

# 형광 3D-EEMs를 이용한 시화호유역 하천 및 공단폐수의 유기물 특성 분석

## Characterization of Dissolved Organic Matter in Stream and Industrial Waste Waters of Lake Sihwa Watershed by Fluorescence 3D-EEMs Analysis

이미경<sup>†</sup> · 최광순 · 김세원 · 김동섭  
 Mikyung Lee<sup>†</sup> · Kwangsoon Choi · Seawon Kim · Dongsup Kim

한국수자원공사 수자원연구원  
 Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation

(2009년 7월 6일 접수, 2009년 8월 21일 채택)

**ABSTRACT** : This study is conducted to examine spatial variations of Dissolved Organic Matter (DOM) in stream and waste waters of the different watershed areas (agricultural, residential, and industrial complex area) by using fluorescence 3D-EEMs (3 Dimensional Excitation Emission Matrix Spectroscopy). Furthermore, the research investigates the changes of DOM characterization by synchronous and 3D-EEMs during a rainfall event. The characterizations of DOM obtained by 3D-EEMs show two noticeable peaks at humic and protein-like regions. Humic-like substances (HLS) are found in rural and urban areas, and humic and protein-like substances (PLS) are shown in industrial area. According to the fluorescence peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratios, it is observed that high amount of HLS was discharged from Banweol Industrial Complex (3TG). Additionally, linear relationships (Regression rate, r<sup>2</sup>=0.65, r<sup>2</sup>=0.66) have been shown between PLS (peak T<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>) and biochemical oxygen demand (BOD), which indicates the impact of sewage. For the rainfall event (30 mm), no remarkable difference of DOM was found at rural area except increment of fluorescence intensity comparing dry period. In contrast, HLS at urban area is highly discharged within 30 minutes from the beginning of rainfall. Also, there are high influences of HLS and PLS within 20 minutes at industrial complex (4TG). Fluorescence 3D-EEMs has not only verifies a watershed of DOM origination but also monitors diffuse and point source impacts.

**Key words** : DOM, Fluorescence, 3D-EEMs, Humic-like substances, Protein-like substances

**요약** : 본 연구에서는 유역특성이 뚜렷이 구분되는 시화호 유역(농촌, 도심지역, 공단지역)의 하천수 및 공단폐수를 대상으로 형광 3D-EEMs (3-Dimensional Excitation Emission Matrix Spectroscopy)를 이용하여 DOM (Dissolved Organic Matter)의 공간적 분포 특성을 파악하였다. 또한, 강우시 synchronous와 3D-EEMs를 이용하여 시간에 따른 DOM의 변화 특성을 보았다. 3D-EEMs로부터 나타난 주요 DOM 물질은 휴믹계물질(Humic Like Substances, HLS)과 단백질계물질(Protein Like Substances, PLS)로 농촌 및 도심유역에서는 HLS가 주로 분포하였으며, 공단유역에서는 HLS 뿐만 아니라, PLS도 높게 나타났다. 각 지점별 DOM의 형광 peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio로부터 반월공단(3TG)에서 난분해성 휴믹계 물질이 매우 높은 것으로 나타났다. 또한, 조사지점의 PLS 물질(peak T<sub>1</sub>, peak B<sub>1</sub>)과 BOD 농도가 직선의 상관성(r<sup>2</sup>=0.65, r<sup>2</sup>=0.66)을 보여, 이러한 원인은 하수 유입 등에 의한 영향으로 보인다. 강우시(Rainfall, 30 mm) 시간에 따른 DOM의 모니터링 결과, 농촌유역에서는 HLS와 PLS가 비강우시와 비교하여 형광세기만 높아졌을 뿐, 구성 물질의 변화 특성은 보이지 않았다. 한편, 도심유역에서는 HLS의 강우 초기 30분 내에 유출이 높은 것으로 나타났으며, 공단유역(4TG)에서도 강우 초기 20분 내에 HLS와 PLS의 유출이 매우 높게 나타났다. 본 연구로부터 형광 3D-EEMs는 유역의 DOM 기원을 밝히고, 비점오염원 및 하·폐수를 모니터링 하는데 있어 유용한 tool로 적용될 수 있음을 제시한다.

**주제어** : DOM, 형광, 3D-EEMs, 휴믹계물질, 단백질계물질

### 1. 서론

자연유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)은 수생태 환경(aquatic ecosystem)에서 중속영양미생물(Heterotrophic microorganism)에 중요한 에너지원이다.<sup>1)</sup> 이러한 수 중의 DOM은 유역으로부터 다양한 경로를 통해 하천 및 호수

로 유입된다. 일반적으로 하천에서는 육상기원유기물(allochthonous)이 우세하고, 반면 호수에서는 광합성을 통한 일차생산에 의한 내부생성(autochthonous)에 의한 기여도가 높은 것으로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 또한, DOM은 유역 특성, 계절적 영향, 수체의 영양상태 등을 잘 반영하며, 이에 따라 구성 물질이 다르게 나타난다. 부영양화 수역에서는 수체내부에서 일차

<sup>†</sup> Corresponding author : E-mail : mkleee72@empal.com Tel : 031-400-1464 Fax : 031-400-1465

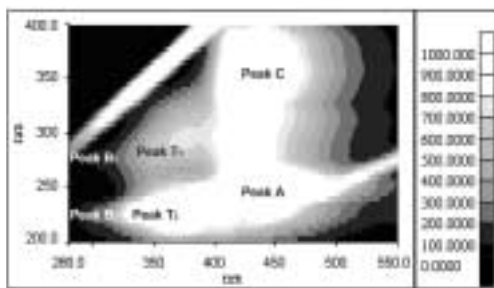
**Table 1.** Naming formats of common aquatic fluorophores

