Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 25, No. 4, pp.589-596 (2009)

기원별 용존 유기물의 분광특성 및 COD 산화율 비교

정가영 · 박민혜 · 허 진† · 이승윤* · 신재기*

세종대학교 지구환경과학과
*한국수자원공사 K-water 연구원

Comparison of Spectroscopic Characteristics and Chemical Oxygen Demand Efficiencies for Dissolved Organic Matters from Diverse Sources

Ka-Young Jung · Min-Hye Park · Jin Hur† · Seungyoon Lee* · Jae-Ki Shin*

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University
**Korea Water Resources Corporation, Korea Institute of Water and Environment*
(Received 13 March 2009, Revised 25 May 2009, Accepted 15 June 2009)

Abstract

The spectroscopic characteristics and chemical oxygen demand (COD) oxidation efficiencies were investigated for dissolved organic matters (DOM) from diverse sources, which may indirectly affect the concentrations and the quality of DOM found in watersheds. The DOM investigated for this study showed a wide range of the percent distributions of refractory organic matter (R-OM) from 8 to 100%. Relatively high R-OM distributions were observed for the DOM with the source of head water, sediments, paddy soils, field soils, and treated sewage whereas the DOM from livestock waste, reed, weeds, algae, and attached algae exhibited lower R-OM percent distributions. The percent distribution of R-OM had positive correlations with specific UV absorbance (SUVA) and humidification indices (HIX) of DOM. The investigated DOM was classified into four different source groups (i.e., biota, vegetables, soils, sediments) by comparing the synchronous fluorescence spectra. The DOM group from biota source was characterized by a prominent presence of protein-like fluorescence (PLF) whereas fulvic-like fluorescence (FLF) was additionally observed for vegetable-source DOM. FLF became significant for the DOM from both soils and sediments although no PLF was found for soil-derived DOM. A range of COD oxidation efficiency was observed for the various DOM, ranging from 36 to 94% and from 65 to 125% for COD_{Mn} and COD_{Cr}, respectively. The results indicate that COD_{Cr} reflects the higher OM concentration than COD_{Mn}. However, 95% confidence intervals of the COD oxidation efficiencies were similar for the two types of COD, suggesting that COD_{Cr} may not be the superior OM index to COD_{Mn} in terms of the variability of the oxidation efficiency. No significant correlations were obtained between COD oxidation efficiencies and the spectroscopic characteristics of DOM for this study.

keywords : COD efficiency, Dissolved organic matter, Fluorescence properties, Humidification index

1. 서 론

최근 상수원 내 장기적 COD(chemical oxygen demand) 농도 증가 추세로 인해 수계 내 유기물 관리에 대한 관심이 높아지고 있다(국립환경과학원, 2005; 김재구 등, 2007). 수계 내 존재하는 유기물은 탄수화물, 단백질, 리그닌, 유기산등의 다양한 화학적 구성과 구조를 갖는 유기물질의 복합체이며 각기 다양한 생성기원을 가진 자연유기물질의 혼합물 및 그 변형체이라고 볼 수 있다(Thurman, 1985). 예를 들어 하천 내에서 존재하는 유기물질은 지하수, 토양 침출수, 낙엽쇄설물 침출수, 조류기원 유기물, 하수처리장 방류수 등 다양한 기원을 대표할 수 있다(허진과 박민혜, 2007). 또한 댐 저수지 내 유기물은 하천에서 발견되는 유기물 외에 호내에서 직접 생성되는 유기물이 있을 수 있으며 이것을 각각 외부생성(allochthonous) 유기물과 내부생성(autochthonous)유기물로 구분하고 있다.

자연유기물질의 물리· 화학적 특성은 수변의 지질 및 지리적 환경, 생성경로 등 다양한 요인에 의해 좌우되기 때문에 그 발생기원에 따라 다양한 특성을 보일 수 있다. 예를 들어 토양 내 유기물은 조류기원 유기물에 비해 방향족 탄소구조가 더 많고 소수성이며 고분자 물질로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다(Hur et al., 2007; McKnight et al., 2001). 이러한 관점에서 수계 내 유기물 성상 및 농도 변화에 대한 이해를 높이기 위해서는 그 기원이 되는 유기물에 대한 기초적인 특성파악이 반드시 필요하다.

현재까지 국내 호소의 유기물 정책은 COD 농도 규제 및 관리 중심으로 이루어져 왔다. 그러나 최근 하천과 호소 내 유기물의 연계성을 인식하고 하천과 호소를 묶어 단일 유기물 항목으로 관리를 실시해야 한다는 공감대가 형성되

† To whom correspondence should be addressed.
jinhur@sejong.ac.kr

고 있으며 그에 따른 수계 내 적절한 유기물 지표에 대한 논의가 진행 중이다(환경부, 2006). 1980년대 초 이후 국내 환경관련법은 일본의 제도를 모방하여 COD_{Mn}법을 공정시험방법으로 채택하여 지금까지 시행되어지고 있으나 COD_{Mn}의 낮은 산화율 때문에 유기물 농도를 대표하기 어렵다는 주장이 설득력을 얻고 있으며 하수처리장에서 흔하게 사용되는 COD_{Cr} 혹은 TOC(총 유기탄소) 농도로의 지표 전환이 조심스럽게 제기되고 있다(김범철 등, 2007; 김재구 등, 2007; 박선구와 류재근, 1998). 그러나 COD_{Cr}역시 지방족 탄소구조는 방향족에 비해 더 높은 산화상태를 가지는 등 유기물 산화상태에 따라 TOC에 대한 비율이 0~5.3까지의 넓은 범위를 가진다(Saroj et al., 2005). 국내의 경우 수계 시료에 대한 COD 산화율 비교는 비교적 최근에 소개되었으며 계절 등시기별 유기물 조성의 차이로 인해 COD 산화력에 차이가 있다고 보고된 바 있다(Choi et al., 2000). 그러나 수계 내 시료만으로 COD 산화율에 대한 객관적인 자료를 확보하고자 할 때 제기될 수 있는 문제점은 관찰되는 시료의 유기물 농도가 아주 낮고 그 범위가 한정되어 있다는 것이다. 따라서 산화율 측정 시 많은 오차를 포함할 수 있다. 뿐만 아니라 제한된 수계와 시료 채취시기로 인해 다양한 기원을 가진 수계 유기물의 COD 산화율에 대한 대표성을 확보가 어렵다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복할 수 있는 방안으로 수계에서 발견할 수 있는 다양한 기원에 대한 극단적인 시료(end member)를 대상으로 COD 산화율을 조사하는 것이 하나의 대안이 될 수 있다. 따라서 본 연구의 목표는 (1) 수계 내 유기물 형성의 기원이 되는 대표 유기물에 대한 특성을 분광특성 중심으로 조사하고, (2) 기원별 유기물에 대한 COD_{Mn}과 COD_{Cr}에 대한 산화율을 비교 검토한 후 산화율에 영향을 주는 유기물 특성을 파악하는 것이다.

