

工學碩士 學位論文

낙동강 수계 내 난분해성 유기물질의
성상 및 거동



2012年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

朴 珠 希

工學碩士 學位論文

낙동강 수계 내 난분해성 유기물질의
성상 및 거동

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2012年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

朴 珠 希

朴珠希의 工學碩士 學位論文을 認准함

2012年 2 月



主 審 工學博士 金 上 旦 

委 員 工學博士 李 柄 憲 

委 員 工學博士 姜 壬 錫 

목 차

제 1 장 서론	1
제 2장 문헌연구	3
2.1 용존 유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)	3
2.1.1 용존 유기물질의 분류	6
2.1.2 용존 유기물질의 구조적 특성	9
2.2 용존 유기물질의 성상별 분류방법	13
2.2.1 이온교환수지에 의한 분류	13
2.2.2 분자량 분포특성에 의한 분류	17
2.2.3 ^{13}C , ^1H -NMR spectroscopy	19
2.2.4 FTIR(Fourier Transform Infrared) spectroscopy	21
2.2.5 Elemental analysis	22
2.2.6 Fluorescence spectrometry	23
2.2.7 Pyrolysis GC/MS	25
2.2.8. UV 흡광도에 의한 분류	26
2.2.9 생물학적 분해도에 따른 분류	28
제 3 장 재료 및 방법	33
3.1 수질분석 방법	33
3.1.1 DOC (Dissolved Organic Carbon)	33
3.1.2 UV_{254} (UV 254 nm absorbance, cm^{-1})	33
3.1.3 Specific UV Absorbance (SUVA : $\text{UV}_{254}/\text{DOC}$ ratio)	34
3.2 DOM 성상별 분류	35
3.3 난분해성 용존 유기물 분석	38
3.4 기원별 유기물 시료 채취 및 추출	40
제 4 장 결과 및 고찰	41
4.1 낙동강 수계 기초 수질 분석	41
4.1.1 낙동강 분류 기초수질 분석	42
4.1.2 낙동강 수계 내 지천 기초수질 분석	47

4.2 낙동강 수계 용존 유기물의 성상 변화 및 특성	51
4.2.1 낙동강 수계 용존 유기물의 성상 분포	51
4.2.2 낙동강 수계 배양 전·후 난분해성 성상 변화	54
4.3 난분해성 기원별 용존 유기물의 성상 변화 및 특성	60
4.3.1 환경기초시설 용존 유기물의 성상분포	60
4.3.2 환경기초시설 FTIR 분석	66
4.3.3 유기물 기원 시료의 유기물 성상 분포	68
4.3.4 유기물 기원 시료의 FTIR 분석	70
4.4 유기물 시료 특성에 따른 장기 생분해 후 성상 변화	72
참고문헌	81
부 록	88



<List of Tables>

Table 2.1 Fraction name convention and their correlation with the previously used terminology	6
Table 2.2 Characteristics of bulk natural organic matter	7
Table 2.3 Natural organic matter fractions and chemical groups	7
Table 2.4 Humic substance classification based on solubility (Swift, 1985)	8
Table 2.5 Characterization of humic and fulvic acids (Ronald, 1981)	11
Table 2.6 Properties of XAD resins studied	16
Table 2.7 Structural assignments for ¹³ C-NMR spectra	19
Table 2.8 ¹ H-NMR chemical shift regions	20
Table 2.9 Infrared frequency bands for biomolecular structures in NOM isolates	21
Table 2.10 Average elemental of humic substances and transphilic acids isolated from surface waters	22
Table 2.11 Major component types in EEM spectr	23
Table 2.12 Specific pyrolysis fragments of biopolymers	25
Table 2.13 Characteristics of NOM from Forge pond (Reckhow et al.,1992a)	27
Table 2.14 Organic matter type	28
Table 2.15. Chemical composition of bacterially derived DOM in the glucose and glutamate experiment (Ogawa et al., 2001)	31
Table 3.1 Analytical method and instruments	33
Table 3.2 Sampling of organic matter from diverse sources	40
Table 4.1 2010, 2011 DOM fraction in the Nakdong River (%) (major river)	52
Table 4.2 2010, 2011 DOM fraction in the Nakdong River (%) (reservoir river) ..	53
Table 4.3 2010, 2011 Environment facility UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	62
Table 4.4 2010, 2011 Environment facility SUVA	62
Table 4.5 DOM fractions of each water samples	62
Table 4.6 Comparison of FTIR Environment facility sewage water	66
Table 4.7 DOM fractions of each diverse sources	68
Table 4.8 Comparison of FTIR in diverse sources	70