Fluorophore			Fluorophore type	Ex/Em wavelength(nm) at max Fluorescence intensity
(Coble, <sup>8)</sup> )	(Parlanti <sup>4)</sup> )	(Marhaba a, <sup>10)</sup> )		
A	$\alpha'$	Hydrophobic acid fraction(HPOA)	Humic-like	237-260/400-500
C	$\alpha$		Humic-like	300-370/400-500
M	$\beta$		Marin Humic-like	312/380-420
B	$\gamma$	Hydrophobic neutral fraction(HPOA)	Protein-like(Tyrosine-like)	225-237/309-321and 275/310
T	$\delta$	Hydrophobic base fraction(HPOB)	Protein-like(Tryptophan-like)	225-237/340-381and 275/340
		Hydrophobic acid fraction(HPIA)		
		Hydrophobic neutral fraction(HPIN)		

생산을 통하여 자체적으로 생산되는 DOM은 생분해성 비율이 높아 분해가 빠르게 일어난다. 반면 강우시 유역으로부터 대량의 DOM이 유입되는 경우 난분해성 DOM의 비율이 높아 분해가 느리게 일어난다고 보고된 바 있다.<sup>4)</sup> 따라서 수체의 DOM 특성은 유기물의 기원을 이해 할 수 있는 좋은 지표가 될 수 있다. 그러나 현재까지 알려진 DOM의 화학 조성은 25%에 불과하며, 이러한 DOM의 특성을 파악하기 위해 DOM을 정량화하는 방법으로 UV 분광광도계를 통한 흡착도 측정, TOC 분석, 크로마토그램을 이용한 분자량 측정, 레진을 이용한 친수성 및 소수성 성분 분리, NMR과 FT-IR 등을 이용한 탄소구조 분석, 원소분석 등이 이용되어 왔다.<sup>5)</sup> 그러나 이들 방법은 복잡한 전처리 과정 및 측정시간이 길기 때문에 이러한 한계를 극복하기 위해 지난 50년간 형광(fluorescence) 분석을 이용한 유기물의 특성 규명 및 기원 파악을 위해 심도있는 연구와 분석이 이루어지고 있다.<sup>6)</sup> 이중 DOM의 형광 측정은 고도의 첨단기술(state-of the art technique)로 언급될 만큼 선명한 3D-EEMs (3 Dimensional Excitation and Emission Matrix Spectroscopy, Varian Cary Eclipse)를 이용하여 DOM 특성 물질을 매우 빠른 시간(1 min)내에 일정한 파장 영역에서 선명하게 그 강도(Intensity)를 시각적으로 구분하고 있다.<sup>5,7)</sup> 기존 연구자들에 의해 제시된 수중의 일반적인 fluorophores는 Table 1과 같다.<sup>8~10)</sup> DOM은 친수성물질(hydrophilic matter)와 소수성물질(hydrophobic matter)로 분리된다

(Table 1). 소수성물질인 휴믹계물질(Humic Like Substance, HLS)은 pH 수용액상의 용해도(solubility)에 따라 humic acid, fulvic acid, humin으로 분리할 수 있다. 단백질계물질(Protein Like Substance, PLS)에는 크게 Tryptophan-like (peak T), Tyrosine-like (peak B) 등이 존재한다(Table 1). 기존 연구에서 제시한 HLS와 PLS의 형광 출현 파장은 HLS 중 peak A의 경우, Ex/Em 237~260/ 400~500 nm의 범위에서 주로 나타나며, peak C의 경우, Ex/Em 300~370/400~500 nm의 범위에서 보여지는 것으로 제시되었다(Fig. 1). PLS인 peak T<sub>1</sub>, peak T<sub>2</sub>는 Ex/Em 275/310 nm와 225~237/340~381 nm의 영역에서 각각 존재하는 것으로 보고되었다(Fig. 1). peak B 중 peak B<sub>1</sub>, peak B<sub>2</sub>는 Ex/Em 275/310 nm, 225-237/309-321 nm 각각 볼 수 있다(Fig. 1). 본 연구에서는 이들 명명 중 일반적으로 사용되고 있는 Coble에 의해 제시된 DOM 분포 명명법을 따랐다.<sup>8)</sup> 최근 DOM의 HLS와 PLS의 주요 연구 동향은 수중의 이온성 물질(DOC, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, COD, NH<sub>4</sub>)과의 상관성 및 수질화학 변화에 의해 organo-metal complexes, quenching 등 DOM의 형광 특성 변화에 대해 활발한 연구가 이루어지고 있다.<sup>11~14)</sup> 담수(fresh-water)내 DOM은 주로 수중 유기물 분해와 산림 및 수변완충지대(riparian zone)로부터 humic (peak C and A) 물질이 높은 것으로 제시되었으며, 도심유역 및 토양으로부터는 peak T, peak B 등이 높아지는 것으로 보고되었다.<sup>15~17)</sup> 또한 하수처리 방류수 및 CSOs 등에 의해 Peak T가 높아지며, 여름철에 이러한 peak는 더 높아지는 것으로 제시되었다.<sup>15~17)</sup> 특히 하수처리장에서 처리과정시 DOM의 특성 변화 및 형광을 이용한 독성산업폐수를 실시간으로 모니터링하기 위한 방안이 연구되고 있다.<sup>17,18)</sup>

따라서 본 연구에서는 유역특성이 뚜렷이 구분되는 시화호 유역(농촌지역, 도심지역, 공단지역)의 하천수 및 공단배출수를 대상으로<sup>1)</sup> DOM의 공간적 분포 특성을 파악하고,<sup>2)</sup> 강우시 유역별 시간에 따른 DOM의 특성 변화를 형광 3D-EEMs와 synchronous 분석법을 이용하여 밝히고자 하였다.