2. 연구방법

2.1. 시료 채취 및 유기물 추출 준비

시료는 수계 내 유기물 성상에 영향을 줄 수 있는 다양한 기원을 대상으로 하였다. 대표적인 비점오염원인 논토양, 고랭지 밭토양, 낙엽, 하천수변 잡초, 갈대, 축산폐수를, 대표 점오염원으로는 하수처리장 방류수, 그리고 호소 및 하천 내부생성 기원으로는 조류, 퇴적물 및 하천 부착조류를 선택하였다. 그리고 외부생성 유기물의 배경 유기물로서 산림지역의 계곡물을 포함하였다. 비점오염원 대표 시료는 2008년 10월 건기 중 팔당호 북한강 수계 내에서 채취하였다. 한 가지 기원에 대한 대표성을 확보하기 위해 반경 1 km 이내 지점에서 세 지점 이상 채취하여 이를 혼합하여 사용하였다. 낙엽은 활엽수이며 표토층과 그 밑층에 일부 부식된 낙엽을 섞어 균등히 하였다. 토양 시료는 표층을 대상으로 하였다. 시료 내 용존 유기물질을 추출하기 위해 낙엽, 각대 및 잡풀 시료의 경우 통풍이 잘 되는 장소에서 충분히 건조시킨 후 큰 나뭇가지나 눈에 보이는 고형물 등을 제거하고 시료 질량 당 많은 양의 자연유기물질이 추출될 수 있도록 $1cm^2$ 넓이로 잘랐다. 토양 시료는 건조 후 180 μm 공극 체를 사용하여 통과된 입자를 유기물 추출에 사용하였다.

퇴적물 시료는 팔당호 댐 앞 지점에서 Van veen grab sampler를 사용하여 채취하였다. 채취한 퇴적물은 충분히 가라앉힌 후 그 상등액을 수집하고 GF/F 필터로 고형물을 제거하였다. 조류기원 유기물의 경우 플랑크톤 네트를 사용하여 팔당호 상층부의 조류를 최대한 수집하여 고농도의 플랑크톤 용액을 준비하였다 하천 부착조류기원 유기물은 경안천 하상(경안교, 지월교, 절골교 부근)의 자갈을 수집하여 그 표면을 긁어 우선 조류를 고상으로부터 분리하고 이를 모은 후 세포파열기를 사용하여 조류로부터 내부 유기물을 강제 배출하게 하여 준비하였다. 인위적 점오염원 대표 유기물은 팔당호 상류에 위치한 C 하수처리장 방류수에서 채취하였다.

2.2. 유기물 추출

준비된 낙엽/갈대/잡초와 토양 시료는 각각 6 g과 70 g을 사용하고 증류수와의 비율을 각각 1:20, 1:3이 되도록 혼합한 후 교반기(Wisemix, Daihan Scientific) 위에서 130 rpm의 속도로 24시간동안 교반하였다. 혼합 후 고형물은 원심분리기를 사용하여 분리하였다(10,000 rpm, 30분). 고농도 플랑크톤 용액은 6시간동안 주기적으로 여러 번 흔든 후 GF/F 필터로 여과하였다. 조류 채집 시 용존 탄소농도 즉 배경농도는 1.4 mg C/L인 반면 조류기원 유기물은 34.4 mg C/L로 나타나 조류기원 유기물에 대한 배경농도의 영향은 거의 없었다. 유기물 분석 전 준비된 모든 기원별 유기물은 최종적으로 0.2 μm 멤브레인 필터(cellulose acetate, Advantec)로 여과하였다.

2.3. 유기물 및 난분해성 물질 농도 결정

난분해성 물질 농도는 하천 및 하폐수 시료의 생분해도 실험에서 가장 많이 사용되는 Servais 등(1999) 방법에 준하여 정량화하였다 기본적으로 준비된 시료를 배양 플라스크로 옮겨 20도 온도에서 28일 동안 암실배양하였다. 암실배양하는 동안 배양시료 내 산소가 부족하지 않도록 매일 플라스크를 충분히 흔들었다. 난분해성 물질 농도는 최종 28일 후 남은 총 유기탄소 농도로 정의하였다.

시료의 BOD는 BOD meter(YSI model 58)를 사용하여 20°C 암조건 항온 배양기에서 5일 동안 배양한 초기와 종기 용존 산소 변화량으로 산정하였다. 한 시료에 대해 최소 두 번의 배양을 실시하여 그 평균값을 BOD 농도로 정하였다. COD_{Mn}는 수질공정시험법에 있는 과망간산칼륨법을 사용하고 COD_{Cr}의 경우 HACH DRB200 장비를 사용하여 측정하였다. 용존 유기탄소(DOC) 농도는 총 유기탄소 분석기(Shimadzu V-series, TOC-CHP)를 사용하여 측정하였다. 이 때 유기탄소 분석은 NPOC 방법을 사용하였고 한 시료에 대해 3번 측정을 실시하여 평균 오차를 구하였다. 측정한 모든 시료에 대해 5% 이내의 오차를 보였다.

