2). SUVA값은 전반적으로 $3 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 이하로 친수성 특성을 보이고 있으며 담양에서 겨울과 가을에 $3 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 이상으로 소수성 경향을 보이고 있으며, 무안의 수치는 염분의 영향이 있어 보인다.

2. FEEM을 이용한 자연유기물 분포특성 조사

자연유기물질은 불균일 혼합물 (heterogeneous mixture)

Table 1. Water characteristics at an on-spot investigation.

		DY	GJ1	GJC	GJS	GJ2	GS	NJ	MY
February	Temp (°C)	7.7	9.2	9.8	12.0	9.3	9.3	8.9	6.0
	pH	7.1	7.7	7.7	7.1	7.0	7.1	8.2	7.8
	DO (mg L ⁻¹)	12.5	12.1	6.1	8.9	9.3	9.6	14.2	12.8
	EC (μS cm ⁻¹)	330	332	381	467	453	412	362	2182
May	Temp (°C)	23.1	24.3	28.1	22.6	23.4	25.5	26.1	22.7
	pH	7.0	8.1	9.5	6.9	7.2	7.4	8.3	8.1
	DO (mg L ⁻¹)	8.8	8.4	10.4	7.2	7.6	7.4	8.8	9.5
	EC (μS cm ⁻¹)	191	325	393	544	463	399	305	1864
August	Temp (°C)	25.9	27.8	28.6	26.1	28.2	29.0	29.6	28.9
	pH	6.5	7.9	8.9	6.8	8.0	7.4	9.2	8.1
	DO (mg L ⁻¹)	11.2	10.3	11.8	8.4	12.3	10.4	16.5	11.0
	EC (μS cm ⁻¹)	316	200	320	532	319	297	213	197
October	Temp (°C)	19.4	18.4	19.7	21.7	19.1	19.7	20.4	19.5
	pH	6.7	8.5	7.7	6.5	6.9	7.4	8.8	7.4
	DO (mg L ⁻¹)	11.0	15.0	9.7	8.5	11.8	13.9	16.6	9.6
	EC (μS cm ⁻¹)	319	320	476	531	482	432	396	831

Table 2. Water characteristics of investigated samples.

		DY	GJ1	GJS	GJC	GJ2	GS	NJ	MY
February	BOD (mg L ⁻¹)	2.2	5.4	6.1	6.0	6.0	5.3	6.2	7.3
	COD (mg L ⁻¹)	3.9	6.3	10.5	9.8	8.1	8.9	10.0	5.3
	TN (mg L ⁻¹)	2.9	2.9	8.9	10.9	9.9	7.8	6.0	3.3
	TP (mg L ⁻¹)	0.1	0.1	0.5	1.0	0.5	0.3	0.3	0.1
	chl- <i>a</i> (mg m ⁻³)	7.5	19.1	9.9	0.3	8.0	13.9	33.5	6.3
	DOC (mg L ⁻¹)	1.37	2.82	5.35	4.57	4.38	4.75	3.95	1.53
	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.0750	0.0983	0.1092	0.1385	0.1306	0.1117	0.1046	0.1000
	SUVA (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	5.47	3.47	2.04	3.03	2.98	2.35	2.65	6.54
May	BOD (mg L ⁻¹)	1.5	8.8	10.4	6.0	6.7	6.2	5.5	2.7
	COD (mg L ⁻¹)	3.3	11.7	13.4	10.4	11.7	8.9	9.4	5.7
	TN (mg L ⁻¹)	3.5	2.2	4.5	10.2	8.6	6.7	4.0	3.6
	TP (mg L ⁻¹)	0.1	0.2	0.6	0.6	0.6	0.7	0.3	0.1
	chl- <i>a</i> (mg m ⁻³)	13.2	34.6	112.8	1.7	41.8	42.4	35.2	6.2
	DOC (mg L ⁻¹)	1.70	5.76	4.86	4.13	4.46	4.56	4.86	1.56
	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.0331	0.1260	0.0933	0.1042	0.1059	0.1063	0.1124	0.0667
	SUVA (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	1.95	2.19	1.92	2.52	2.37	2.33	2.31	4.28
August	BOD (mg L ⁻¹)	2.9	7.1	10.8	10.8	8.6	7.2	6.6	3.2
	COD (mg L ⁻¹)	4.4	6.9	10.5	9.0	8.8	7.4	6.3	5.9
	TN (mg L ⁻¹)	3.1	1.5	4.6	12.2	5.2	4.6	2.6	2.2
	TP (mg L ⁻¹)	0.2	0.1	0.3	0.3	0.4	0.2	0.1	0.1
	chl- <i>a</i> (mg m ⁻³)	61.8	68.4	192.1	2.2	52.6	45.6	27.6	14.5
	DOC (mg L ⁻¹)	2.66	3.59	5.09	6.04	4.92	3.61	3.05	4.11
	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.0382	0.0677	0.0707	0.0981	0.0756	0.0619	0.0537	0.0814
	SUVA (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	1.44	1.89	1.39	1.62	1.54	1.71	1.76	1.98
October	BOD (mg L ⁻¹)	1.3	5.8	6.8	3.7	3.6	4.0	2.5	2.2
	COD (mg L ⁻¹)	3.2	5.6	10.6	8.1	9.4	7.2	6.2	4.9
	TN (mg L ⁻¹)	2.9	1.3	6.4	12.7	8.7	6.7	5.8	2.0
	TP (mg L ⁻¹)	0.2	0.1	0.5	0.5	1.0	0.5	0.4	0.1
	chl- <i>a</i> (mg m ⁻³)	3.7	9.3	16.5	0.3	9.3	6.8	4.0	2.7
	DOC (mg L ⁻¹)	0.93	3.25	4.67	4.96	4.95	4.98	4.43	4.01
	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.0353	0.0541	0.0759	0.0841	0.0857	0.0770	0.0725	0.0708
	SUVA (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	3.80	1.66	1.63	1.70	1.73	1.55	1.64	1.77

