

상류 오염원 추적을 위한 용존 유기물질 Synchronous 형광스펙트럼 분석 연구

허 진 · 김미경* · 박성원†**

세종대학교 지구환경과학과 · *한국수자원공사 수자원연구원 · **한국지질자원연구원 지질환경재해연구부

(2006년 10월 18일 접수, 2007년 3월 4일 채택)

Analyses of Synchronous Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter for Tracing Upstream Pollution Sources in Rivers

Jin Hur · Mi-Kyoung Kim* · Sung-Won Park†**

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

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

**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. A preliminary study was conducted to test the feasibility of applying synchronous fluorescence measurements for tracing and monitoring pollution sources in a small stream located in an upstream area of the Sooyoung watershed in Busan. The water quality of the small stream is affected by leachate from sawdust pile and discharge of untreated sewage. The sampling sites included an upstream site, two pipes discharging untreated sewage, leachate from sawdust, and a downstream site. Of the five field samples, the leachate was distinguished from the other samples by a high peak at a lower wavelength range and a blunt peak at 350nm, suggesting that synchronous fluorescence can be used as a discrimination tool for monitoring the pollution. The efficacy of various indices derived from the spectral features to discriminate the pollution source was tested for well-defined mixture of the sawdust leachate and the upstream stream by comparing (1)the difference between measured values and those predicted based on mass balance and the characteristics of the two samples and (2)the linear correlations between index values and mass ratios of the sample mixtures. Of various discrimination indices selected, fluorescence intensities at 276 nm($\Delta\lambda = 30$ nm) and 347 nm($\Delta\lambda = 60$ nm) were suggested as promising potential discrimination indices for the sawdust pollution source. Despite the limited number of samples and the study area, this study illustrates the evaluation process that should be followed to develop rapid, low-cost discrimination indices to monitor pollution sources based on end member mixing analyses.

Key Words : Dissolved Organic Matter, Fluorescence Measurement, Tracing Pollution Sources, Real-time Monitoring, Water Quality Management

요약 : 형광측정법은 자연유기물질을 간편하고 신속하게 분석함으로써 타 분석법에 비해 현장에서 실시간으로 수질관리에 활용할 수 있는 월등한 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 버섯배지용 톱밥 침출수와 생활하수의 영향을 받는 부산지역 수명천 상류 소하천에서 채집한 제한된 수의 대표시료를 대상으로 synchronous 형광스펙트럼을 분석하고 오염원 추적 및 감시 모니터링 가능성 여부에 대한 예비 실험을 실시하였다. 형광스펙트럼 분석에는 오염원 상류 하천, 생활하수 2개 지점, 톱밥 침출수, 하류지점 하천의 5가지 현장시료를 사용하였다. 사용된 시료 중에서 톱밥 침출수는 다른 시료와 뚜렷한 형광 스펙트럼 차이를 보여 synchronous 형광 스펙트럼 측정을 통해 톱밥 침출수에 의한 오염 추적 및 감시가 가능함을 보여 주었다. Synchronous 형광 스펙트럼에서 적용 가능한 오염원 식별 지표(discrimination index)로는 $\Delta\lambda = 30$ nm의 경우 276 nm와 350 nm에서의 형광세기, 275 nm와 285 nm에서의 형광세기 1차 미분 값이 선택되었고, $\Delta\lambda = 60$ nm의 경우 239 nm, 275 nm, 347 nm에서의 형광세기와 315 nm에서의 형광세기 1차 미분 값이 포함되었다. 다양한 혼합비율을 가진 톱밥 침출수와 상류 하천수 혼합 시료를 사용하여 선택된 식별지표의 민감도를 다음의 두 가지 기준을 바탕으로 비교하였다 - (1)실측치와 두 시료 간 혼합 비율에서 예측되는 지표 값과의 차이와 (2)식별 지표와 혼합 비율 사이의 일차 상관관계 정도. 그 결과 276 nm($\Delta\lambda = 30$ nm 조건)와 347 nm($\Delta\lambda = 60$ nm 조건)에서의 형광 세기가 현장에서 톱밥 침출수 오염을 식별하는 가장 이상적인 식별지표로 밝혀졌다. 비록 이 연구가 제한된 대표시료와 오염원 종류에 국한되었지만 여기에 사용된 식별지표 평가 과정 및 구체적인 실험방법은 향후 형광측정을 이용한 실시간 오염원 추적 연구에 중요한 기초자료를 제공할 것으로 기대한다.

주제어 : 자연유기물질, 형광분석, 오염원 추적, 침출수, 실시간 모니터링, 수질관리

1. 서론

자연유기물질은 동식물의 부패에서 비롯되어 화학적/생물

학적 반응 등을 통해 변형되어진 천연물질로서 수환경 어디에서나 존재한다. 또한 자연유기물질은 서로 다른 분자량과 구조를 지닌 유기물의 비균질적인(heterogeneous) 혼합체로서 그 형성 기원에 따라 서로 다른 유기물 성분을 가지는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 가장 일반적인 자연유기물질 정량분석법에는 총 유기탄소(TOC)분석법이나 분광광도계로 흡광도를 측