2.4. 유기물 분광특성 분석

SUVA값은 흡광광도계(Evolution 60, Thermo Scientific)를 사용하여 파장 254nm에서 측정한 흡광도 값에 DOC로 나누어 준 값을 취하였다. 일반적으로 높은 SUVA 값은 유기물 내 방향족 탄소성분이 많다는 것을 의미하며 대체적으로 유기물질의 소수성과 분자량은 SUVA 값과 비례한다고 알려져 있다(Chin et al., 1997). SUVA 값은 유기물의 농도에 좌우되지 않으므로 서로 다른 유기물질 혹은 휴믹물질을 구분하는데 유용하게 쓰일 수 있다.

시료의 형광측정에는 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin- Elmer LS50B)를 사용하였다. 측정 시 형광분광계의 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿(slit)을 각각 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등의 외부조건에 따라 측정시간 별로 변동이 있을 수 있으므로 이러한 조건에 따른 영향을 배제하기 위하여 0.05 M sulfuric acid를 용매로 quinine sulfate dehydrate 100 μg/L를 제조하여 형광 측정 시 여기파장과 방출파장이 각각 350와 450 nm에 해당하는 형광세기를 시료의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로서 모든 시료의 형광세기의 단위를 quinine sulfate equivalents(QSE)로 표준화 하였다(Chen et al., 2007). 또한 시료 내 유기물질 고유형광을 얻기 위해 별로로 3차 증류수 형광측정을 실시하여 실지 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다. 기본적인 Synchronous 형광 스펙트럼을 구하기 위해 방출파장과 여기파장 차이($\triangle\lambda$)를 18 nm과 30 nm로 고정하여 파장 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 그 외에 난분해성 지표를 얻기 여기파장 254 nm와 370 nm에서의 방출 스펙트럼도 구하였다. 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차 랄리 산란(Raleigh scattering) 효과로 용존 자연유기물질 형광특징 분석에 지장이 있을 수 있으므로 측정 시 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 시료의 254 nm에서의 흡광도가 0.1을 초과할 경우 그 이하가 되도록 시료를 희석하여 사용함으로써 농도에 의한 형광특성 영향을 최소화하였다(Baker, 2001).

한 시료에 대해 반복 측정한 결과 형광세기는 1% 미만의 측정오차를 보여 주었다. 분광 측정 전에 모든 시료를 450°C에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 여과시켜 입자성 자연유기물질을 제거하고 1N 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(Westerhoff et al., 2001).

2.5. 형광지표 및 휴믹지표

본 연구에서는 McKnight 등(2001)이 제시한 형광지표(Fluorescence Index)를 사용하였다. 이 지표는 370 nm 여기파장에서 측정한 방출 스펙트럼 비율(F_{450}/F_{500})을 비교하여 내부생성 유기물질과 외부생성유기물질로 구분할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 휴믹지표로서 일반적으로 잘 알려진 Kalbitz, Zsolnay, Milori 지표를 사용하였다(Kalbitz et al., 1999; Milori et al., 2002; Zsolnay et al., 1999). Kalbitz지표는 $\triangle\lambda = 18$ nm에서의 synchronous 형광스펙트럼 중 파장 400 nm와 370 nm 형광세기의 비율을 나타내는 지표이고, Zsolnay지표는 여기파장 254 nm 스펙트럼 중 파장 300~480 nm형광세기 중 1/4부분과 4/4부분의 비율을 나타낸다. 또한 Milori지표는 여기파장 465 nm에서의 스펙트럼 중 485~550 nm 사이 형광세기 합으로 나타낸다. 세 가지 휴믹지표 모두 그 값이 높을수록 유기물의 휴믹화 정도가 높은 것으로 간주할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 난분해성물질 분포

각 시료에 대하여 유기물 기원에 따른 난분해성 물질 분포를 비교하였다(Fig. 1). 계곡, 퇴적물, 논토양, 밭토양, 방류수기원 시료는 80%이상의 높은 분포를 보였으며 반대로 축산, 갈대, 잡초, 조류, 부착조류 기원 시료에서는 20%이하의 낮은 분포를 나타냈다. 이것은 기원마다 포함하고 있는 난분해성물질 분포가 다르며 특히 퇴적물, 논토양, 밭토양, 방류수에서는 분해가 어려운 난분해성 유기물을 상당히 포함하고 있다는 것을 보여준다. Kalbitz 등(2003)에 의하면 토양에서 17~32%의 생분해율을 보인 반면 휴믹화가 덜 진행된 물질(짚, 낙엽 등)에서는 61~93%의 범위를 나타내었는데 이것은 토양 기원의 유기물 내 난분해성 물질이 식물성 기원의 유기물에 비해 높은 결과를 보인 본 연구결과와 잘 일치한다. 계곡의 경우 난분해성 물질 분포가 100%를 초과하였는데(배양 전후 DOC 농도가 각각 0.99 mg/L와 1.28 mg/L) 이것은 낮은 DOC 농도로 인한 오차에 일부 기인한 것으로 사료된다. 일부 오차에도 불구하고 수계 내 외부생성 유기물의 배경농도가 될 수 있는 계곡에서 높은 난분해성 물질 분포가 나타났다는 결과는 최근 수계 내 난

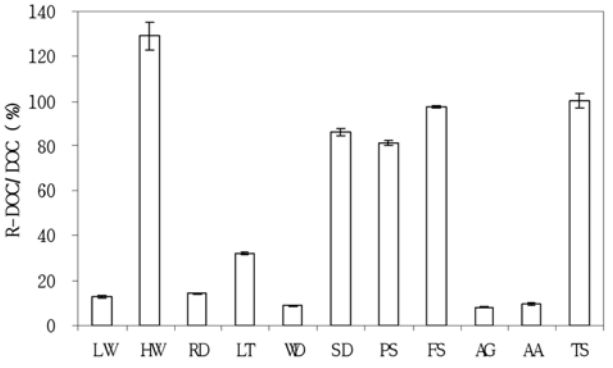

Fig. 1. The percent distribution of refractory organic matter for dissolved organic matters from diverse sources. (LW: Livestock waste, HW: Head water, RD: Reed, LT: Leaf litter, WD: Weeds, SD: Sediment, PS: Paddy soils, FS: Field soils, AG: Algae, AA: Ached Algae, TS: Treated sewage).