<List of Figures>

Fig. 1.1 BOD changes during 10-years in the Nakdong River.	2
Fig. 1.2 COD changes during 10-years in the Nakdong River.	2
Fig. 2.1 The fraction of humic substances by pH.	4
Fig. 2.2 Structure of humic acid.	12
Fig. 2.3 Structure of fulvic acid.	12
Fig. 2.4 Jerry A. Leenheer.	14
Fig. 2.5 Chemical structure of XAD-7HP resin.	16
Fig. 2.6 Chemical structure of XAD-4 resin.	16
Fig. 2.7 Fractionation of organic matter.	29
Fig. 3.1 Soxhlet extractor.	35
Fig. 3.2 Analytical procedure for natural organic matter fraction.	37
Fig. 3.3 Procedure of BDOC determination according to the method of Servais.	39
Fig. 3.4 Biodegradable and non-biodegradable fraction of NOM.	39
Fig. 4.1 Nakdong River sampling point.	41
Fig. 4.2 The monthly variation of BOD, COD, TOC concentration at each location in the mainstream of Nakdong River.	44
Fig. 4.3 The monthly variation of NTU, UV254 at each location in the mainstream of Nakdong River.	46
Fig. 4.4 Average SUVA in the mainstream of Nakdong River.	46
Fig. 4.5 The monthly variation of BOD concentration at each location in the tributary of Nakdong River.	48
Fig. 4.6 The monthly variation of COD concentration at each location in the tributary of Nakdong River.	48
Fig. 4.7 The monthly variation of TOC concentration at each location in the tributary of Nakdong River.	49
Fig. 4.8 The monthly variation of NTU, UV254 at each location in the tributary of Nakdong River.	49
Fig. 4.9 The monthly variation of SUVA at each location in the tributary of Nakdong River.	50
Fig. 4.10 Average SUVA in the tributary of Nakdong River.	50
Fig. 4.11 Fraction of DOM in the water sampled from the main stream of	

Nakdong River.	52
Fig. 4.12 Fraction of DOM in the water sampled from the tributary of Nakdong River.	53
Fig. 4.13 Variation of RDOC/BDOC ration the Nakdong River	56
Fig. 4.14 Variation of RDOC/BDOC ratio in the Nakdong River	56
Fig. 4.15 DOC changes during 28-days incubation period in the mainstream of Nakdong River.	57
Fig. 4.16 DOC changes during 28-days incubation period in the tributary of Nakdong River.	57
Fig. 4.17 Comparison of UV_{254} in Nakdong River during the 28-day incubation.	58
Fig. 4.18 Comparison of SUVA in Nakdong River during the 28-day incubation (main stream).	58
Fig. 4.19 Comparison of SUVA in Nakdong River during the 28-day incubation (tributary).	59
Fig. 4.20 Fraction of DOM in Environment facility sewage water (1).	63
Fig. 4.21 Fraction of DOM in Environment facility sewage water (2).	63
Fig. 4.22 DOC changes during 28-days incubation period in sewage water (1). (A) Raw water (B) 28 day	64
Fig. 4.23 DOC changes during 28-days incubation period in sewage water (2).	64
Fig. 4.24 SUVA changes during 28-days incubation period in sewage water. ...	65
Fig. 4.25 Comparison of FTIR in sewage water.	67
Fig. 4.26 Comparison of FTIR in Dalseocheon sewage water.	67
Fig. 4.27 Fraction of DOM in diverse sources (1).	69
Fig. 4.28 Fraction of DOM in diverse sources (2).	69
Fig. 4.29 Comparison of FTIR in diverse sources.	71
Fig. 4.30 Comparison of FTIR in Wetland, Wetland soil.	71
Fig. 4.31 Variation of BDOC/RDOC ratio in the refractory organic matter from diverse sources.	73
Fig. 4.32 DOC changes during 60-days incubation period in the refractory organic matter from diverse sources.	73
Fig. 4.33 Comparison of SUVA in the refractory organic matter from diverse sources during the 60-day incubation.	74
Fig. 4.34 Biodegradation in Wetland.	75