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

Fax: 042-862-5056

정하는 방법이 있지만 이 방법들은 비균질적인 자연유기물질 혼합체를 하나의 통합된 값으로만 표시하여 그 형성기원에 따라 달라질 수 있는 유기물질 성분변화를 표현할 수 없다는 한계점을 가지고 있다. 비균질적인 성분을 식별하고 정량화할 수 있는 분석법으로 자연유기물질 분자량 크기 분포를 결정하는 크기별 배제 크로마토그래피(size exclusion chromatography), 레진을 이용한 흡착분리법으로 소수성/친수성 유기물을 구분하여 정량화하는 레진분리법(resin fractionation) 등이 있으며 비균질성을 정량화하는 분광분석법으로는 ^{13}C -NMR(nuclear magnetic resonance), 적외선 분광법(FT-IR) 및 형광분석법 등이 있다.²⁾ 그 중에서 형광분석법은 적은 시료용량만으로 빠르고 간단하게 측정할 수 있기 때문에 분리 및 추출 등의 상당한 노력이 필요한 타 분석법에 비해 수환경 내의 DOM에 대한 비교적 다양한 정보를 실시간으로 현장에서 손쉽게 확보할 수 있다.^{3,4)}

가장 일반적으로 사용되고 있는 자연유기물질 형광측정법으로는 여기파장을 370 nm에 고정시키고 스캔하는 방출스펙트럼, 여기/방출 파장 차이를 일정 값에 놓고 여기파장 별로 스캔하는 synchronous 형광스펙트럼, 여기파장과 방출파장을 일정 구간별 각각 스캔하는 형광 EEM(excitation-emission matrix)이 있다. 이 중에서 형광 EEM은 파장구간 내에 모든 형광특징을 보여줌으로써 가장 다양한 정보를 제공할 수 있지만 하나의 시료에 대해 수십 번의 스캐닝이 요구되기 때문에 실시간 모니터링 기술로 개발 시 측정시간에 대한 제한을 가지고 있다. 그에 반해 synchronous 형광스펙트럼 측정은 한 번에 스캔만으로 형광 EEM에서 나타나는 단백질/아미노산계, 펠빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 등의 4가지 형광특징을 모두 구분하고 분석할 수 있는 측정법으로 알려져 있다.³⁾

자연유기물질 형광측정을 통해 수질관리에 응용한 분야는 크게 두 가지 - 수질 예측과 오염원 추적 및 감시로 나눌 수 있다. 그 중에서 오염원 추적 및 감시 분야는 서로 다른 오염원에서 각기 다른 성분의 자연유기물질이 형성되며 이러한 성분의 차이가 환경 내 물리적 희석, 광·생화학적 반응 등에도 불구하고 어느 정도 유지될 수 있다는 전제 하에 적용이 가능하다. 이러한 조건에서 오염원 하류지역의 자연유기물질 형광특성을 측정한다면 원래 그 유기물질이 형성된 지점의 형광특성과 비교하여 그 기원을 추적하고 오염도를 감시할 수 있다는 것이다. 국외 적용 사례의 경우, 하수처리장 방류수 혹은 제지공장 폐수의 영향을 받는 하천수와 그렇지 않은 일반 하천수를 형광 EEM에서 얻어진 형광특징을 통해서 구분해 낸 예가 있다.^{5,6)} 그 외에도 Stedmon 등⁷⁾은 농촌 유출수, 산림 토양수 및 호소수 등의 다른 기원을 가진 자연유기물질을 구분하기 위해 형광 EEM 결과에 통계적인 방법인 다변량 분석법을 포함시키는 분석법 개발을 시도하였다. Synchronous 형광스펙트럼 측정을 이용해 자연유기물질의 기원을 추적하려는 연구로는 Jaffé 등⁸⁾이 있는데 이들은 synchronous 스펙트럼에서 얻어지는 단백질/아미노산계 형광특징과 타 형광특징 세기의 상대적 비율을 이용하여 열대

해변 mangrove 숲에서 생산되는 자연유기물질과 해수에서 형성된 자체생성 유기물질을 구분하고 기수역에서 유기물질 전체에 대한 그 생성원의 기여도를 평가하였다. 국내에서는 최근 자연유기물질에 대한 분석 및 그에 대한 관심은 높아지고 있으나 아직까지 현장에 형광분석법을 이용하여 오염원 추적 및 감시에 응용한 사례는 드물다. 다만 허 등³⁾이 최근에 자연유기물질 형광분석법을 실제 현장시료에 적용하여 하천 및 호수에의 그 응용 가능성을 소개한 바 있다. 허 등의 연구결과에 따르면 호소 및 하천시료의 synchronous 형광스펙트럼 파장별로 4가지의 형광특징 영역을 구분할 수 있는데 300 nm 이하에서 관찰되는 피크를 단백질/아미노산계, 350 nm에서의 피크를 펠빅산계, 370 nm 피크를 휴믹산계 그리고 450 nm 피크를 육질성 휴믹산계 형광특징으로 지정하였다.³⁾

형광측정법이 수질관리를 위한 실시간 현장 모니터링 기술로 개발할 수 있는 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 직접 현장에 적용한 사례가 아직 국내에 없으며 또한 적용 가능한 기술로 개발하기 위해서는 각종 오염원의 형광 스펙트럼 특징 및 현장 적용 시 제약점 등을 고찰할 수 있는 많은 예비연구가 필요하다. 본 논문에서는 생활하수와 버섯배지용 톱밥 침출수 등의 오염원 영향을 받는 소하천을 대상으로 그 시료에 대해 자연유기물질 synchronous 형광측정을 실시하고, 형광분석법을 사용하여 상류지역 오염원을 구분하고 더 나아가 그 오염 부하량 예측이 가능한지에 대한 예비연구를 수행하였다. 여기에는 일반 synchronous 형광스펙트럼 분석 뿐 아니라 두 가지 이상의 혼합물질에 대해 그 식별을 향상시킬 수 있는 1차 미분유도(1st derivatives) 분광스펙트럼을 추가하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