분해성 물질 증가 추세를 비추어 볼 때 주목할 만하다(국립환경과학원, 2005; 김재구 등, 2007). 방류수에서도 높은 난분해성 물질 분포를 보였는데 이것은 대부분 환경기초시설 내 처리공정이 생물학적 공정에 기반을 두고 있기 때문으로 사료된다. 하수 유입수가 생분해성 유기물을 상당히 함유하고 있더라도 공정 내에서 대부분 제거될 것으로 예상할 수 있다. Imai 등(2002)은 하수처리장 방류수에 대표적인 난분해성 물질인 휴믹물질 등 소수성 유기물이 풍부하며 이러한 방류수의 유입이 겨울철 호수 내 난분해성 물질 증가에 기여함을 지적한 바 있다.

3.2. SUVA 값 비교

비흡광도(이하: SUVA) 특징을 기원별로 비교하였다(Fig. 2). SUVA값의 범위는 조사한 기원별 유기물을 대상으로 0.28~3.2로 비교적 넓은 범위를 나타내었다. 계곡을 제외하고 SUVA값이 가장 높은 기원은 밭토양이었다. 난분해성 물질 분포와 SUVA 사이에는 유의한 상관성을 보였다($r = 0.69$, $p = 0.03$). 이 결과는 방향족 탄소구조가 많을수록 소수성에 가깝고 따라서 난분해성 물질의 분포가 높을 것이라 예상과 잘 일치한다.

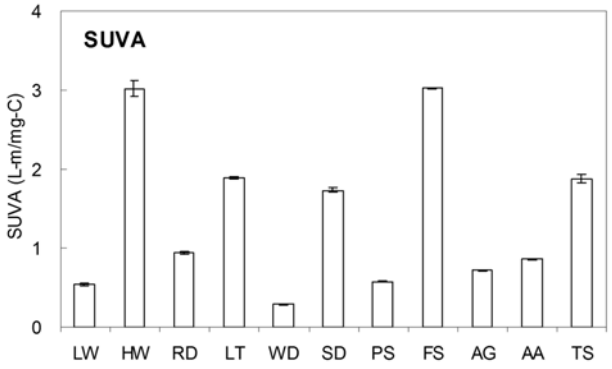

Fig. 2. Comparison of the SUVA values for organic matters from diverse sources.

3.3. Synchronous 형광 스펙트럼 비교

기원에 따른 각 시료의 synchronous 형광스펙트럼의 특징을 비교하였다(Fig. 3). 일반적으로 형광특징은 synchronous 형광스펙트럼에서 관찰되는 피크에 따라 구분할 수 있다. 파장 300 nm 이하에서 나타나는 피크를 단백질계(이하: PLF), 파장 350 nm 부근에서 나타나는 피크를 펄빅산계(이하: FLF), 파장 450 nm 부근에서의 피크를 육질성 휴믹산계(이하: THLF)과 관련된 형광특성으로 구분할 수 있다(허진 등, 2006). PLF의 경우, tryptophan과 tyrosine 과 같은 방향족 아미노산 및 단백질과 깊은 관련이 있으며 FLF는 수중 휴믹물질 중 가장 흔한 펄빅산의 존재와 관련이 있다(Baker, 2001; Hur and Kong, 2008). 또한 THLF는 토양 휴믹물질의 존재 시 그 세기가 커질 수 있다고 보고된 바 있다(Hur et al., 2007).

본 연구에서는 방류수(TS)와 계곡(HW)을 제외한 9가지 기원 유기물의 스펙트럼을 비교한 결과 그 특징별로 비점오염원 대상 및 내부생성 기원 유기물을 네 가지 형태의 기원으로 구분할 수 있었다. 즉 축산폐수, 조류 및 부착조류 유기물은 생물성 기원, 갈대, 낙엽, 잡초 등은 식물성 기원, 논 및 밭 토양은 토양기원 그리고 퇴적물 기원으로 정의하였다. 생물성 기원 유기물의 경우 PLF 특징이 공통적으로 아주 크게 나타났으며 다른 형광 피크는 상대적으로 무시할만한 수준으로 나타났다. 이는 조류기원 유기물에서 아미노산/단백질계 형광특징이 크게 나타났다는 이전