Fig. 4.35 Biodegradation in sewage water (Seobu).	75
Fig. 4.36 Biodegradation in Sediment.	76
Fig. 4.37 Biodegradation in River (Nam river).	76
Fig. 4.38 DOC changes during 60-days incubation period in river (Nam river). 77	
Fig. 4.39 DOC changes during 60-days incubation period in Wetland.	77
Fig. 4.40 DOC changes during 60-days incubation period in sewage water (Seobu).	78
Fig. 4.41 DOC changes during 60-days incubation period in Sediment.	78



Characteristics and fate of refractory organic matter in the Nakdong River

Ju-hee Park

*Department of Environmental Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

The Nakdong River is the primary source of drinking water for southeastern part of Korea. Therefore many effort and investment have been given the Nakdong River watershed to improve water quality since the 1980s. However, organic contaminants level measured as BOD and COD has not been changed during the last 5 years, and even increased depending on the season and the location. Recently, it has been realized that BOD and COD as an index of organic matter have some limitation on the management of the Nakdong River water quality. Therefore, an alternative index of organic matter are needed to estimate the organic matter concentration and composition, especially refractory organic matters(ROM).

The DOM fractionation, Leenheer's method was modified in this study. The DOM fraction method classifies DOM of sample water into five organic matter: HiA(hydrophilic acid), HoB(hydrophobic base), FA(Fulvic acid), HA(humic acid), TiA(transphilic acid) using the ratio classified DOC and its ultraviolet(UV) absorption properties.

This study showed that while the organic content in upstream was low in winter as the influent concentration decrease, that was high in summer. As the seasonal aspects, the concentration of hydrophobic was high in summer and winter. While the ratio of SUVA varied little in spring, this varied significantly in summer. The significant difference between maximum and minimum value of SUVA was resulted from the seasonal and monthly variation. UV absorbances

show close relationship with out-flow and rainfall.

The ratios of ultraviolet absorbance to DOC in all effluents exhibited a common relationship : AHS(humic substance) > total DOM > HiA.

The percentages of RDOC to DOM fractionated by biodegradable testing, were 10~40 % downstream, which implies the ratio of refractory dissolved organic matter to DOM increased. It was also found that SUVA ratio to AHS(humic substance) showed 4~7 m^{-1}/mg DOC after biodegradation. the reason was that even though biodegradation decreased the L-DOC of organic matter through decomposition.



제 1 장 서론

모든 지표수와 지하수에 함유된 다양한 유기화합물은 수체내부와 수체 주변의 수계에서 생물학적인 작용에 의해서 생성된다. 이러한 유기화합물과 인간 활동의 결과로 수체에 유입되는 유기화합물을 총체적으로 용존 유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)이라 부른다. DOM은 유기물질의 총체로서 일반적으로 토양내의 유기물질로부터 유출되거나, 인간의 활동으로 인한 오염을 통해 수계에 존재하게 된다.