연구에 사용한 시료는 부산지역 수영천 일대 상류지역에 위치한 소하천에서 채집하였다. 이 하천은 상수원 보호구역 내에 위치해 있는 청정지역임에도 불구하고 우기 시에 인(P) 오염도가 큰 것으로 보고되었다.⁹⁾ 또한 처리시설을 갖추지 못한 농장 및 음식점으로부터의 생활하수와 버섯배지용 톱밥 더미에서 유출된 침출수가 주요 인 오염원인 것으로 보고되었다. 소하천의 위치 및 특징 그리고 연중 오염도 자료는 한국지질자원연구원 2004년 연차보고서에 자세히 기술되어 있다.⁹⁾ 본 실험에 사용된 시료는 총 5개로서 생활하수와 톱밥 침출수의 영향을 받지 않는 소하천 상류지점, 생활하수 두 개 지점, 톱밥 침출수, 인 오염원의 영향을 받는 소하천 하류지점을 포함하였다. 생활하수는 하수관에서 나오는 시료를 직접 채취하였고 톱밥침출수는 톱밥더미 근처에서 빗물에 의해 흘러나오는 물을 대상으로 하였다. 시료명과 그 특징 및 위치에 대한 설명은 Table 1과 Fig. 1에 잘 기술되어 있다. 시료 채집은 우기인 2006년 8월 19일에 실시하였으며 이 날 강우량은 26.5 mm였다.

형광 측정 전 모든 시료를 450°C에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 여과시켜 입자성 물질을 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⁾ 현장 시료는 형광측정 전에 입자성 물질을 제거하고 산성조건(pH = 3.0)을 유지하며 4°C 냉장 보관함으로써 유기물의 부패나 성분변화를 최소화하였다. 한편, 형광세기는 자연유기물질 농도에 좌우되기 때문에 농도에 의한 형광세기 변화를 배제하고 그 형성기원에 따른 형광특징 차이만을 비교하기 위해 모든 용존성 시료를 1 mg/L의 유기탄소농도가 되도록 희석하여 형광측정을 실시하였다.

2.2. 기본 수질 및 형광 분석방법

기본 수질분석으로 생화학적 산소요구량(BOD), 화학적 산소요구량(COD), 총질소(TN), 질산성 질소(NO₃-N), 아질산성 질소(NO₂-N), 총인(TP), 인산염 인(PO₄-P)을 포함하였다. 시료의 용존 자연유기물질 농도와 형광측정에는 각각 총 유기탄소 분석기(TOC Analyzer, Tekmar Dohrman, Phomix 8000)와 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS55)를 사용하였다. 형광분광계에서 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿(slot)을 각각 10 nm와 5 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등의 외부조건에 따라 측정 시간 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 측정하여 시료의 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.

Synchronous 형광 스펙트럼 분석을 위해서 방출파장과 여기파장 차이($\Delta\lambda$)를 30 nm과 60 nm로 고정하여 파장 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 한편 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 산란(Raleigh scattering) 효과로 용존 자연유기물질 형광특징 분석에 지장이 있을 수 있으므로 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 일반적으로 용존

자연유기물질의 농도가 높으면 자체에서 흡수되는 빛 때문에 이에 대한 보정(inner-filter correction)이 필요하지만 본 실험에서는 낮은 농도의 시료만 사용했기 때문에 별도의 보정을 실시하지 않았다. 한 샘플에 대해 반복 측정된 결과 형광세기가 1% 미만의 측정오차를 보여 주었다. Synchronous 스펙트럼의 일차 미분 유도값(1st derivative)은 Origin(Microcal, version 6.0) 프로그램을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본 수질 자료 분석

툽밭더미 근처 침출수의 총인, 총질소의 농도는 각각 2.54와 8.12 mg/L으로 높은 수치를 보였으며 생활하수 시료 중한 지점인 S1 역시 2.53 mg/L과 2.93 mg/L의 비교적 높은 총인과 총질소 농도를 보였다(Table 2). 총인 농도의 경우 두 오염원 모두 그 상류지점에서 채집한 시료보다 약 25배 이상의 차이를 보임으로써 툽밭과 생활하수가 이 지역 주요 인 오염원이 된다는 한국지질자원연구원의 보고서 결과와 잘 일치하였다.⁹⁾ 오염원보다 약 100 m 떨어진 하류지점(D)의 질소와 인 농도는 상류지점 시료(U) 농도보다 여전히 높아 두 오염원의 영향이 하류에 미치고 있음을 알 수 있다. 예를 들어, 생활하수 및 툽밭 침출수의 영향을 받지 않는 상류지점과 비교하여 총 질소와 총 인의 농도는 하류에서 각각 2배와 5배의 증가를 보였다. 총 유기탄소 농도는 툽밭 침출수가 32.0 mg/L로 9.9 mg/L를 가진 S1보다 3배 이상 높았지만 BOD의 경우 오히려 S1이 5배 정도 높아 툽밭 침출수가 생활하수에 비해 미생물 분해가 되지 않는 난분해성물질이 상대적으로 더 많을 수 있음을 추정할 수 있다.