Table 3. Table 1 Main maximum peaks of excitation (E_x), emission (E_m) and fluorescence intensity (F_{max}) of natural organic matters in the Yeongsan Rver basin the FEEM spectroscopy.

Site	Winter		Spring		Summer		Autumn		Type of compounds
	E_x/E_m (nm)	F_{max} (cps)	E_x/E_m (nm)	F_{max} (cps)	E_x/E_m (nm)	F_{max} (cps)	E_x/E_m (nm)	F_{max} (cps)	
DY	330/410	794	300/410	1081	320/410, 280/430	886, 851	N.A.	-	Humic-like substances
GJ1	290/400	791	310/410	1047	310/410, 290/370	1332, 2422	310/410	930	Humic-like substances
GJS	320/400 280/340	2912 2940	330/410 -	2387 -	320/400, 290/370 -	2557, 2422 -	330/410 -	1663 -	Humic-like substances Protein-like substances
GJC	310/410 280/340	1368 1519	310/410 -	655 -	330/410 280/340	1641 1727	310/400 -	1728 -	Humic-like substances Protein-like substances
GJ2	320/400 280/340	2020 2219	310/405 -	1261 -	320/410 -	1533 -	320/400 -	2007 -	Humic-like substances Protein-like substances
GS	310/410 280/340	1553 1669	320/410 -	1208 -	310/410 -	1516 -	310/400 -	1560 -	Humic-like substances Protein-like substances
NJ	310/400	1456	270/440	770	320/410, 270/440	1116, 1113	310/400	1344	Humic-like substances
MY	310/400	1197	310/400	1038	310/410	1496	310/400	1214	Humic-like substances

로써, 그 기원에 따라 외부생성기원 (allochthonous NOM: 식물 등의 부패로부터 기인)과 내부생성기원 (autochthonous NOM: 조류, 박테리아 등의 부산물) 등으로 구분되며 그 분포 특성들도 매우 달라진다. 이러한 자연유기물질의 물리·화학적 특성 때문에 구성성분 및 구조를 밝히기 위한 수많은 연구가 이루어지고 있음에도 불구하고 아직 명확하게 구분되고 있지 않은 실정이다. 본 연구에서는 FEEM의 높은 민감도, 미량 분석가능, 그리고 짧은 분석시간 등의 장점 등을 이용하여 자연유기물질의 구성성분을 간단하게 단백질계 (protein-like), 펄빅계 (fulvic-like) 및 휴믹계 (humic-like) 등으로 구분하여 분포특성을 조사하였다.