도시화와 산업화에 따라 유역의 투수율이 감소하여 비점오염원에 의한 난분해성 유기물질의 유입이 지속적으로 증가하였으며, 점오염원에 의한 난분해성 유기물질의 발생특성 및 부하량 등에 대하여 조사와 연구가 이루어질 필요가 있다. 특히 지난 수십 년간의 도시화에 따라 유역의 투수율이 감소하여 비점오염원에 의한 난분해성 유기물질의 유입이 증가할 수 있는 가능성이 많아지고 있다.

낙동강은 각종 수질개선 사업 이후 전반적인 수질은 다소 개선되었다고 하나 BOD와 COD로 측정된 유기오염물질의 농도는 Fig. 1.1 ~ 1.2보면 거의 변동이 없거나 계절별, 지역별에 따라서는 오히려 높아지고 있는 실정이다. 현재 낙동강의 유기물 오염물 지표로서 BOD와 COD의 농도 변동을 고려 해보면 유역 내 환경기초 시설의 확충 등으로 생분해성 유기물질은 어느 정도 관리되는 되고 있으나 난분해성 유기물질의 처리 및 관리는 잘 이루어지지 않으며 비점오염원에 의한 난분해성 유기물질의 유입이 지속적으로 증가하여 낙동강 수계 내 난분해성 유기오염원으로 존재하고 있는 것으로 판단된다. 현재 수질환경관리 평가를 위한 환경 기준 항목으로는 BOD와 COD 지표항목으로 이용하고 있으나, 수체 내 난분해성 유기물질의 증가에 따라 효과적으로 수질을 관리할 수 없는 상황이 되었으며, 이에 따라 수중의 유기물 총량을 대표하는 TOC나 DOC의 중요성이 강조되고 있다 (김 등, 2007). 수중의 유기탄소 총량은 수질 관리 측면 뿐 아니라 생태계 관리, 이수적 측면에서 다양한 정보를 제공하기 때문에 외부 오염원과 수체 내에서 유기물질의 농도분포 및 물리적 거동 그리고 생지화학적(biogeochemical) 특성에 대한 장기적이고 집중적인 연구가 필요하다.

수계 내에 존재하는 용존 유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)은 생지화학적(biogeochemical) 과정의 결과로서 DOM과 관련된 예로서 수계 내 수문현상의 변화는 하천 내부의 유기물질의 양 뿐만 아니라 그 특성에도 영향을 줄 수 있다. 따라서 수계내에서의 DOM과 관련된 다양한 기원과 변화과정을 이해한다는 것은 매우 복잡한과정이지만 향후의 체계적인 수질관리에 중요하다.

수계 내 유기물질 저감과 관리는 수질관리에 있어 매우 중요한 사안이며, 용존 유

기물질(DOM)의 성상별 특성을 통하여 효율적인 DOM의 수질관리를 위한 기초자료로서 활용하고자 하였다.