3.2. 시료 간 synchronous 형광 스펙트럼 비교

$\Delta\lambda = 30$ nm에서 측정된 각 시료의 synchronous 형광스펙

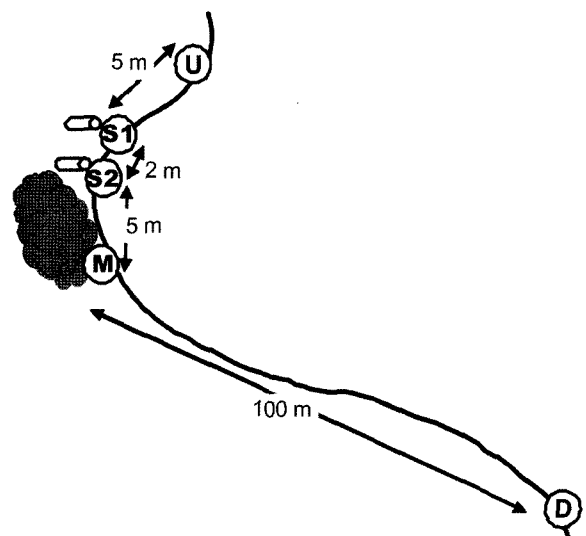


Fig. 1. A simple illustration of the sampling sites for this study.

Table 1. Description of the samples used in this study

Sample Names	Sampling locations and the description
U	Upstream site of the mushroom manure piles and untreated sewage pipes
S1	Untreated sewage 1
S2	Untreated sewage 2
M	Water sample leached from sawdust manure pile
D	~100 m downstream from the mushroom manure piles

Table 2. Water quality data of the samples (unit: mg/L)

Sample	DOC	BOD	COD _{Mn}	T-N	NH ₃ -N	NO ₃ -N	NO ₂ -N	T-P	PO ₄ -P
U	4.1	1.6	4.6	0.91	0.01	0.58	0.00	0.10	0.06
S1	9.9	19.5	30.0	2.93	0.26	0.70	0.04	2.53	1.35
S2	6.6	10.1	16.6	1.51	0.04	0.53	0.01	0.58	0.30
M	32.0	4.9	60.1	8.12	1.15	0.04	0.00	2.54	1.13
D	8.3	4.1	10.4	1.81	0.07	0.52	0.02	0.49	0.28

트럼을 Fig. 2(a)에서 비교하였다. 가장 두드러진 특징은 시료 M의 경우 300 nm 파장 이하(276 nm)에서 높은 피크를 보인다는 점이다. 그에 반해 생활하수인 S1과 S2의 형광스펙트럼 모양은 상류지점의 시료(U)와 크게 다르지 않았다. 시료 M을 제외한 다른 시료에서는 대체로 펠빅산계 형광파장에 해당하는 350 nm에서 하나의 넓은 피크를 보였으며 300 nm 이하 파장에서는 뚜렷한 특징을 보이지 않았다. 생활하수의 경우 비교적 높은 BOD 값에서 예상되었던 단백질계/아미노산계 형광특징이 보이지 않았다. 이것은 배출된 생활하수 내의 생분해성 유기물이 형광 측정 당시 아직 충분한 미생물 분해상태에 놓여 있지 않기 때문으로 사료된다. 일반적으로 단백질/아미노산계 형광특징은 미생물 신진대사 및 부패에서 생성되는 tryptophan과 tyrosine에 기인한 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 참고로 허 등³⁾은 충분한 호기성 미생물 분해 작용을 거친 하수처리장 방류수 시료에서 300 nm 이하의 파장을 가진 높은 피크를 보여 준 바 있다.

시료 M은 파장 350 nm에서 비교적 낮은 형광세기를 보여 펠빅산계 형광물질이 상대적으로 적음을 보여 주었다. 톱밥 침출수에서 나타난 강한 형광 peak는 허 등에서 보여 주었던 형광 peak 파장(298 nm)보다 낮은 파장인 276 nm에서 관찰되어 형광특징이 하수처리장하수 방류수 내의 단백질/아미노산계 형광물질과는 다른 물질에 기인함을 암시하였다.

$\Delta\lambda = 60$ nm의 synchronous 형광스펙트럼 역시 톱밥 침출수에서 300 nm 이하 파장에서 두 개의 peak(239 nm, 275 nm)를 보였고 나머지 시료에서는 뚜렷한 스펙트럼 차이가 없었다(Fig. 2(b)). 톱밥 침출수를 제외한 모든 시료에서 공통적으로 펠빅산계 형광 peak가 347 nm 파장에서 관찰되었다. 본 연구의 현장시료 형광스펙트럼 분석을 통해 얻을 수 있는 하나의 소결론은 하류 하천수가 톱밥 침출수보다는 생활하수에 의해 더 영향을 받고 있다는 것이다. 이것은 $\Delta\lambda$ 값과는 상관없이 톱밥 침출수 스펙트럼에서 관찰되었던 300 nm 이하의 형광 특징이 하류 시료(D)에서는 거의 관찰되지 않는 것으로 설명할 수 있다. 그러나 이것은 채집 당시에만 유효한 결론으로(즉, 실시간 모니터링에 따른 결과) 보다 더 강한 강우세기와 강우량에 의해 톱밥 침출수가 인근 하천에 더 많이 유출될 때는 위와 상이한 결론이 나올 수 있을 것이다. 또한 수질 분석을 통해 생활하수와 톱밥 침출수 두 오염원이 모두 소하천 수질을 악화시킬 수 있다는 가능성에도 불구하고 스펙트럼 비교를 통해 형광측정으로 식별 가능한 오염원은 톱밥 침출수뿐이라는 것은 이 기술의 한계를 보여 주는 것으로 주목할 만하다.