**Fig. 1.** Fluorescence EEMs showing common EEM features and the position of peaks A, C, B and T as named by Coble.<sup>8)</sup>



Fig. 2. Location and sampling points for the Lake Sihwa watershed.

## 2. 실험방법

### 2.1. 조사구역 및 조사시기

시화호의 수질은 1996년 1단계 시화호종합관리계획에 의한 수질개선대책사업 이후 수질이 꾸준히 개선되어 평균 COD 농도 4 mg/L(2008년 기준) 이하를 유지하고 있다.<sup>19)</sup> 그러나 시화호 상류 일부 구역에서는 일시적인 붉은 적조(red tide) 발생 및 강우로 인한 유역오염물질 유입 등으로 인해 기수역의 부영양화 문제가 발생되었다.<sup>20)</sup> 따라서 조사구역의 유기물의 특성을 파악하고, 그 기원을 추적하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는 시화호로 유입되는 농촌 및 도심구역의 대표하천과 공단구역의 간선수로 및 공단토구를 포함하여 총 12개 지점을 조사하였다(Fig. 2). 농촌구역의 대표 지점으로는 농가가 대부분인 반월천(BW), 동화천(DH), 남전천(NJ)과 이들 세 지천의 합류지점인 장전보(JJB), 그리고, 시화호 남측 농촌구역의 대표지점으로 문산천(MS) 총 5개 지점의 수질을 조사하였다. 도심구역의 대표 지점으로는 주거지를 관통하는 화정천(HJ), 안산천(AS)을 선정하였으며, 공단구역은 시화공단의 1간선수로(1GS), 4간선수로(4GS)와 신길천(SG), 반월공단의 공단토구 중 3토구(3TG), 4토구(4TG)를 대상으로 시료를 채취하였다. 공단구역의 경우, 4GS를 제외하고, 1GS, 3TG, 4TG는 평상시에는 하수처리장으로 차집되며, 강우시 대부분 월류(overflow)되어 시화호로 유입되고 있다. 조사 시기는 2009년 3월 27일부터 5월 27일까지 총 6회에 걸쳐 조사를 하였으며, 강우시 시간에 따른 DOM의 변화특성을 보기 위해 농촌구역의 대표지점 JJB, 도심구역의 대표지점 HJ, 공단구역의 대표지점 1GS 및 4TG를 2009년 6월 10일(Rainfall: 30 mm) 무강우(ADD, Antecedent dry days) 14일 이후 시간별 조사를 실시하였다. 조사대상구역은 강우시 지역적 강우강도의 차가 매우 크기 때문에 이러한 특성을 고려하여, 각 구역의 대표 지점에 강우량계가 부착된 자동채수기(autosampler)를 설치하여, JJB (Rainfall, 34 mm), HJ

(rainfall, 30 mm), SG (25 mm), 1GS (30 mm), 4TG (26 mm)를 중심으로 synchronous 측정을 통한 물질의 특성을 구분하고, 3D-EEMs를 이용하여 DOM의 변화 특성을 보았다.

### 2.2. 실험방법

형광 분석은 시료 5 mL를 석영(quartz) cell에 넣고, LS55 (Perkin Elmer, USA)를 이용하여, 3D-EEM을 분석하였다. 시료의 전처리에는 GF/F filter로 여과하여 입자성 물질을 제거하고, 시료 채취 후 24시간 내에 분석하였다. 기기 검증(validation)을 위해 sealed water를 이용하여 Raman peak 값이 392~402 nm 범위로 Raman peak intensity는 40.7로 높은 감도를 유지하도록 하였으며, Rayleigh scatter wavelength 1, 2는 349.5 nm, 550.0 nm에서 출현하였다. 특히, 3차원 형광 스펙트럼 측정을 위한 scan range parameter로는 Emission을 280~550 nm, excitation 200 nm로 두었으며, slit은 10 nm로 Ex/Em을 각각 유지하였다. 특히 시료의 강도(Intensity)가 1,000 a.u.를 초과할 경우에는 attenuator(1% or 2.2%)를 이용하여 분석하였다. 강우시 시간에 따른 DOM의 변화 특성은 synchronous 분석을 통해 주요 DOM 특성을 파악하고, 3D EEMs 통해 변화 특성을 확인하였다. Synchronous의 측정은 Ex./Em.  $\delta\lambda$ 를 30 nm로 고정하여 파장 200~600 nm의 범위에서 측정하였다. 암모니아(NH<sub>3</sub>)의 분석은 자동분석기(SKALAR, SAN<sup>++</sup> Analyzer5000), DOC 분석은 TOC 분석기(Teledyne Tekmar, Apollo 9000), BOD(Biochemical Oxygen Demand) 실험은 수질오염공정시험법에 준하여 각각을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 형광 3D-EEMs를 통한 DOM의 공간 분포 특성

형광 3D-EEMs를 통해 나타난 시화호 유역 하천수 DOM의 주요 특성은 휴믹계물질(HLS)과 단백질계물질(PLS)로 크게 구분되었다(Table 2). HLS에 속하는 Peak C 및 Peak A 물질의 주요 출현 파장 범위는 각각 Ex,80~360/Em,401~439 nm, Ex,240~244/Em,397~448 nm의 영역에서 물질의 특성을 보였다(Table 2, Fig. 3). 그리고 PLS 계열에 속하는 Tryptophan의 주요 출현 범위는 Peak T<sub>2</sub> Ex,244~228/Em,313~355 nm, Peak T<sub>1</sub>은 Ex,272~296/Em,314~376 nm에서 각각 나타났다. Tyrosine에 속하는 Peak B는 Peak B<sub>2</sub>는 Ex,228/Em,310 nm, Peak B<sub>1</sub>은 Ex,275/Em,310 nm)의 영역에서 값을 보였다(Table 2, Fig. 3). 즉 이러한 파장