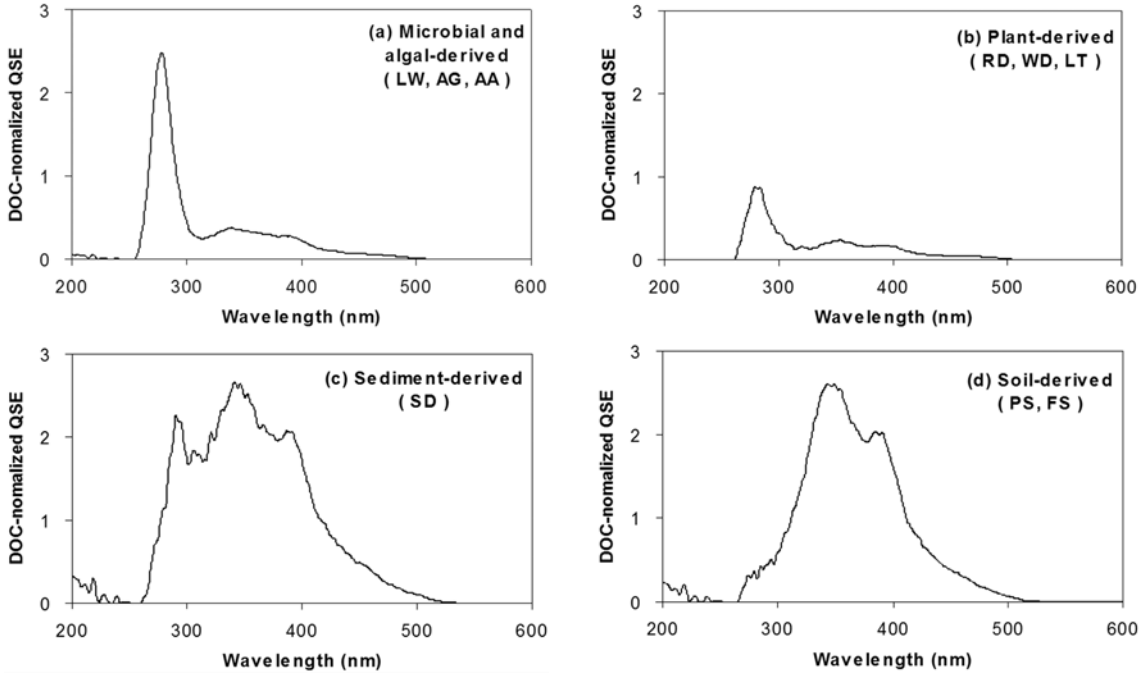

Fig. 3. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matters from diverse sources.

보고와 잘 일치한다(허진과 박민혜, 2007; Paranti et al., 2000). 또한 식물성 기원 유기물에서는 높은 PLF와 함께 일정 수준의 FLF 피크도 함께 관찰되었다. 이 결과는 낙엽 추출 유기물의 생분해에 따른 특성 변화를 보고한 최근 연구보고에서도 잘 드러난다(Hur et al., 2009). 토양 기원 유기물에서는 PLF 특징이 거의 관찰되지 않았고 대신 FLF 피크가 크게 나타났다. 한편 퇴적물 기원 형광스펙트럼에서는 비슷한 형광세기의 PLF와 FLF 특성이 관찰되었다. 이러한 결과는 호수 퇴적물이 내부생성 유기물과 외부생성 유기물의 영향을 동시에 받기 때문에 조류 등 내부생성 기원에서 나타나는 PLF 뿐 아니라 토양기원에서 나타나는 FLF 및 HLF가 동시에 관찰되는 것으로 판단된다. 본 연구 결과는 최근 농업용 저수지 퇴적물 내 휴믹물질의 형광특징과도 잘 일치한다(Hur and Kim, 2009). 식물성 기원과 퇴적물 기원 유기물의 형광스펙트럼을 비교할 때 식물성 기원에서는 PLF 피크가 FLF보다 더 크게 나타난 반면 퇴적물 기원에서는 오히려 FLF피크가 PLF보다 더 크게 나타났다.

3.4. 형광지표 및 휴믹지표 비교

McKnight 등(2001)은 남극, 호수, 하천 등 다양한 지점에서 얻어진 시료를 이용하여 370 nm 여기파장에서 측정한 방출 스펙트럼 비율(F_{450}/F_{500})을 내부생성 유기물질과 외부생성유기물질로 구분하여 형광지표(Fluorescence Index)를 제시하였다. 일반적으로 생물학적 기원을 가진 내부생성 용존 자연유기물질 성분이 많은 시료에서 450 nm과 500 nm에서 측정된 형광세기의 비율이 높은 값을 보이고 산림이나 토양 유기물질 등 외부생성 용존 자연유기물질 성분이 풍부한 시료일수록 그 형광세기 비율이 낮아진다. 다시 말해 높은 값의 형광지표는 조류 및 미생물 활동과 관련이 깊고 낮은 값을 보이는 유기물은 토양이나 식물 유기물 부패와 관련 있는 유기물질 즉 휴믹 물질이 많은 것으로 해석할 수 있다. 그러나 본 연구 결과 논토양, 밭토양, 퇴적물 기원의 형광지표 값이 각각 2.02, 1.87, 1.80으로 조류와 부착조류에 비해 오히려 높게 나타났다. 이러한 차이는 Mcknight의 연구에서는 어느 정도 분해가 진행된 수 환경에서의 관찰되는 형광지표를 사용한 반면 본 연구에서는 각 기원에서 직접 추출한 유기물을 사용했기 때문으로 사료된다. 동일한 시료를 28일 동안 암실배양 후 그 형광지표를 비교했을 때 조류 및 부착조류 기원에서는 각각 2.37, 1.99의 값을 논 및 밭 토양 기원 유기물에서는 각각 1.88, 1.95로 나타나 Mcknight 연구에서 예상되는 상대적인 경향성과 잘 일치하였다(Table 2).

휴믹화 정도를 나타내는 세 가지 휴믹지표(Kalbitz, Milori, Zsolnay) 값을 비교하였다(Table 2). Kalbitz 등(1999)은 농업활동이 활발한 지역의 휴믹화가 많이 진행된 토양일수록 여기파장 400 nm와 360 nm에서의 형광세기 비율이 높아짐을 관찰하였다. 이후 연구에서 Kalbitz 등(2000)은 다양한 육질성 기원의 유기물을 대상으로 그 휴믹지표가 높을수록 방향족 탄소구조가 많으며 단단한 고분자 탄소구조와 관련 있음을 보고한 바 있다. 최근 Fuentes 등(2006)은 다양한 유기물 기원을 대상으로 세 가지 휴믹지표를 비교한 결과 Milori 휴믹지표가 다른 지표에 비해 휴믹화 정도를 더 잘 반영한다고 보고하였다. 본 연구에서 Kalbitz, Milori, Zsolnay 휴믹지표는 조사된 유기물에 대해 각각 0.6~1.2, 3.4~46.6, 0.4~33.9의 범위를 보여주어 Kalbitz 휴믹지표보다는 Milori와 Zsolnay 휴믹지표의 각 기원별 차이가 상대적으로

Table 2. Fluorescence indices and humidification indices of dissolved organic matters from diverse sources