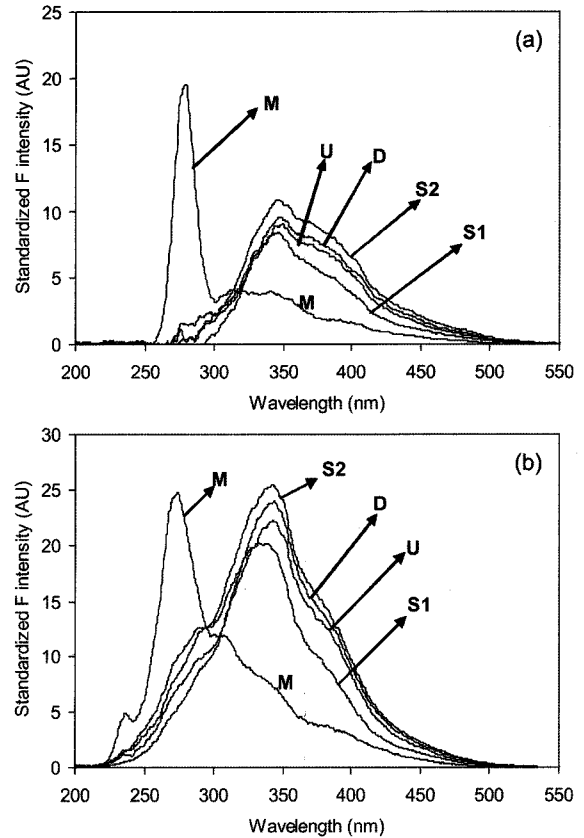


Fig. 2. Synchronous spectra of the samples for this study(U: upstream site, S1 and S2: untreated sewage, M: leachate from sawdust pile, D: downstream site). (a) $\Delta\lambda = 30$ nm, (b) $\Delta\lambda = 60$ nm.

3.3. 톱밥 침출수/상류 하천수 혼합비율에 따른 synchronous 스펙트럼 변화

실지 시료 채집 당시 하류에 더 큰 영향을 주는 오염원이 생활하수라는 결론과는 별도로 본 연구에서 채집된 시료를 바탕으로 특정 오염원(예: 톱밥 침출수)의 영향을 받는 가상의 하천을 대상으로 스펙트럼에서 얻어진 형광 식별지표를 이용한 오염원 기여도 평가 가능성을 조사하였다. 이 조사를 위해 같은 유기탄소 농도(1 mg/L)의 상류 지점 시료 U와 톱밥 침출수 시료 M을 사용하였고 톱밥 침출수 시료가 각각 0, 10, 25, 50, 75, 90, 100%의 혼합배율을 갖도록 실험시료를 준비하였다. 준비된 시료의 synchronous 형광스펙트럼은 Fig. 3과 같다.

$\Delta\lambda = 30$ nm에서 synchronous 형광 스펙트럼은 파장 325 nm를 기점으로 그 이하의 파장에서는 톱밥 침출수 비율이 높아질수록 형광세기가 더 커지고 325 nm 이상의 파장에서는 형광세기가 톱밥침출수 비율에 따라 낮아짐을 관찰할 수 있다. 비슷한 양상이 $\Delta\lambda = 60$ nm 형광스펙트럼에서 관찰되었으나 이 경우, 톱밥 침출수 비율에 따른 형광세기 증감 변화 기점이 305 nm로서 더 낮은 파장에 위치하였다. 비교적 넓은 파장영역에서 톱밥 침출수 성분 증가에 따른 형광세기 증감이 관찰되었지만 오염원 영향을 평가하는 식별지표로 쓰일

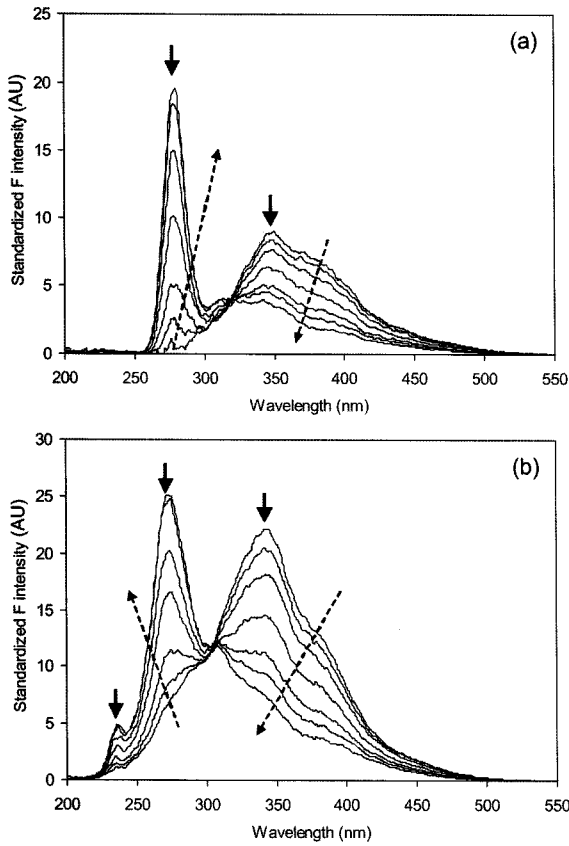


Fig. 3. Changes of synchronous spectra of a mixture of the sample U(upstream site) and M(leachate from sawdust pile). (a) $\Delta\lambda = 30$ nm. (b) $\Delta\lambda = 60$ nm. The dotted arrows indicate the direction of the increasing proportion of the sample M in the mixture. The solid arrows indicate the selected discrimination indices.