Table 3은 각각 겨울, 봄, 여름 및 가을 영산강 및 섬진강 수계에 존재하는 자연유기물질의 FEEM의 결과로서 최대 피크 위치와 주요 구성성분을 나타내고 있다. 겨울철의 경우 영산강 수계의 자연유기물질들은 주로 휴믹계 및 펄빅계 물질로 구성되는 것을 확인할 수 있었다. 다만 광주광역시 지역의 생활오수 배출 지점들(광주천, 하수처리장 방류수)과 그 영향권에 있는 영산강 본류 지점(광주2, 광산)에서는 단백질계 물질도 주요 구성성분으로 포함하고 있었다. 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 방류수 유기물질 (effluent organic matter: EfOM)로 구분된다(Lee *et al.*, 2011). 그리고 시료 채취지점에 따라 최대 피크의 위치가 약간 변화하는 것을 확인할 수 있었으나, 주요 구성성분은 크게

변화가 없는 것을 알 수 있었다.

봄의 경우 영산강 수계에서 휴믹계(펄빅계 포함) 및 단백질계 물질을 동시에 나타내는 지점은 없었다. 겨울철 시료에서 나타났던 단백질계 물질은 봄철 수온 상승과 함께 활발해진 미생물의 물질대사 과정에서 분해가 용이하여 줄어든 것으로 추측된다. 여름철 영산강 수계에 존재하는 자연유기물질들은 봄철과 같이 모든 지점에서 휴믹계 및 펄빅계 물질로 구성되어 있다. 다만 광주천 지점에서만 단백질계 물질이 확인되는데, 이는 여름철 우기에 분리관거가 미비한 광주광역시에서 발생하는 생활하수의 영향이라고 추측된다. 가을철 영산강 수계의 자연유기물질들은 봄철과 비슷하게 모든 지점에서 휴믹계 및 펄빅계 물질로 구성되는 것으로 조사되었다. 다만, 담양 지점만 여기과장(E_x) 및 방출과장(E_m)의 최대 피크를 확인할 수 없었다.

Fig. 3과 Fig. 4에서는 겨울철과 여름철의 형광등고선도 (fluorescence contour plots)를 보여주고 있다. 최대형광세기 (F_{max})는 겨울철에 담양 및 광주1 지점에 비하여 광주하수처리장에서 3~4배 정도, 광주천 지점에서 약 2배 정도 높게 나타났다. 최대형광세기는 광주하수처리장 이후 본류 중류에서 하류로 갈수록 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 영산강 수계 지점에 따른 BOD, COD, DOC 등의 추이에서도 비슷한 경향을 나타내는 것과 같은 결과이다.

자연유기물질의 발생기원을 밝히기 위한 방법중 하나로 형광지표 (fluorescence index; $F_{450/500}$)를 분석하며 이는 영산강 수계에서 많은 부분을 차지하는 휴믹계 및 펄빅계 물질에서 미생물 기원 (microbial-derived) 및 토양기원