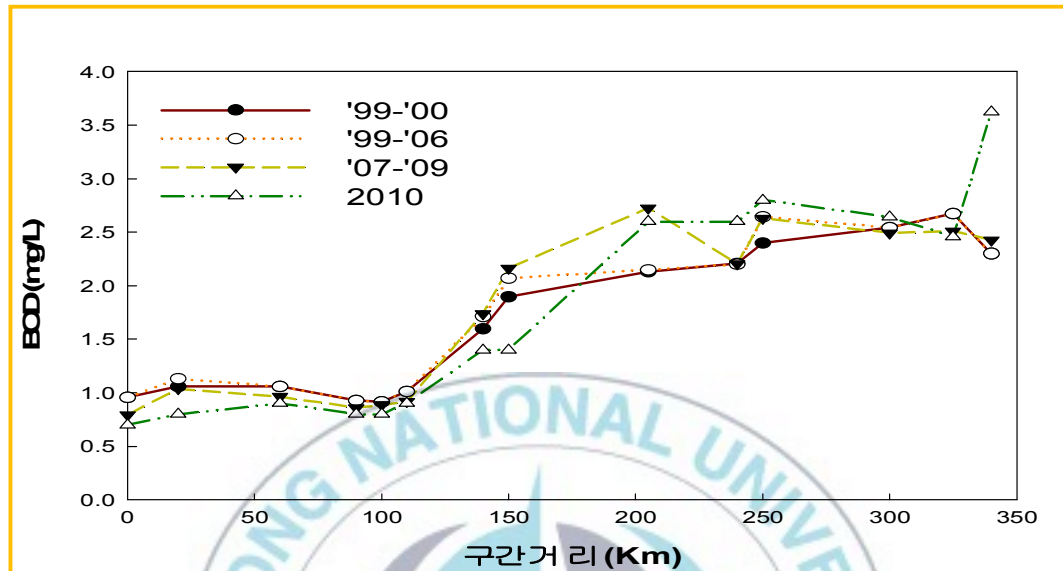


Fig. 1.1 BOD changes during 10-years in the Nakdong River.

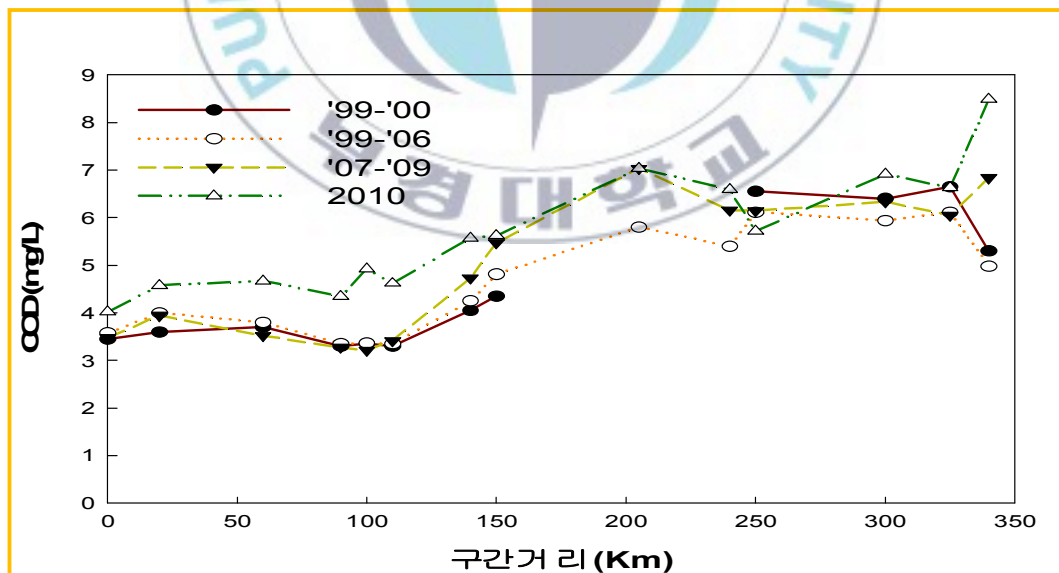


Fig. 1.2 COD changes during 10-years in the Nakdong River.

제 2장 문헌연구

2.1 용존 유기물질(Dissolved Organic Matter, DOM)

DOM은 유기물질의 총체로서 일반적으로 토양내의 유기물로부터 유출되거나, 인간의 활동으로 인한 오염을 통해 수계에 존재하게 된다. 대개 DOM의 농도는 분자내의 탄소의 양으로 정량화 하며, 전형적으로 DOM 농도 값을 시료내의 DOC(Dissolved Organic Carbon, 용존 유기탄소)로 나타낸다 (Croue *et al.*, 2000). 이러한 DOM 중 자연적인 발생원에서 유래하는 유기물질은 NOM(Natural Organic Matter, 천연유기물질)이라고 하며, DOM과 NOM은 일부 혼용해서 사용되거나 연구조사 목적에 따라서 구분하기도 한다. 일반적으로 자연계에서의 유기오염물질은 DOM 농도에 매우 작게 기여하므로 NOM과 DOM은 동일하게 취급 된다 (Leenheer and Crone, 2003). 일반적으로 $0.45\mu\text{m}$ 보다 작은 유기탄소 화합물을 용존성 DOC(Dissolved Organic Carbon, 용존 유기탄소)로 정의할 수 있는데, DOC의 주성분은 humic substance라고 하는 고분자 물질로서, 구조가 거의 알려지지 않는 매우 복잡한 불균일 물질이다. 비정형질을 이루고 있으며, carboxylic, hydroxyl, phenolic 등의 여러 관능기를 가지고 있는 polyelectrolyte로 세계의 하천에서의 평균농도는 DOM의 약 50 % 이상을 차지한다 (Thurman, 1985; Leenheer and Croue, 2003).