Source	F.I (Fluorescence Index)		Kalbitz	Milori	Zsolnay
	DOM	R-DOM			
LW	2.25	2.11	0.79	5.51	1.38
HW	1.90	1.73	0.61	40.6	33.9
RD	1.45	1.68	0.78	8.33	1.51
LT	1.39	1.30	1.16	4.06	1.32
WD	1.70	1.82	0.92	3.35	0.58
SD	1.80	1.66	1.11	29.9	3.66
PS	2.02	1.88	0.88	14.0	5.45
FS	1.87	1.95	0.87	46.5	9.52
AG	1.78	2.37	0.83	5.59	0.35
AA	1.82	1.99	0.87	8.05	1.22
TS	2.35	2.31	0.91	41.7	4.43

Table 1. Distributions of refractory organic matters and the spectroscopic characteristics of dissolved organic matters from diverse sources

Source	R-DOC/DOC (%)	SUVA	PLF/DOC	FLF/DOC	THLF/DOC	FLF/PLF
LW	12.5	0.54	3.17	0.63	0.08	0.20
HW	129	3.02	0.89	2.44	0.48	2.75
RD	14.1	0.95	0.70	0.37	0.05	0.53
LT	32.2	1.89	1.45	0.23	0.05	0.16
WD	8.73	0.28	0.63	0.12	0.02	0.20
SD	86.1	1.73	2.27	2.64	0.49	1.16
PS	81.5	0.57	0.64	1.14	0.19	1.79
FS	97.5	3.02	0.21	4.10	0.58	19.4
AG	7.90	0.71	3.17	0.24	0.06	0.08
AA	9.37	0.85	1.15	0.28	0.07	0.25
TS	100	1.87	1.90	5.20	0.62	2.74

더 크게 나타났다. Milori와 Zsolnay 휴믹지표의 경우 공통적으로 높은 값을 나타내는 기원은 계곡, 퇴적물, 토양, 방류수였다. 앞서 이러한 유기물 기원이 높은 난분해성 물질 분포를 보였던 점을 고려할 때 난분해성 물질 분포와 유기물의 휴믹화 정도와는 서로 상관성이 있는 것으로 판단된다. 실지로 조사한 모든 기원별 유기물의 난분해성물질 분포와 그 휴믹지표 사이의 상관성을 조사한 결과 높은 상관계수를 보였다(Milori와 Zsolnay 지표에 대해 각각 r = 0.91, 0.73 p = 0.0001, 0.01)

3.5. COD 산화율 비교

본 연구에서는 각 기원별 시료 내에서 COD 측정 시 화학적으로 산화되는 유기물이 모두 이산화탄소로 전환된다는 가정 하에 COD_{Mn}, COD_{Cr}의 산소농도(mg O_2/L)를 각각 탄소농도(mg C/L)로 전환하고 이를 DOC기준 산화율로 나타냈다(Fig. 4) 조사된 유기물의 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 산화율은 각각 36~94%와 65~125%의 범위로 시료의 기원에 따라 약 2~2.5배 이상의 차이를 보였다. 이러한 차이는 앞서 난분해성 물질 분포 및 분광 특성에서 드러났듯이 서로 다른 기원의 유기물이 가지는 성상 차이 때문으로 사료된다. 한편 조사된 기원별 유기물의 COD_{Mn}과 COD_{Cr}의 평균 산화율은 각각 49.9, 91.7으로 나타나 COD_{Cr}이 COD_{Mn} 산화율보다 약 1.8배 높았으며 COD_{Cr}의 산화율은 모든 기원 유기물에서 COD_{Mn}보다 높았다. 이것은 유기물의 기원에 상관없이 COD_{Cr}이 COD_{Mn}보다 더 많은 유기물 농도를 반영할 수 있음을 보여 준다. 그러나 COD 산화율에 대해 95% 신뢰구간을 비교했을 때 COD_{Mn}과 COD_{Cr}은 각각 21.6%와 23.0%로 서로 비슷한 산화율 범위를 보였다. 이 결과는 비록 COD_{Cr} 농도가 유기물 전체 농도를 더 잘 반영할 수는 있겠지만 수계 내에서 COD_{Cr}를 유기물 지표로 사용할 경우 COD_{Mn}이 가지고 있던 시료간의 산화율 차이를 극복하기 어려울 수 있다는 것을 암시한다. 최근 수계 내 유기물 항목을 COD_{Mn}에서 다른 지표로 전환하려는 논의가 진행 중임을 고려할 때 본 연구결과가 가지는 의의는 크다고 하겠다. 한편 본 연구결과와 비교할 만한 보고로서 이보미 등(2009)은 수계 시료와는 달리 하수의 경우 COD_{Cr} 농도만으로도 충분한 난분해성 유기물의 지표가 될 수 있음을 보고하였다.

한편 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 산화율의 상관관계는 초기 유기물의 경우 뚜렷한 상관관계를 보여 주지 못했다(Fig. 5(a)). 이것은 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 측정 시 산화되는 유기물 성상이 같지 않음을 의미한다. COD_{Cr}의 경우 COD_{Mn} 측정에서 산화되지 못하는 구조의 일부 유기물을 산화할 수 있으며 이러한 구조를 가진 유기물 성분이 유기물의 기원마다 그 분포가 다를 수 있을 것으로 판단된다. 이와는 대조적으로 28일 배양 후 난분해성 물질에 대해서는 동일한 시료인데도 불구하고 두 가지 산화율 사이에 좋은 상관관계를 보여주었다($r = 0.947$, $p < 0.001$); (Fig. 5(b)). 이것은 생분해가 진행되는 동안 유기물 내 비균질성이 감소하면서 기원과 무관하게 서로 비슷한 성상을 가지기 때문으로 판단된다. 따라서 초기 유기물 내 생분해성 물질 존재가 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 산화율 사이의 상관관계를 감소시키는 요인인 것으로 볼 수 있다. 이 결과는 낙엽추출 유기물을 14일동안 생분해 한 결과 유기물질의 비균질성을 대표하는 Polydispersity가 감소함을 보였다는 Hur 등(2009)의 연구와 일치한다.