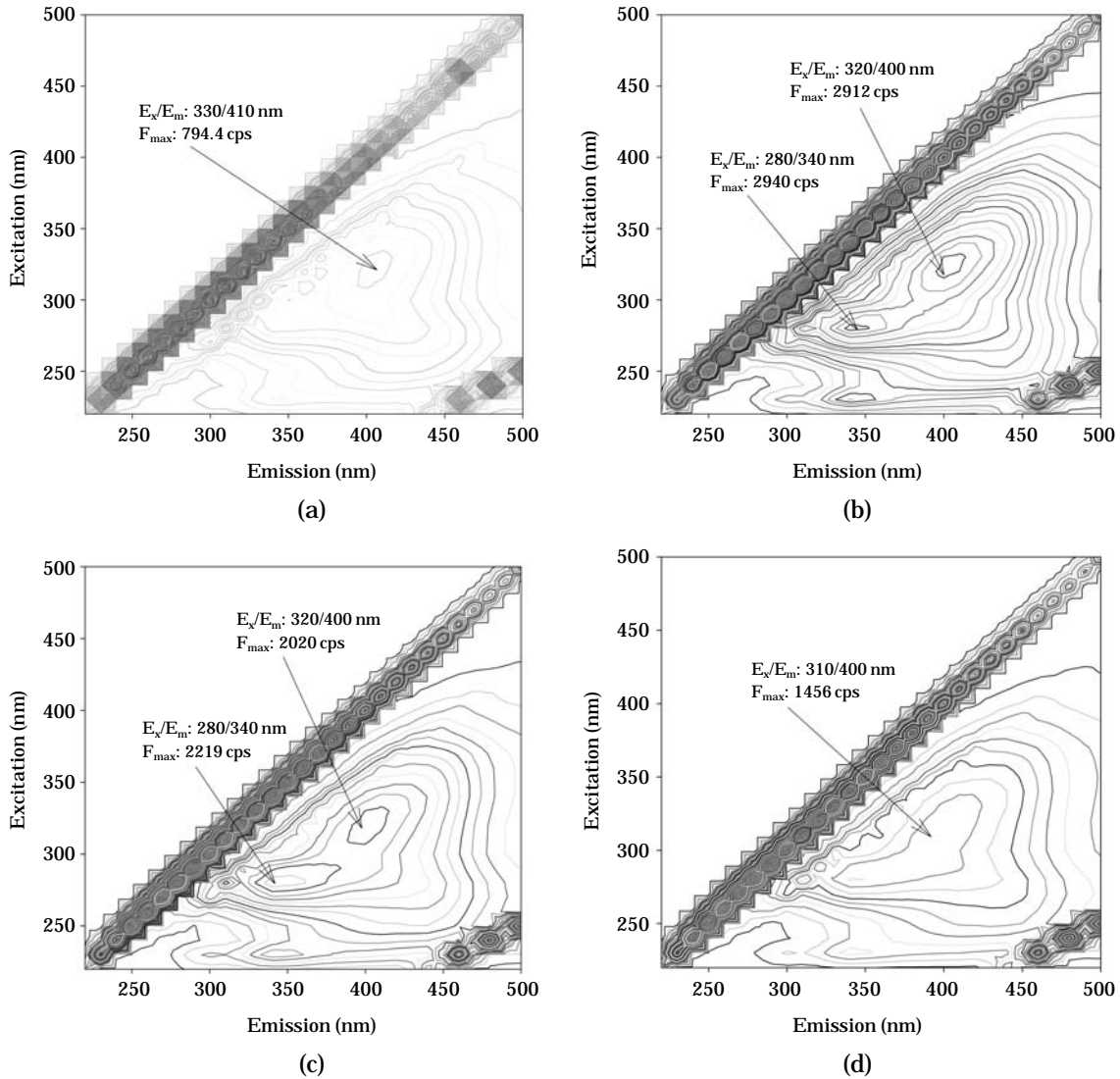


Fig. 3. Fluorescence contour plots of natural organic matters during winter in the Yeongsan River basin: (a) DY (b) GJS (c) GJ2 (d) NJ.

(terrestrial derived) 유기물질을 구별하는데 사용되고 있다 (Kim *et al.*, 2006; Mcknight *et al.*, 2006). Fig. 5는 370 nm 여기파장 (E_x)에서의 휴믹계 (펄빅계 물질 포함) 물질이 검출되는 방출파장 (E_m)인 450 nm와 500 nm 구간의 형광 세기이며, 이 방출파장의 비율은 형광지표 (fluorescence index: $F_{450/500}$)로 나타내며 보통 2.0~1.0 정도로 나타났다. 형광지표 값이 높을수록 미생물 기원 자연유기물질, 그리고 적을수록 토양 기원 자연유기물질이 우세한 것으로 조사되었다 (Mcknight *et al.*, 2001). Fig. 6에서 보는 바와 같이 영산강 수계의 형광지표 [$F_{450/500}$]는 계절의 영향과 상관없이 모든 조사지점에서 대부분 1.7 이상으로 미생물 기원 자연유기물질인 것으로 조사되었다. 특히 광