수 있는 가장 적절한 파장은 쉽게 구분 가능한 형광 peak에 해당되는 파장이다. 따라서 이 실험의 식별지표로 톱밥 침출수 비율이 증가함에 따라 일정하게 증가 혹은 감소하는 peak 형광세기 중에서 그 파장이 혼합 시료 비율에 따라 이동하지 않으며 일정하게 고정되어 있는 것을 선택하였다. 이에 따라 일반 스펙트럼에서는 $\Delta\lambda = 30$ nm에서는 276 nm과 350 nm 파장에서의 형광세기가, $\Delta\lambda = 60$ nm에서는 239 nm, 275 nm 그리고 347 nm에서의 형광세기가 식별지표로 선택되었다.

3.4. 혼합비율에 따른 synchronous 형광 스펙트럼 1차 미분 유도값 변화

Hur 등³⁾은 최근 발표된 논문을 통해 서로 기원이 다른 자연유기물질을 분광학적으로 구분할 때 분광 스펙트럼의 미분 유도값이 효과적인 tool로 쓰일 수 있다는 내용을 소개한 바 있다. 사실 2개 이상의 혼합물의 분광스펙트럼에서 개별 스펙트럼 특징을 구분하고 정량화하는 방법으로 약학과 식품공학 분야에서는 오래 전부터 이러한 수학적 tool이 사용되어 왔다.¹¹⁾ 본 실험에서도 앞에서 준비된 혼합 시료를 사용하여 synchronous 형광 스펙트럼에 대해 1차 미분 유도 값을 계산하고 적용 가능한 식별지표를 구하였다.

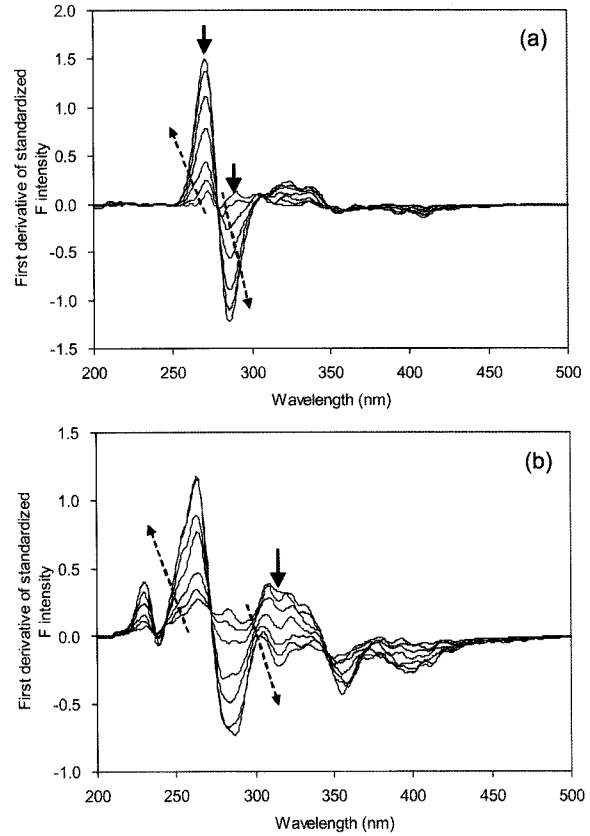


Fig. 4. First derivatives of the synchronous fluorescence spectra of a mixture of the sample U and M. (a) $\Delta\lambda = 30$ nm. (b) $\Delta\lambda = 60$ nm. The dotted arrows indicate the direction of the increasing proportion of the sample M in the mixture. The solid arrows indicate the selected discrimination indices.

톱밥 침출수와 상류 하천수 혼합 비율에 따른 synchronous 형광스펙트럼 1차 미분 유도 값의 변화양상을 Fig. 4에 나타내었다. 톱밥 침출수 비율 증가에 따라 그 형광세기가 증가하거나 감소하는 파장범위를 Fig. 4를 통해 쉽게 구분할 수 있다. $\Delta\lambda = 30$ nm에서 synchronous 1차 미분 형광 스펙트럼 변화 양상에서 파장 275 nm와 286 nm를 식별지표 파장으로 선택하였으며 두 파장에서의 형광세기는 톱밥 침출수 비율이 커짐에 따라 각각 증가와 감소함을 관찰 할 수 있다. $\Delta\lambda = 60$ nm의 경우 270 nm 이하의 파장에서 톱밥 침출수 90%와 100%의 혼합시료가 구분이 되지 않았고 270 nm와 300 nm 사이의 파장 영역 내에서는 peak를 보이는 파장이 시료 혼합 비율에 따라 달라지는 양상을 보여 식별지표를 얻기가 어려웠다. 대신 315 nm 파장에서의 negative peak를 식별지표로 선택하였다.

3.5. 선택된 오염원 식별지표 효율성에 대한 평가

오염원 식별지표의 효율성에 대한 평가는 다음의 두 가지 기준을 가지고 실시하였다. (1)오염원 혼합비율에 따라 식별지표가 일차적으로 비례하여 증가/감소해야 한다, (2)혼합 비율에 따라 예상되는 식별 지표 값과 실제 측정값과의 차

이가 적어야 한다.⁴⁾ 위 기준은 서로 다른 두 가지 이상의 기준을 가진 자연유기물질의 형광스펙트럼 양상이 다르며 이들 자연유기물질이 현장에서 이상적으로 혼합(ideally mixing)한다는 것을 전제로 한다. 위 기준에서 선택된 식별 지표는 오염원 영향을 받지 않는 하천수와 오염원이 혼합되는 하류 혹은 두 가지 이상의 오염원이 혼합되는 하천 등의 지점에서

오염원을 식별하고 오염정도를 평가하는 도구로 쓰일 수 있을 것이다.