**Table 2.** Excitation/emission ranges, and average intensities of DOM characterization

Area	Peak C			Peak A			Peak T <sub>2</sub>			Peak T <sub>1</sub>			Peak B <sub>2</sub>			Peak B <sub>1</sub>			
	Ex	Em	Int.	Ex	Em	Int.	Ex	Em	Int.	Ex	Em	Int.	Ex	Em	Int.	Ex	Em	Int.	
	nm		a.u.	nm		a.u.	nm		a.u.	nm		a.u.	nm		a.u.	nm		a.u.	
RA	BW	328-336	411-432	141	240	406-436	248	224-228	345-350	121	276-280	350-364	66	228	310	45	275	310	37
	DH	328-336	409-438	153	240-244	410-437	269	224-228	345-350	136	280-296	350-354	80	228	310	67	275	310	50
	NJ	316-339	407-432	135	240-244	407-435	236	224-228	345-350	100	272-280	354-376	67	228	310	39	275	310	34
	JJB	312-340	410-435	140	224	411-437	257	224-231	345-350	124	276-280	314-350	63	228	310	44	275	310	34
	MS	292-336	406-439	188	224-240	406-434	335	224-228	350	180	280-296	350-364	82	228	310	55	275	310	35
UA	HJ	312-340	410-436	118	224-240	405-429	241	224-228	345-350	164	272-280	350-354	77	228	310	67	275	310	47
	AS	312-336	410-434	101	240-244	406-430	214	228-232	346-350	139	276-280	354-376	67	228	310	41	275	310	37
IA	SG	292-336	407-437	154	240-244	401-439	329	228-232	349-355	264	280-296	314-350	117	228	310	83	275	310	67
	1GS	304-336	410-433	265	224-244	409-441	645	228	339-353	1037	272-280	350-364	222	228	310	133	275	310	98
	4GS	296-320	401-418	131	240	397-424	307	228-232	345-353	300	276-280	350-354	140	228	310	89	275	310	62
IA	3TG	280-360	401-439	1301	248-272	414-448	1192	224-236	348-354	800	280-296	354-376	435	228	310	402	275	310	290
	4TG	300-320	409-430	151	240	403-432	247	224-232	313-344	605	272-280	314-350	253	228	310	392	275	310	264

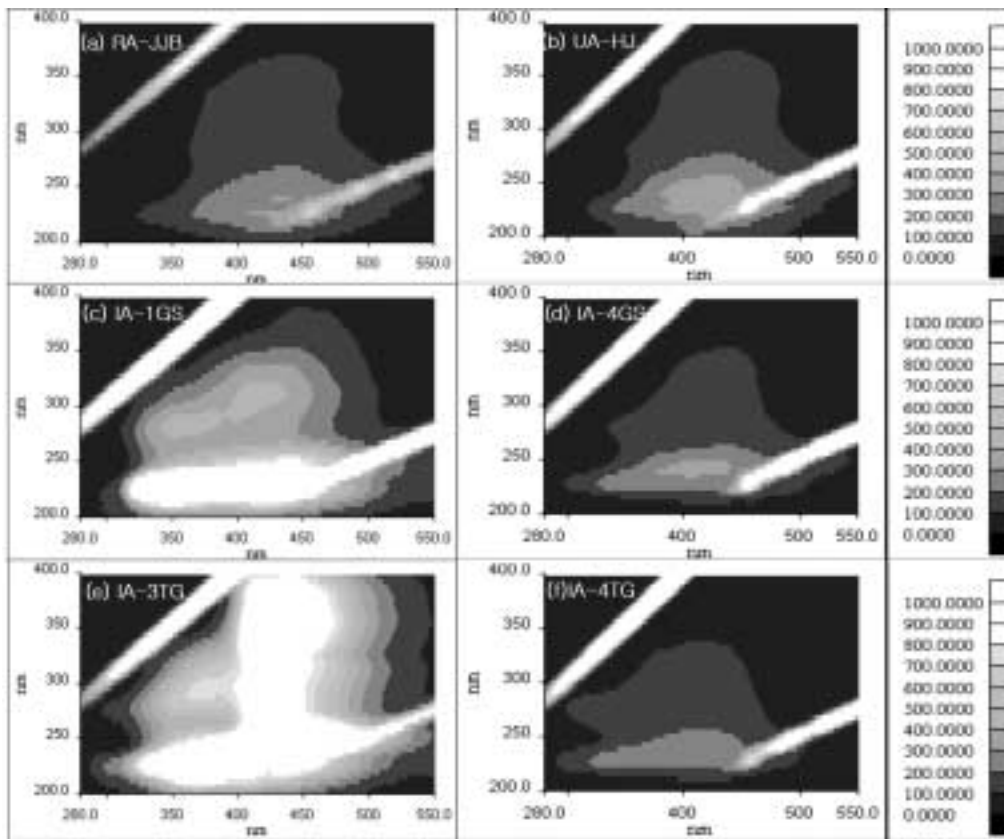
Note: RA, UA, and IA represent. rural area, urban area, industrial area

범위는 Coble이 제시한 영역과 유사한 범위에서 나타났다.<sup>8)</sup>

각 유역별 공간 분포 특성을 보면, 농작물 경작지가 대부분인 농촌유역 하천(BW, DH, NJ, JJB, MS)에서는 주로 HLS가 존재하였으며, 이때의 Peak C, Peak A의 평균 형광세기(Intensity)는 각각 140~188 a.u., 236~335 nm로 나타났다(Table 2). PLS인 Peak T<sub>1</sub>과 Peak B<sub>1</sub>은 각각 66~82 a.u.,

37~50 a.u.의 범위로 낮게 나타나 단백질계 물질의 유입은 매우 적은 것으로 나타났다(Table 2, Fig. 3a, Fig. 4). 이들 농촌유역 중 3개의 하천(BW, DH, NJ)이 합류되는 JJB의 3D-EEMs 특성을 보면, HLS(Peak C, Peak A)가 주로 존재하고, PLS 중 peak T<sub>2</sub>가 약간 나타나는 것을 알 수 있다(Fig. 3a).