주종말하수처리장 지점과 그 영향권에 있는 GJ2 및 GS 등 지점들은 그 지표값이 매우 커서 미생물 기원 유기물질 성향이 매우 높았다. Mcknight *et al.* (2006) 연구에 의하면 형광지표 [$F_{450/500}$] 값이 높은 지점일 수록 낮은 방향족 성향 (aromaticity)을 보이고, 그 지표 값이 낮을수록 높은 방향족 성향인 것으로 조사되었다. 계절별로 보면, 형광지표 [$F_{450/500}$] 값은 겨울철에 대부분 가장 높았으며, 봄철로부터 여름철로 갈수록 떨어지고 있다. 이는 여름철로 갈수록 수온 상승으로 미생물의 물질대사에 의해 분해가 용이한 물질들이 감소하면서 상대적으로 토양 기원 유기물질의 비율이 높아지기 때문인 것으로 추측된다. 여름철에서 가을철로 가면서 그 형광지표

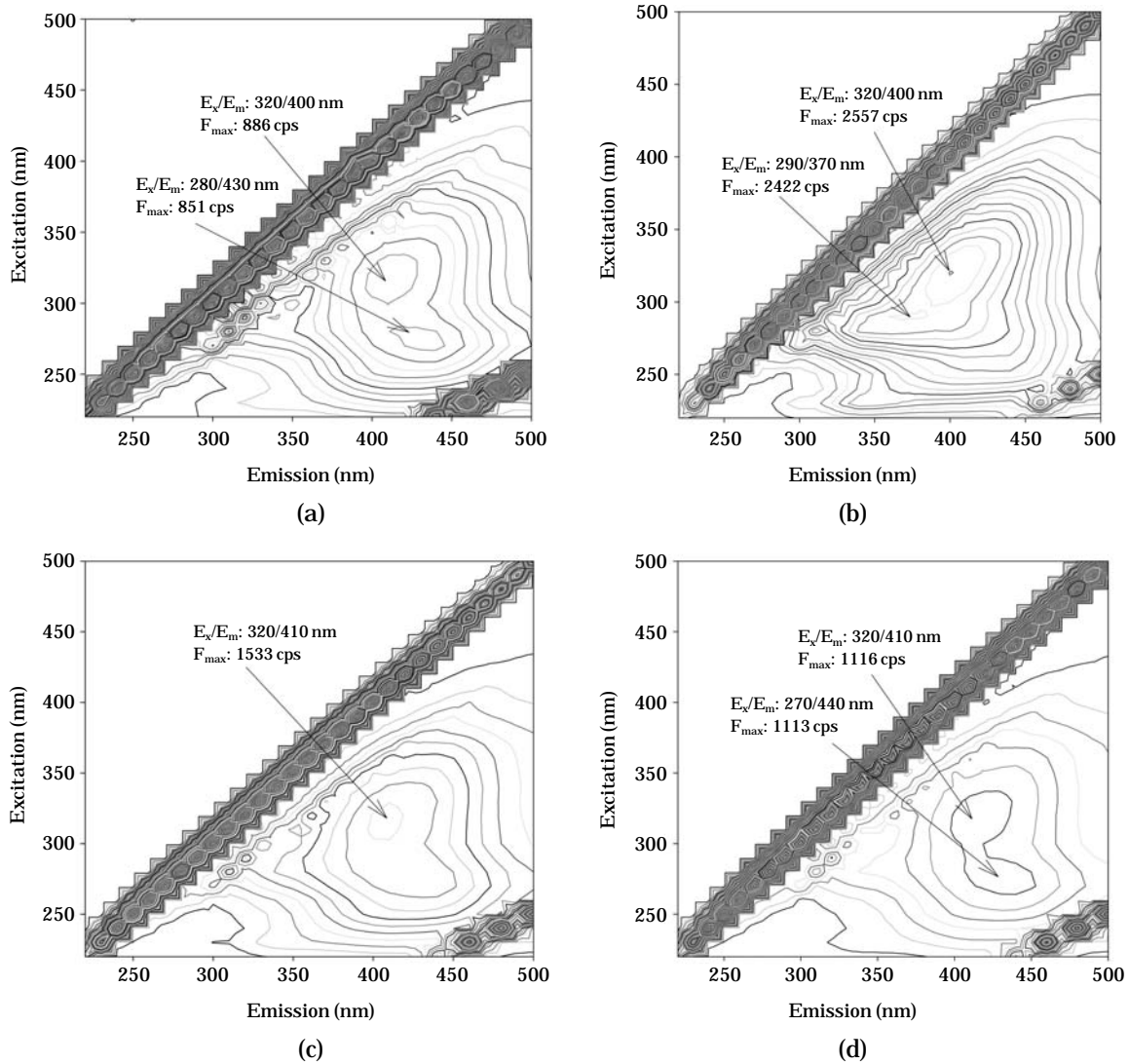


Fig. 4. Fluorescence contour plots of natural organic matters during summer in the Yeongsan River basin: (a) DY (b) GJS (c) GJ2 (d) NJ.