앞에서 선택된 여러 가지 식별지표를 상기 두 가지 기준에 맞추어 적용 효율성을 비교하였다(Table 3). 우선 순수 톱밥 침출수와 순수 하천수 각각의 식별지표(즉, 선택된 파장에서의 형광세기)를 이용하여 두 가지 시료의 비율에 따라

Table 3. Measured and predicted of various discrimination indices based on DOC-normalized synchronous fluorescence spectra

Percent ratio M:U	F ₂₇₆ ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$)			F ₃₅₀ ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$)		
	Measured	Predicted	Difference(%)	Measured	Predicted	Difference(%)
0:100	1.08	n.a.	n.a.	8.92	n.a.	n.a.
10:90	2.59	2.85	9.8	8.17	7.70	5.8
25:75	5.12	5.50	7.3	7.52	6.99	7.1
50:50	9.99	9.91	0.8	6.12	5.80	5.2
75:25	14.49	14.33	1.1	4.84	4.61	4.7
90:10	17.72	16.98	4.2	4.24	3.90	7.9
100:0	18.75	n.a.	n.a.	3.43	n.a.	n.a.
	R ² = 0.999			R ² = 0.997		
	1st derivative F ₂₇₅ ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$)			1st derivative F ₂₈₆ ($\Delta\lambda = 30 \text{ nm}$)		
	Measured	Predicted	Difference(%)	Measured	Predicted	Difference(%)
0:100	0.039	n.a.	n.a.	0.071	n.a.	n.a.
10:90	0.138	0.129	6.6	-0.020	-0.058	191.3
25:75	0.250	0.265	5.9	-0.259	-0.252	2.7
50:50	0.490	0.490	0.1	-0.570	-0.575	0.9
75:25	0.753	0.716	4.9	-0.894	-0.898	0.4
90:10	0.923	0.852	7.8	-1.097	-1.091	0.5
100:0	0.942	n.a.	n.a.	-1.221	n.a.	n.a.
	R ² = 0.996			R ² = 0.999		
	F ₂₃₉ ($\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$)			F ₂₇₅ ($\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$)		
	Measured	Predicted	Difference(%)	Measured	Predicted	Difference(%)
0:100	1.14	n.a.	n.a.	7.29	n.a.	n.a.
10:90	1.32	1.48	12.0	8.88	9.02	1.6
25:75	1.73	1.98	14.3	11.39	11.61	1.9
50:50	2.68	2.82	5.4	16.60	15.93	4.0
75:25	3.74	3.66	2.2	19.93	20.25	1.6
90:10	4.08	4.16	2.1	24.98	22.84	8.6
100:0	4.50	n.a.	n.a.	24.57	n.a.	n.a.
	R ² = 0.994			R ² = 0.988		
	F ₃₄₇ ($\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$)			1st derivative F ₃₁₅ ($\Delta\lambda = 60 \text{ nm}$)		
	Measured	Predicted	Difference(%)	Measured	Predicted	Difference(%)
0:100	22.12	n.a.	n.a.	0.325	n.a.	n.a.
10:90	20.25	20.61	1.7	0.280	0.271	3.0
25:75	18.13	18.35	1.2	0.183	0.190	3.8
50:50	14.39	14.57	1.3	0.066	0.055	16.6
75:25	10.66	10.80	1.3	-0.063	-0.079	26.7
90:10	9.11	8.54	6.2	-0.137	-0.160	16.8
100:0	7.03	n.a.	n.a.	-0.214	n.a.	n.a.
	R ² = 0.998			R ² = 0.998		

질량평형(mass balance)을 바탕으로 예상되는 식별지표를 계산하였다. 이렇게 계산된 값은 두 가지 원 시료가 현장에서 이상적으로 혼합되었을 때 예상되는 식별지표 값에 해당되며 만약 톱밥 침출수와 하천수가 이상적으로 혼합된다면 계산된 값과 실제 측정된 식별지표 값은 일치할 것이다. 따라서 혼합비율에 의해 계산된 형광지표 값과 그 측정치와의 차이가 가장 적은 지표가 오염원 추적에 가장 적합한 지표로 말할 수 있겠다. 추가적으로 기준(1)에 따라 그 일차 상관관계 정도를 비교하기 위해 각 식별지표 별로 혼합비율에 따른 R² 값을 계산하였다.

선택된 형광지표가 모두 0.98가 이상의 높은 R² 값을 가짐으로써 오염원 부하 증가에 따라 일차적으로 비례 증가 혹은 감소한다는 것을 알 수 있다. 그러나 질량평형과 혼합비율에 의해 계산된 형광지표와 측정된 형광지표와는 형광지표에 따라 많은 차이를 보였다. 예를 들어 $\Delta\lambda = 30$ nm에서 파장 286 nm에서의 일차 미분 유도 값의 경우 R² 값은 0.999로 가장 높은 일차 상관관계를 보였지만 톱밥 침출수 10%의 혼합 시료에서 질량평형에 의해 계산된 식별지표와 실제 측정치와 190% 이상의 차이를 보여 톱밥 침출수 오염원 정도가 낮은 경우 그 추적 모니터링이 어려울 수 있다는 것을 알 수 있다. 이상의 평가 기준을 바탕으로 본 연구범위 내에서 가장 적합한 식별지표로는 $\Delta\lambda = 30$ nm에서 파장 276 nm에서의 형광세기와 $\Delta\lambda = 60$ nm에서 파장 347 nm에서의 형광세기를 선택할 수 있다.