주거지역이 대부분인 도심유역 하천(HJ, AS)은 농촌유역과



**Fig. 3.** Fluorescence 3D-EEMs for the JJB in rural area(a), HJ in urban area(b), 1GS(c) and 4GS(d) in Sihwa Industrial Complex, and 3TG(e) and 4TG(f) in Banweol Industrial Complex.

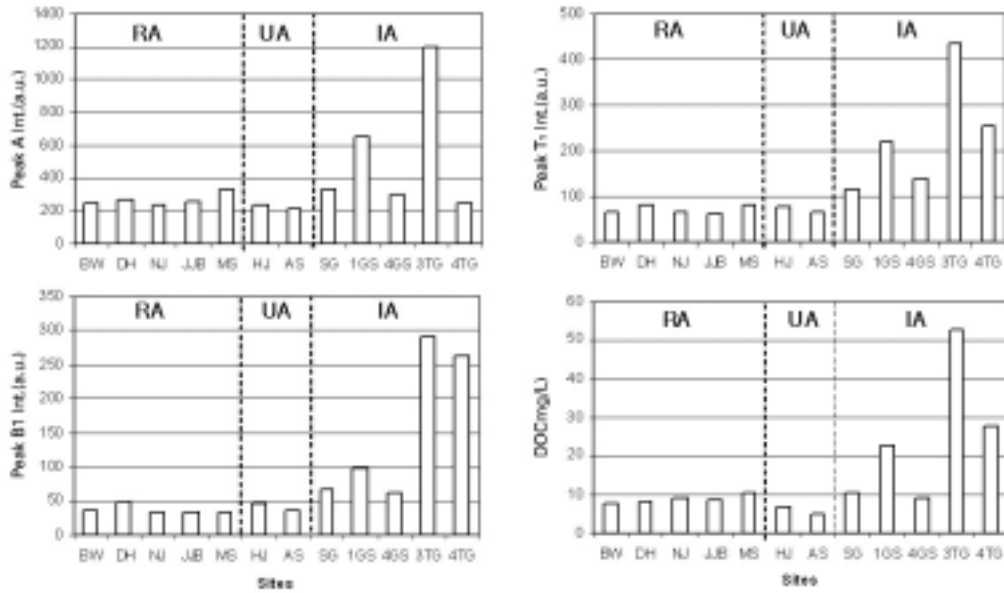


Fig. 4. Spatial distributional characterization of DOM.

마찬가지로 HLS가 주로 분포하였으며, 이때의 Peak C와 Peak A의 평균값의 범위는 각각 101~118 a.u., 214~241 a.u.로 농촌유역 보다 다소 낮게 나타났다(Table 2). 도심유역 중 HJ에서 3D-EEMs를 보면, 농촌유역에서 관찰되었던 형광 특성과 거의 유사한 경향을 볼 수 있다(Fig. 3b, Fig. 4). 위의 결과로부터 시화호 유역의 농촌 및 도심유역의 주요 유기물 기원은 산림(terrestrial) 및 하천 주변의 수변완충지역(riparian zone)으로부터 휴믹계물질이 주로 유입되는 것으로 사료된다.

한편, 공단유역의 경우, 시화공단에 위치한 1GS과 반월공단 단의 3TG에서 HLS 물질 중 Peak A의 평균값이 각각 645 a.u., 1,192 a.u.로 높게 나타났으며, 또한 단백질계 물질인 PLS 중 peak T<sub>1</sub>은 1GS, 3TG, 4TG에서 각각 222 a.u., 435 a.u., 253 a.u.로 높은 분포를 보였다(Table 2, Fig. 4). 그리고 PLS의 tyrosine 계열인 peak B<sub>1</sub>은 반월공단 3TG, 4TG에서 290 a.u., 264 a.u.로 높게 나타났(Table 2, Fig. 4). 이러한 특성은 3D-EEMs로부터 쉽게 알 수 있듯이, 1GS의 경우, peak A 영역, peak T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> zone이 높고, 3TG

에서는 Peak C, Peak A, Peak T<sub>1</sub>, Peak T<sub>2</sub>의 영역이 매우 높게 나타나는 것을 알 수 있다(Fig. 3c, 3e). 즉, 1GS 및 3TG 유역의 대부분은 화학단지 및 염색공단과 철강 제련 등의 공단으로 이루어져 미처리 난분해성 물질(HLS) 및 단백질계 물질(PLS)이 높게 배출되고 있는 것으로 보인다.