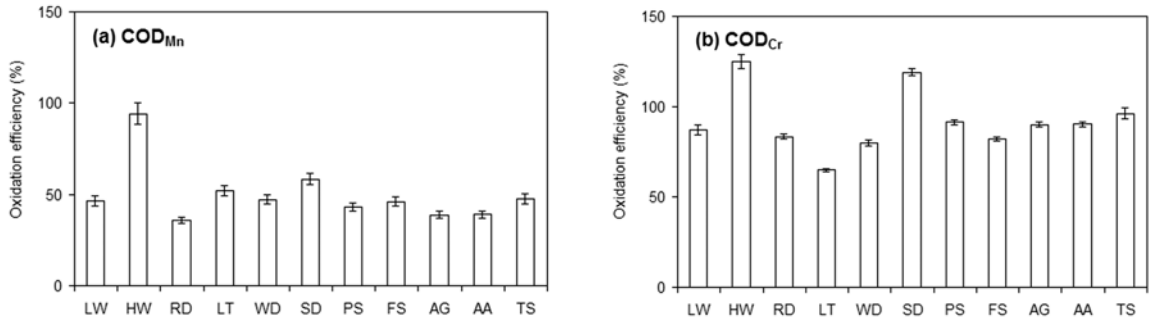

Fig. 4. Comparison of (a) COD_{Mn} and (b) COD_{Cr} oxidation efficiencies for DOM investigated.

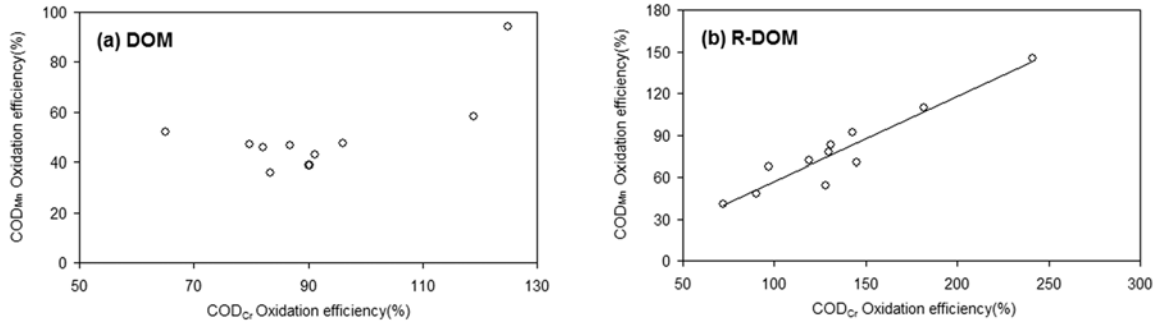

Fig. 5. Correlations of the oxidation efficiency between COD_{Mn} and COD_{Cr} for DOM (a) and R-DOM (b) investigated.

Table 3. Correlations between the characteristics of dissolved organic matters and the COD oxidation efficiencies.

	R-DOC/DOC (%)	SUVA	PLF/DOC	FLF/DOC	THLF/DOC
COD_{Mn}-C	0.48	0.41	0.17	0.36	0.46
/DOC	(0.160)[a]	(0.243)	(0.641)	(0.300)	(0.183)
COD_{Cr}-C	0.43	0.01	0.34	0.40	0.51
/DOC	(0.218)	(0.980)	(0.342)	(0.255)	(0.133)

[a] p value

3.6. 유기물 특성과 COD 산화율과의 상관관계

유기물 성상이 COD 산화율에 미치는 영향을 조사하기 위해 난분해성 물질 분포, 분광특성 및 휴믹지표와 두 가지 COD 산화율 사이의 상관관계를 조사하였다(Table 3). 난분해성 물질 분포와 COD 산화율 사이에는 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 각각 상관계수가 0.48($p = 0.160$)과 0.43($p = 0.218$)으로 예상과는 달리 낮은 상관성을 나타냈다. 수계 내 유기물 특성 분석으로 흔하게 사용되는 비흡광도(SUVA)값 역시 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 산화율에 대해 각각($r = 0.41$, 0.01, $p = 0.243$, 0.980)으로 낮은 상관성을 보였다.

이 결과는 비록 방향족 유기물이 대표적인 소수성 구조이며 산화 시 많은 양의 산소가 요구되지만 방향족 외의 다양한 소수성 탄소구조에 의해 COD 산화율이 결정될 수 있음을 암시한다. Synchronous 형광 특성과 COD 산화율 사이에서도 상관성이 관찰되지 않았다.

휴믹지표 중에는 Kalbitz 지표가 COD_{Mn} 산화율과 비교적 높은 상관관계를 보였다($r = 0.81$, $p = 0.004$). 그러나 대부분의 휴믹지표와는 유의한 상관성이 관찰되지 않았다. 자연유기물질이 비균질적인 유기물 복합체이며 다양한 분자구조를 가지고 있기 때문에 일부의 구조만을 반영하는 간단한 지표만으로는 COD 산화율을 평가하기 어려운 것으로 판단된다.

Table 4. Correlations between the fluorescence characteristics of dissolved organic matters and the COD oxidation efficiencies

	Fluorescence Index	Kalbitz	Milori	Zsolnay
COD_{Mn}-C	0.09	0.81	0.34	0.21
/DOC	(0.814)	(0.004)	(0.331)	(0.569)
COD_{Cr}-C	0.42	0.05	0.41	0.17
/DOC	(0.227)	(0.886)	(0.235)	(0.641)

[a] p value

4. 결 론

다양한 기원별 용존 유기물 내 난분해성 물질 분포는 8~100%의 넓은 범위를 보였다. 계곡, 퇴적물, 논토양, 밭토양, 방류수기원 시료는 80%의 높은 난분해성분포를 보였으며 생물학적 기원을 가지는 축산, 갈대, 잡초, 조류, 부착조류 기원 시료에서는 20%의 낮은 분포를 나타냈다. 난분해성 물질 분포는 SUVA, Milori, Zsolnay지표와 유의한 상관성을 보였다($r = 0.69$, 0.91, 0.73 $p = 0.03$, 0.0001, 0.01). 방류수와 계곡을 제외한 9가지 기원 유기물의 스펙트럼을 비교한 결과, 그 특징별로 유기물을 네 가지 형태(생물성, 식물성, 토양, 퇴적물)의 기원으로 구분할 수 있었다.