값은 다시 높아지는 것을 볼 수 있었다. 다만, 광주천 시료는 여름철이 봄철보다 그 형광지표값이 높았는데, 이는 여름 장마철에 분리관거 미비(=38%)와 하수처리장에서의 방류에 따른 생활하수의 영향 때문인 것으로 추측된다.

한편 형광지표 [$F_{450/500}$]는 하천 수생태계에서 상류에서 하류로 갈수록 보편적으로 높아지는 경향을 보이게 되는데, 이는 상류에서는 자연으로부터 외부생성기원(allochthonous) 유기물질 공급이 많아서 토양 기원 유기물질이 우세하다가 하류로 갈수록 미생물 기원 유기물질 영향이 커지기 때문인 것으로 나타났다(Wu *et al.*, 2007). 그러나 영산강 수계는 Fig. 6에서 보듯이 수계 중류지역에서 형

광지표 [$F_{450/500}$] 값이 상대적으로 상류보다 높아지다가 하류지역으로 갈수록 오히려 조금씩 떨어지는 경향을 보이고 있다. 이는 높은 형광지표 [$F_{450/500}$] 값(2.0~2.1)을 갖고 있는 광주하수처리장(GJS) 방류수가 광주지역 최종말단에 위치한 본류(GS지점 기준)에 미치는 유량 기여율이 갈수기에 전체의 64.3~75.4%, 평수기에 34.6~68.6%로 높게 나타나기 때문으로 보여진다(Choi *et al.*, 2009). 이러한 형광지표 [$F_{450/500}$] 값의 경향에서 보듯이 광주광역시의 생활하수 및 하수처리장 방류수 등 인간활동에 기인한 자연유기물질(effluent organic matter: EfOM) 영향이 영산강 본류에 큰 영향을 미치는 것으로 보여진다.