Baker<sup>21)</sup>의 연구 결과에 의하면, 하수종말처리장 방류수 및 호수의 조류 기원 및 유기물 특성을 예측하는 지표로 PLS (Peak T<sub>1</sub>)/HLS (Peak C<sub>1</sub>) 형광세기를 이용하였다. HLS가 상대적으로 높은 하천에서는 Peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio가 1.0 이하로 낮고, 반면 미처리하수(untreated sewage)는 2.7~31의 범위로 PLS가 높음을 제시하였다.<sup>21)</sup> 시화호 유역의 경우, 농촌 및 도심유역의 하천에서 Peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio가 0.7 이하로 Baker의 연구결과와 유사하게 나타났다(Fig. 5). 한편, 공단유역에서 3TG를 제외하고, Peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio가 0.7~1.7의 범위로 이는 단백질계 물질 뿐만 아니라, 난분해성 휴믹계 물질도 매우 높은 것을 알 수 있다. 특히, 반월공단 3TG에서 Peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio가 0.3으로 가장 낮은 값을 보이는 바, 이는 Fig. 3, Fig. 4에서 제시한 바와 같이 이 지역에서 HLS 물질이 매우 높게 배출되는 것으로 사료된다.

한편, 단백질계 물질에 대한 생성 경로를 파악하기 위해 PLS 물질(peak T<sub>1</sub>, peak B<sub>1</sub>)과 수질인자(DOC, BOD, NH<sub>3</sub>) 간의 상관성을 분석한 결과, PLS 계열인 peak T<sub>1</sub>과 DOC, NH<sub>3</sub>, BOD는 직선의 상관성을 보였다(Fig. 5). 이러한 결과는 하·폐수처리 방류수 및 도심 하천을 대상으로 한 기존의 연구결과와 유사하게 나타났다.<sup>6,22)</sup> 특히, 본 연구에서는 Peak B<sub>1</sub>과 BOD가 상관성이 높은 것으로 나타났는데, 이는 Peak T와 BOD가 상관성이 높은 것으로 나타났는데, 이는 Peak T와

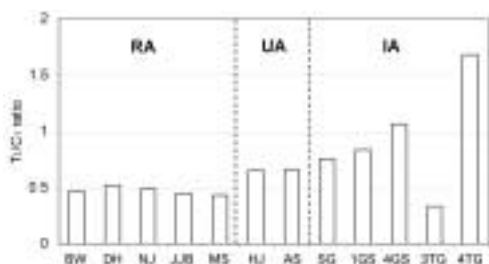


Fig. 5. Spatial distributional characteristics of peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio.

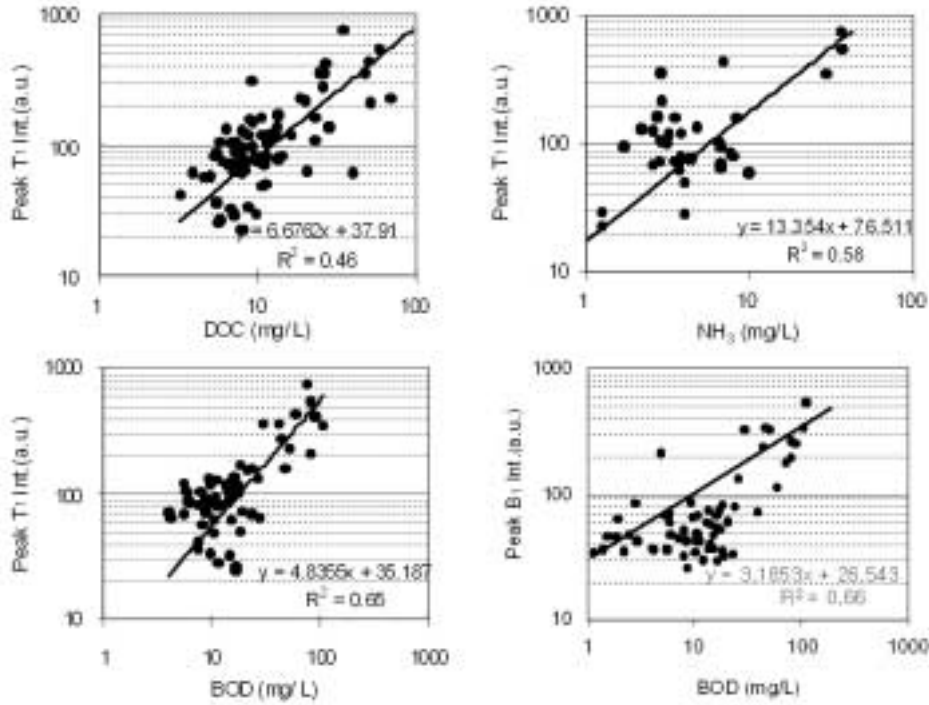


Fig. 6. Relationship between fluorescence intensities and other water quality parameters (DOC,  $NH_3$ , and BOD concentrations). Values shown on log/log scale for clarity.

Peak B의 주요물질인 Tryptophan, Tyrosine 계열은 생물학적 분해가 쉬운 유기물(labile organic substrate)과 상관성이 있는 것으로 보아 하수의 유입 등에 기인된 것으로 보인다.<sup>25-27</sup> 그러나 PLS 형광물질에 대한 생성경로에 대해서는 현재까지 명확하게 규명되지 않고 있으며, 이 부분에 대해서는 좀더 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.<sup>23,24</sup>

위의 결과로부터 시화호 유역의 DOM의 공간분포 특성은 농촌 및 도심 하천수의 경우, 외부기원(allochthonous)을 통한 휴믹계 물질이 주로 분포하며, 공단유역에서는 난분해성 휴믹계 물질 뿐만 아니라, 단백질계 물질이 높은 것으로 나타났다.

### 3.2. 강우시 시간에 따른 DOM 변화 특성

강우시(Rainfall: 30 mm) 시간에 따른 DOM의 변화 특성을 보기 위해 synchronous 분석과 3D-EEMs를 비교하였다(Fig. 7). 농촌유역 JJB에서는 강우시 시간에 따라 DOM의 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 7a). 이러한 주요 원인은 농업 용수용 보를 이용하여 취수를 하기 때문에 강우유출수가 JJB까지 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 그러나 비강우시와 비교(Fig. 3a)하여 강우시 HLS가 높아지는 것을 3D-EEMs를 통해 확인할 수 있었다(Fig. 7a). 따라서 JJB의 경우, 집중강우에 대한 연구가 좀더 필요할 것으로 보인다.