생물성 기원 유기물의 경우 PLF 특징이 아주 크게 나타났으며 식물성 기원 유기물에서는 높은 PLF과 관찰될 수준의 FLF 피크가 나타났다. 토양 기원 유기물에서는 PLF 특징이 거의 관찰되지 않은 반면, FLF 피크가 크게 관찰되었으며 퇴적물 기원 형광스펙트럼에서는 비슷한 형광세기의 PLF와 FLF 특성이 관찰되었다. 한편 유기물에 대한 COD 산화율을 검토한 결과 COD_{Mn}과 COD_{Cr} 산화율은 각각 36~ 94%와 65~125%으로 각 기원마다 다양한 범위를 보였다. COD는 기원에 상관없이 COD_{Cr}이 COD_{Mn}보다 더 많은 유기물 농도를 반영함을 보였다. 그러나 산화율에 대해 95% 신뢰구간을 비교했을 때는 서로 유사한 범위를 보였다. COD 산화율은 난분해성 물질 분포, SUVA, synchronous 형광 특성과 유의한 상관성을 거의 보이지 않았다. 대부분의 휴믹지표와 산화율 사이에는 상관성이 거의 관찰되지 않았다.

사 사

본 연구는 2008년 한강수계 환경기초 조사사업「한강수계 난분해성물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구」의 일부로 수행되었습니다.

참고문헌

국립환경과학원(2005). 한강수계 오염총량관리 대상물질 연구사업. *한강수계관리*.

김범철, 정성민, 장창원, 김재구(2007). 호수와 하천에서 유기물 오염도의 지표로서 BOD,COD와 TOC의 비교 및 분해율 산정. *대한환경공학회지*, Special Feature, pp. 640-643.

김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김범철(2007). 한강수계주요하천과 호수내 TOC와 DOC분포 및 BOD와 COD의 산화율 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(1), pp. 72-80.

박선구, 류재근(1998). 각종 수질시료의 COD 비교평가에 관한 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **14**(2), pp. 197-208.

이보미, 박민혜, 이태환, 허진(2009). 분광특성을 이용한 하·폐수시료 내 난분해성 유기물 농도 및 분포 예측. *수질보전 한국물환경학회지*, **25**(4), pp. 560-567.

환경부(2006). *물환경관리 기본계획*.

허진, 박민혜(2007). 생성 기원에 따른 용존 자연유기물질 분자량별 형광특성 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(4), pp. 482-489.

허진, 신재기, 박성원(2006). 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석. *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948.

Baker, A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, **35**, pp. 948-953.

Chen, Z., Hu, C., Conmy, R. N., Muller-Karger, F., and Swarzenski, P. (2007). Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, *Florida. Marine Chemistry*, **104**, pp. 98-109.

Chin, Y. P., Aiken, G. R., and Danielsen, K. M. (1997). Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science & Technology*, **31**(6), pp. 1630-1635.

Choi, K. S., Kim, B. C., Kim, H. B., and Sa, S. H. (2000). Relationships between organic carbon and CODMn in a deep reservoir, lake soyang, Korea. *Korean Journal of Limnology*, **33**(4), pp. 328-335.

Fuentes, M., Comwalez-Gaitano, G., and Garcia-Mina, J. M. (2006). The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry*, **37**, pp. 1949-1959.

Hur, J., Jung, N. C., and Shin, J. K. (2007). Spectroscopic distribution of dissolved organic matter in a dam reservoir affected by turbid storm runoff. *Environmental Monitoring And Assessment*, **133**, pp. 53-67.

Hur, J. and Kim., G. H. (2009). Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors. *Chemosphere*, **75**, pp. 483-490.

Hur, J. and Kong, D. S. (2008). Use of synchronous fluorescence spectra to estimate biochemical oxygen demand (BOD) of urban rivers affected by treated sewage. *Environmental Technology*, **29**(4), pp. 435-444.

Hur, J., Park., M. H., and Schlautman, M. A. (2009). Microbial transformation of dissolved leaf litter organic matter (OM) and its effects on selected OM operational descriptors. *Environmental Science & Technology*, **43**, pp. 2315-2321.

Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y. H., and Choi, K. S. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, **36**, pp. 859-870.

Kalbitz, K., Geyer, S., and Geyer, W. (2000). A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances, *Chemosphere*, **40**, pp. 1305-1312.

Kalbitz, K., Geyer, S., and Geyer, W. (1999). Humification indices of water-soluble fulvic acids derived from synchronous fluorescence spectra - effects of spectrometer type and concentration. *Biogeochemistry*, **47**, pp. 219-238.

Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., and Matzner, E. (2003). Biodegration of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, **113**, pp. 273-291.

Mcknight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., and Andersen, D. T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, **46**, pp. 38-48.

Milori, D., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., and Vagnato, V. (2002). Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, **167**(11), pp. 739-749.

Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L., and Lamotte, M. (2000). Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, **31**, pp. 1765-1781.

Saroj, D. P., Kumar, A., Bose, P., Tare, V., and Dhopavkar, Y. (2005). Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. *Water Research*, **39**, pp. 1921-1933.

Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., and Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluent. *Water Research*, **22**, pp. 3521-3531.

Thurman, E. M. (1985). *Organic geochemistry of natural waters*, Nordrecht, The Netherlands.

Westerhoff, P., Chen, W., and Esparza, M. (2001). Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. *Environmetal Quality*, **30**(6), pp. 2037-2046.

Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., and Saccomandi, F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphre*, **38**(1), pp. 45-50.