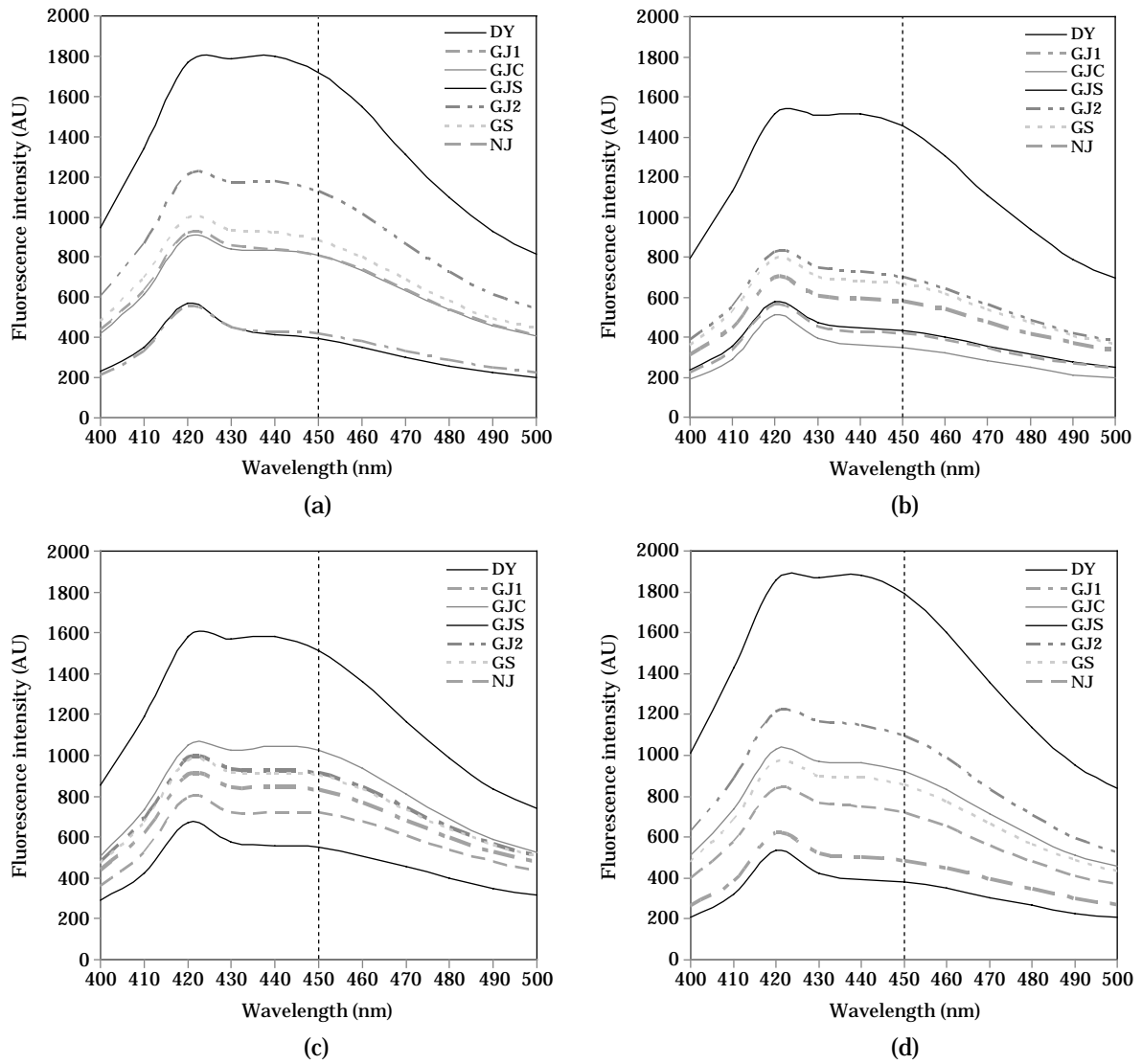


Fig. 5. Values for wavelength-independent fluorescence properties of natural organic matters in the Yeongsan Rver basin.

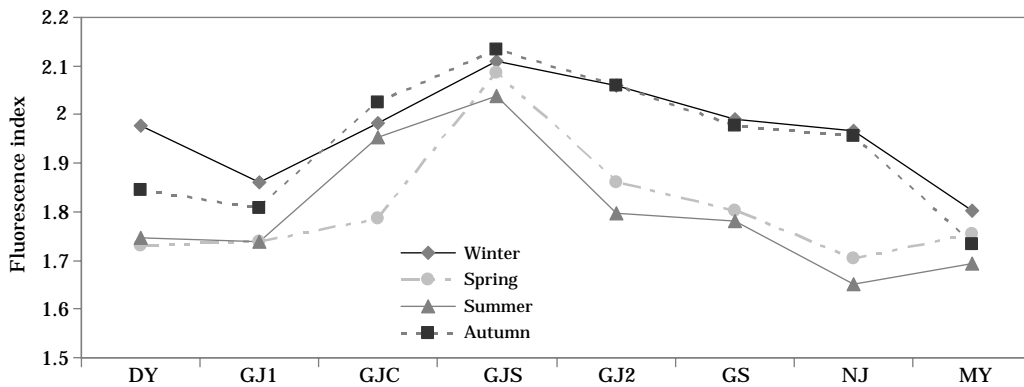


Fig. 6. Spatial changes of natural organic matter in fluorescence index $[F_{450}/F_{500}]$ from the upper reaches to the lower reaches in the Yeongsan River basin.