한편, 도심 주거지역을 관통하는 HJ에서는 강우초기(30 min)에 HLS가 매우 높게 유출되는 것으로 나타났다(Fig.

7b-2). 이는 Peak A의 영역이 매우 높아지는 것으로 보아, 이 지역의 DOM의 주요 생성 기원은 도로 및 아스팔트 등으로부터 난분해성 물질과 하천 주변의 수변완충지대(riparian zone)로부터 HLS의 초기유출이 빠르게 나타나는 것을 알 수 있다. HJ 역시 비강우시와 비교하여 강우시 DOM의 강도가 높아지는 것으로 나타났다(Fig. 3b, Fig. 7b).

공단유역에 위치한 자연하천 특성을 갖고 있는 SG에서는 강우시 DOM 중 PLS가 급격히 높아지는 것을 알 수 있다(Fig. 7c). 강우시작 2시간 경과 후(Fig. 7c-2), 가장 높은 peak를 보이다가 2시간 30분(Fig. 7c-3) 이후에 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이 지역의 경우, 상류유역은 주거 및 농촌지역으로 이루어져 있어 미처리 단백질계 DOM 물질이 함유된 하수 등의 유출이 있는 것으로 판단된다. 시화공단에 위치한 1GS의 경우, 강우시 HLS의 물질이 초기에 상당히 높게 유입되다가 점차 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 7d). 그리고, 3D-EEM은 시간 경과에 따라 DOM의 형광세기만 차이가 있을 뿐 유사한 분포 경향을 보였다(Fig. 7d). 반월공단 4TG에서는 초기 20 min 내에 HLS가 높게 증가(Fig. 7e-2) 되다가 1시간 20분 이후 점차 감소하고, PLS는 높게 유지되는 것을 synchronous를 통해 알 수 있다. 특히, 4TG에서는 HLS 뿐만 아니라, PLS 계열 중 Peak B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 물질이 초기에 높아지는 것을 3D-EEMs를 통해 확인할 수 있다.

비강우시와 비교하여 강우시 DOM의 전반적인 분포 특성

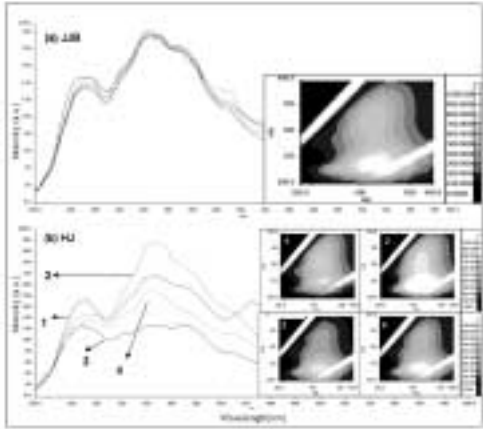


Fig. 7. Synchronous and fluorescence 3D-EEMs for the JJB in rural area(a), and HJ in urban area(b).

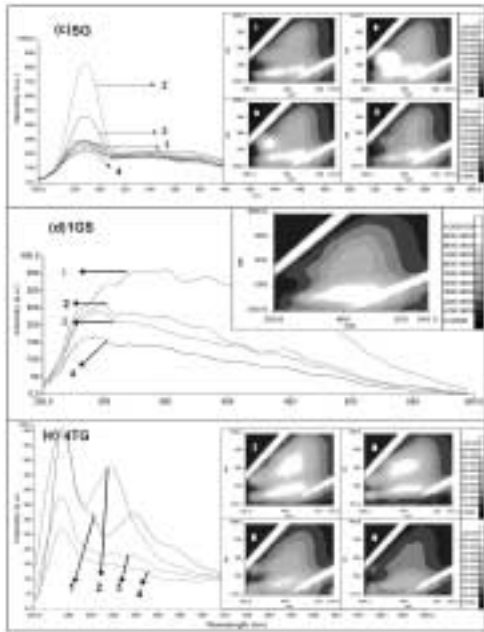


Fig. 7. Synchronous and fluorescence 3D-EEMs for SG(c), 1GS(d) in Sihwa Industrial Complex, and 4TG(e) in Banweol Industrial Complex.

은 HLS와 PLS의 형광세기가 높아지는 것을 알 수 있으며, 공단유역에서는 강우초기에 DOM의 형광 특성 변화가 큰 것으로 나타났다.

#### 4. 결론

1) 형광 3D-EEMs를 이용하여 시화호 유역(농촌지역, 도심지역, 공단지역)에서 하천 및 공단 폐수의 DOM 물질의 공간 분포 특성을 보였다. 농촌 및 도심유역 하천에서는 HLS가 주로 존재하였고, 공단토구 및 간선수로에서

는 HLS 뿐만 아니라, PLS도 높은 분포를 보였다.