3.6. Synchronous 형광 스펙트럼 분석을 통한 오염원 식별지표 현장 적용 가능성 및 한계점

인공적으로 준비한 혼합시료와 각각 선택된 식별지표의 형광세기 결과 비교를 통해 synchronous 형광 스펙트럼이 상류지점 오염원을 감시/추적하고 예상되는 혼합비율에 따라 그 오염 부하량을 예측할 수 있는 유용한 도구임을 보여 주었다. 특정 오염원의 형광 스펙트럼이 일반 하천수와 뚜렷한 차이를 보일 경우 실시간으로 그 오염원의 영향을 받고 있는지에 여부에 대한 감시 모니터링이 가능할 것으로 예상된다. 그러나 그 유용성에도 불구하고 현 기술을 현장에 적용하고 오염 부하량을 계산하는 단계까지는 해결해야 할 많은 선행 과정과 문제점이 있을 것으로 사료된다. 우선 현 기술을 적용하기 전에 특정 오염원과 그 오염원 영향을 받지 않는 일반 하천수의 형광 스펙트럼 정보가 사전에 확보되어 있어야 한다. 형광 스펙트럼 형광세기는 자연유기물질의 농도에 좌우되므로 시간 및 공간적 변화 정도가 사전에 파악되어 있어야 하겠다. 또한 두 가지 이상의 오염원을 구분해야 할 경우 그 형광 스펙트럼 양상이 각각 달라야 한다. 마지막으로 자연유기물질 중 형광특성을 가지는 물질은 한정되어 있으므로 비록 오염원에 따라 자연유기물질의 구조적, 물리화학적 특징이 다르더라도 형광 스펙트럼이 서로 유사할 수 있다. 이 경우 다른 자연유기물질 분석법을 동원하여 이러한 한계를 보완할 필요가 있다.

앞에서 선택된 식별지표는 톱밥 침출수의 인 오염에 대해

한정될 수 있으며 기타 다른 오염원에 대한 식별 지표는 본 연구에서 제시된 기준과 실험방법을 토대로 새롭게 제시되어야 할 것이다. Synchronous 형광 스펙트럼을 이용한 오염원 감시/추적 및 오염 부하량 예측 적용은 그 기술이 가진 많은 한계와 제약점에도 불구하고 신속한 측정 방법으로 인해 편리한 실시간 현장 기술로 개발 가능할 것으로 판단되어진다.

4. 결론

본 연구에서는 특정 오염원(톱밥 침출수)의 영향을 받는 소하천에서 채집한 대표 시료를 대상으로 synchronous 형광 스펙트럼 분석을 통한 오염원 추적/감시 및 부하량 예측이 가능한지에 대한 예비 실험을 실시하였다. 톱밥 침출수는 상류 지점 하천수의 형광 스펙트럼과 뚜렷한 차이를 보여 하류지점에서의 형광추정으로 상류지역 오염원 식별이 가능함을 알 수 있었다. Synchronous 형광 스펙트럼에서 선택된 식별 지표는 톱밥 침출수와 상류 하천수 시료와의 혼합 비율에 따라 비례하여 증가 혹은 감소하였다. 본 실험 결과를 바탕으로 톱밥 침출수 오염원이 있는 하천에 적용할 수 있는 식별지표로는 $\Delta\lambda = 30$ nm에서 파장 276 nm에 해당하는 형광세기와 $\Delta\lambda = 60$ nm에서 파장 347 nm에 해당하는 형광세기가 제시되었다. 비록 연구결과에서 제시된 식별지표가 톱밥 침출수 오염원에만 한정될 수 있지만 본 연구에서 사용된 방법과 실험결과는 향후 다른 오염원을 식별하는 형광지표를 구하는데 유용한 평가기준이 될과 동시에 실시간 오염원 감시 및 평가 기술개발 시 기초 자료를 제공할 것으로 기대한다.

사 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(KRF-2006-331-D00288). 또한 한국지질자원연구원 기본연구사업인 ‘대도시 지질환경오염개선 관리기술연구’ 과제의 부분적인 지원 하에 수행되었습니다.

참고문헌

1. Thurman, E. M., "Organic Geochemistry of Natural Waters," Martinus Nijhoff/Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands(1985).
2. Leenheer, J. A., Croue, J. P., "Characterizing aquatic dissolved organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(1), 18A~26A(2003).
3. 허진, 신재기, 박성원, "하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석," 대한환경공학회지, **28**(9), 940~948(2006).
4. 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).
5. Baker, A., "Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(5), 948~953(2001).
 6. Baker, A., "Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(7), 1377~1382(2002).
 7. Stedmon, C. A., Markager, S., Bro, R., "Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy," *Mar. Chem.*, **82**, 239~254(2003).
 8. Jaffé, 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).
 9. 한국지질자원연구원, "대도시 지질환경오염개선 관리기술 연구(부산지역)," KR-04-10 연차 보고서, pp. 25~56(2004).
 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. Ojeda, C. B., Rojas, F. S., "Recent development in derivative ultraviolet/visible spectrophotometry," *Anal. Chim. Acta.*, **518**, 1~24(2004).