적 요

본 연구는 영산강 수계의 일반적인 수질 특성 (pH, DO, 전기전도도, BOD, COD, TN, TP, Chl-*a*, DOC, UV₂₅₄, SUVA)과 3D fluorescence excitation-emission matrix (FEEM) 분석을 통한 자연유기물질 (NOM)의 특성을 조사하였다. FEEM은 여기 파장과 방출 파장에서의 형광세기를 이용하여 단백질계 (protein-like), 펄빅계 (fulvic-like) 및 휴믹계 (humic-like) 물질을 분류하는데 사용된다. 일반수질 항목 (BOD, COD, TN, 전기전도도 및 DOC)는 영산강 수계의 종류에 위치한 광주하수처리장 (GJS), 광주천 (GJC), 광주2 (GJ2) 등 광주광역시 지역에서 상류 및 하류 지역보다 상대적으로 높게 나타났다. 대부분의 지점에서 SUVA값은 3 L mg⁻¹ m⁻¹보다 낮게 나타나 친수성 경향을 보이거나, 영산강 상류지역인 담양 (DY)에서는 겨울과 가을에 3 L mg⁻¹ m⁻¹ 이상으로 소수성 경향을 보이고 있다. FEEM 조사결과, 대부분의 지점은 펄빅계와 휴믹계 물질이 검출되었으며, 다만 겨울에 광주지역 (GJS, GJC, GJ2), 여름에 GJC 지점에서는 단백질계 물질이 검출되었다. 영산강 상류부터 하류지역까지 대부분의 지점에서 형광세기는 일반 수질항목 (BOD, COD, TN, DOC) 농도와 유사한 경향을 보이고 있으며, 광주시 지역 (GJS, GJC, GJ2)에서 상대적으로 높게 나타났다. 이 결과는 대부분의 지점에서 형광지표 (Flourescence index, FI)의 경향과도 일치하며, 광주시에서 FI가 높게 나타난 것은 규모가 큰 광주시 하수처리장에서 방류되는 자연유기물질 (EfOM)로 인한 미생물 기원 물질이 많기 때문으로 보여진다.

인 용 문 헌

- Aiken, G.R. 1984. Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid. *Environmental Science and Technology* **18**(12): 987-981.
- Aiken, G.R., D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy. 1985. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization. J. Wiley & Sons, New York.
- Aiken, G.R. and J.A. Leenheer. 1993. Isolation and chemical characterization of dissolved and colloidal organic matter. *Chemical Ecology* **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**: 273.
- Baker, A. 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science and Technology* **35**(5): 948-953.
- Choi, H., J. Lee and S. Kim. 2009. 2009 Report on Result of Flow Measurement in the Yeongsan & Seomjin River. Yeongsan River Environmental Research Center.
- Christian, J.V., K.A. Catherine and K.A. Louis. 1997. Chemical composition of the biodegradable dissolved organic matter in streamwater. *Limnology and Oceanography* **42**(1): 38-44.
- Coble, P.G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectrometry. *Marine Chemistry* **51**: 325-346.
- Henderson, R.K., A. Baker, K.R. Murphy, A. Hambly, R.M. Stuetz and S.J. Khan. 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water system: A review. *Water Research* **43**: 863-881.
- Hudson, N., A. Baker and D. Reynolds. 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - a review. *River Research and Applications* **23**(6): 631-649.
- Hur, J., M.A. Williams and M.A. Schlautman. 2006. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere* **63**: 387-402.
- Hur, J., S. Hwang and J. Shin. 2008. Using synchronous fluorescence techniques as a water quality monitoring tool for an urban river. *Water, Air and Soil Pollution* **191**: 231-243.
- Hur, J. and G. Kim. 2009. Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors. *Chemosphere* **75**: 483-490.
- Imai, A., F. Takehiko, M. Kazuo, Y. Kim and K. Choi. 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research* **36**(4): 859-870.
- Janhom, T., S. Wattanachira and P. Pavasant. 2009. Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis. *Journal of Environmental Management* **90**: 1184-1190.
- Kim, H., M. Yu and I. 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, D., K. Chon, S. Kim, S. Jung, K. Lee, T. Hwang, B. Lim and J. Cho. 2011. A study on characteristics of natural organic matter using XAD and FTIR in Yeongsan River

- system. *Korean Journal of Limnology* **44**(4) (printing).
- Mcknight, D.M., E.W. Boyer, P.K. Westerhoff, P.T. Doran, T.K. Kulbe and D.T. Andersen. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* **46**(1): 38-48.
- Park, N., J. 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.
- Paula, G.C. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* **51**: 325-346.
- Reynolds, D.M. and S.R. Ahmad. 1997. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Research* **31**(8): 2012-2018.
- Wu, F.C., D.N. Kothawala, R.D. Evans, P.J. Dillon and Y.R. Cai. 2007. Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream. *Applied Geochemistry* **22**: 1659-1667.
- (Manuscript received 14 December 2011,
Revised 23 February 2012,
Revision accepted 7 March 2012)