- 2) 각 지점별 DOM의 Peak T<sub>1</sub>:C<sub>1</sub> ratio로 부터 반월공단(3TG)에서 난분해성 휴믹계 물질이 매우 높은 것으로 나타났다. 또한, 조사지점의 PLS 물질(peak T<sub>1</sub>, peak B<sub>1</sub>)과 BOD 농도가 직선의 상관성( $r^2=0.65$ ,  $r^2=0.66$ )을 보여, 이러한 원인은 하수 유입 등에 의한 영향으로 보인다.
- 3) 강우시(Rainfall: 30 mm) 시간에 따른 DOM 변화를 synchronous와 3D-EEMs를 통해 모니터링한 결과, 농촌유역에서는 비강우시와 비교하여 형광 세기만 높아졌을 뿐 DOM의 변화 특성은 보이지 않았다. 한편 도심유역 하천에서는 HLS의 강우 초기유출이 높은 것으로 나타났으며, 공단유역 역시, 반월공단 4TG에서 초기강우 20분 내에 HLS와 PLS의 유출이 매우 높은 것으로 나타났다.
- 4) 형광 3D-EEMs를 이용할 경우, DOM의 기원을 밝히고, 비점오염원 및 독성산업폐수의 모니터링에 있어 매우 유용할 것으로 사료된다.

KSEE

#### 사 사

본 연구는 한국수자원공사 “시화호유역 수질오염원 전수조사 3차년도” 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Steinberg, C. E. W., “Ecology of humic substances in freshwaters”, Berlin Heidelberg New York: Springer(2003).
2. Wetzel, R. G., Hatcher, P. G., and Bianchi, T. S., “Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substances for rapid bacterial metabolism”, *Limnol. Oceanogr.*, **40**(8), 1369~1380(1995).
3. McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., and Andersen, D. T., “Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity”, *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 38~48(2001).
4. Parlanti, E., Worz, K., Geoffroy, L., and Lamotte, M., “Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs”, *Org. Geochem.*, **31**, 1765~1781(2000).
5. Hur, J., Williams, M. A., and Shloutman, M. A., “Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve

- dissolved organic matter via end member mixing analysis,” *Chemosphere*, **63**, 387~402(2006).
6. Hudson, N., Baker, A. and Reynolds, D., “Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural”, Waste and polluted waters-a review, *River res. appl.*, **23**, 631~649 (2007).
  7. Liu, R., Lead, J. R., and Baker, A., “Fluorescence characterization of cross flow ultrafiltration derived freshwater colloidal and dissolved organic matter”, *Chemosphere*, **68**, 1304~1311(2007).
  8. Coble, P. G., “Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy”, *Mar. Chem.*, **51**, 325~346(1996).
  9. Marhaba, T. F., and Lippincott, R. L., “Application of fluorescence technique for rapid identification of DOM fractions in source waters”, *J. Environ. Eng.*, **126**(11), 1039~1044(2000).
  10. Marhaba, T. F., Van, D., and Lippincott, R. L., “Rapid identification of dissolved organic matter fractions in water by spectral fluorescent signatures”, *Water Res.*, **34**(14), 3543~3550(2000).
  11. Henderson, R. K., Baker, A., Murphy, K. R., Hambly, A., Stuetz, R. M., and Khan, S. J., “Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review”, *Water Res.*, **43**(4), 863~881(2009).
  12. Wu, F. C., Kothawala, D. N., Evans, R.D., Dillon, P. J., and Cai, Y. T., “Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream”, *Appl. Geochem.*, **22**, 1659~1667(2007).
  13. Baker, A., “Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter”, *Water Res.*, **39**(18), 4405~4412(2005).
  14. Baker, A. Elliott, S., and Lead, J.R., “Effects of filtration and pH perturbation on freshwater organic matter fluorescence”, *Chemosphere*, **67**, 2035~2043(2007).
  15. Baker, A., Ward, D., Lieten, S. H., Periera, R., Simpson, E. C., and Slater, M., “Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer”, *Water Res.*, **38**, 2934~2938(2004).
  16. Baker, A., and Curry, M., “Fluorescence of leachates from three contrasting landfills”, *Water Res.*, **38**(10), 2605~2613(2004).
  17. Baker, A., and Inverarity, R., “Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality”, *Hydrological Processes*, **18**(15), 2927~2945(2004).
  18. Kuzniz, T., Halot D., Mignani, A. G., Ciaccheri, L., Kalli, K., Tur, M., Othonos, A., Christofides, C., and Jackson, D. A., “Instrumentation for the monitoring of toxic pollutants in water resources by means of neutral network of absorption and fluorescence spectra”, *Sens. Actuators*, **121**, 231~237 (2007).
  19. 국토해양부, 시화호 해양환경 개선 사업(2008).
  20. 최광순, 김세원, 김동섭, 허우명, 이윤경, 황인서, 이한진, “물 교환이 제한적인 시화호 상류 기수역의 부영양화, 한국하천호수학회지, **41**(2), 216~227(2008).
  21. Baker, A., “Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers”, *Environ. sci. Technol.*, **35**(5), 948~953(2001).
  22. Hur, J. Hwang, S., and Shin, J., “Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an Urban river”, *Water, Air, Soil Pollut.*, **191**, 213~243(2008).
  23. Yamashita, Y., and Tanous, E., “Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids”, *Mar. Chem.*, **82**(3), 255~271(2003).
  24. Maie, N., Scully, N. M., Pisani, O., and Jaffe, R., “Composition of a protein-like fluorophore of dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems”, *Water Res.*, **41**, 563~570(2007).
  25. Cammack, W. K. L., Kalf, J., Prairie, T. T., and Smith, E. M., “Fluorescence dissolved organic matter in lake: relationship with heterotrophic metabolism”, *Limnol. Oceanogr.*, **49**(6), 2034~2045(2004).
  26. Elliott S, Lead J. R., and Baker A., “Characterisation of the fluorescence from freshwater, planktonic bacteria”, *Water Res.*, **40**(10), 2075~2083(2006).
  27. Nguten, M. L., Westerhoff, P., Baker, L., Hu, Q., and Esparzato, M., “Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon”, *J. Environ. Eng.*, **131**(11), 989~1002 (2005).