DOM의 대부분을 차지하고 있는 DOC는 주로 유역내의 토양 유출로 물에 유입되는 외부기원(allochthonous)이다. 광물질 토양내의 humic substance는 전형적으로 cellulose와 lignin을 포함하는 식물의 부식으로부터 더 많이 유래 한다 (Malcolm, 1985). 외부기원(allochthonous) humic substance가 강이나 습지, 늪 등에서 주로 존재하는 반면에, 내부기원(autochthonous) humic substance는 깨끗한 호수에서 일반적으로 발견 된다 (Steinberg and Muenster, 1985). 외부기원(allochthonous)의 DOM 유입량이 적고 조류의 번식이 빈번한 호소와 저수지 등에서는 내부기원(autochthonous)의 DOM 부하량이 큰 부분을 차지한다. 일반적으로 수중의 DOM은 이송 과정 중에 더욱 분해되기 쉬우며, 외부 오염원이 없는 수중의 DOM은 산화작용에 의한 분해와 용해도의 한계 때문에 대체로 식물질의 호기성 분해와 미생물과 곰팡이류에 의하여 분해된 조류 유래물질로 구성되어 있다. 그러나 DOM의 농도, 성분, 화학적 특성은 매우 다양하며, 유기물질의 기원, 온도, 이온강도, pH, 수중의 주된 양이온 성분, 유기물의 용해도에 따라서 변화한다.

DOM은 pH변화에 따른 용해도 특성에 의해 fulvic acid, humic acid와 humin으

로 분류된다. Fulvic acid는 모든 pH조건에서 물에 용해성이고, humic acid는 산성 영역($< \text{pH} 2$) 또는 에틸 알콜에 불용성이다. 그리고, Humin은 어떤 pH조건에서도 물에 용해하지 않는다.

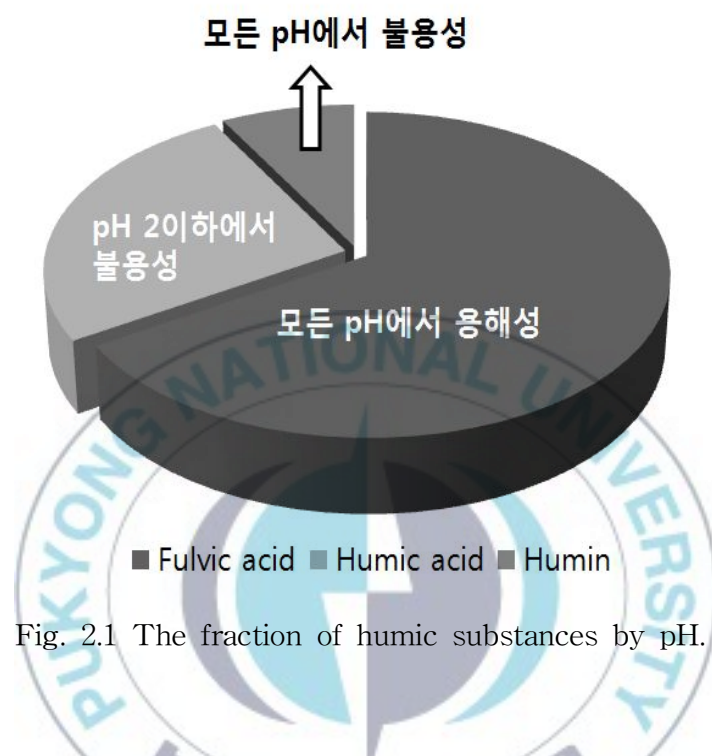


Fig. 2.1 The fraction of humic substances by pH.

Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이고, humic acid는 2,000 dalton이상의 큰 분자량을 가진다 (Thurman *et al.*, 1982). Fulvic acid는 자연수 중에서 용질로서 존재하고, 그 분자들 간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다 (Leenheer *et al.*, 1989). 물의 색도는 fulvic acid에 의해 유발되고 (Wilson, 1959), fulvic acid는 humic substance 중 가장 수용성 성분이므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중에서 용존된 humic substance의 90 % 정도를 차지하고 있으며, 나머지는 10 %는 humic acid로 구성되어 있다 (Malcolm, 1985).

Fulvic acid는 hydrophilic acid와 humic acid에 비해 sugar와 amino sugar가 차지하는 비중이 높으며 DOC의 25 % 정도 차지한다. 고분자 다당류, 페놀성 물질 등의 혼합체이며 알칼리성 물질에 추출되는 특성을 가지고 있으며, 우수 등의 침출에 의하여 생성되기도 하며, 토양 중에는 철 또는 알루미늄의 산화물, 점토광물, 고분자 유기화합물에 흡착되어 존재한다. 표토층 하부에 존재하는 fulvic acid는 질소성분이 거의 없으나, 유기물과 염기가 풍부한 무기질 토양(mollisols) 같은 fulvic acid

는 상당량의 질소를 함유하고 있다.

Humic acid는 알칼리성 물질에 의하여 추출되기는 하지만 pH 2에서 침전하는 물질로서 토양 중에서 칼슘, 마그네슘 및 알루미늄과 같은 난용성 염을 형성하거나 일가 양이온과는 가용성 염을 형성한다. Humic acid 구조는 밝혀지지 않았으나 페놀류의 방향족 고리와 질소를 함유한 고분자 물질로서 단백질이나 셀룰로오스와 동일한 구성성분을 가지고 있지 않다.



2.1.1 용존 유기물질의 분류

다양하고 복잡한 화학적인 구조를 가진 DOM을 세부적으로 분류(fraction)하기 위한 많은 연구가 이루어져 왔으며, 이 중 가장 보편적이고 상대적으로 간단하게 분석할 수 있는 방법이 유기물질의 성분별 상이한 극성을 이용하여 각종 이온교환 수지를 이용하여 분류하는 방법이 있다(Table 2.1).

Table 2.1 Fraction name convention and their correlation with the previously used terminology

Fraction name	Approach for collecting fraction	Other descriptors
Hydrophobic	Adsorption on XAD-7HP	Humic material : fulvic and humic acid
Transphilic	Adsorption on XAD-4 of material that dose not adsorb to XAD-7HP	Acidic part of this fraction has sometimes been referred to as hydrophilic acid
Hydrophilic	Adsorption on XAD-4 of material that dose not sorb in first pass through media	Previously referred to as part of the non-adsorbable part of NOM

자연수 중의 용존 유기물은 흔히 물에 대한 용해도에 따라 친수성(Hydrophilic, Hi)과 소수성(Hydrophobic, Ho)으로 구분할 수 있으며, 용존 유기물의 특성을 이해하기 위하여 수중의 유기물을 친수성과 소수성 물질로 분류하는 것은 중요하다. 이온교환 수지의 특성에 따라 XAD-7HP 수지에 의해 humic substance과 non-humic substance로 분류 할 수가 있으며(Leenheer and Huffman 1976, Leenheer 1981, Thurman and Malcolm 1981, Martin-Mousset et al., 1997, Douglas et al, 1993; Edward et al., 1995), 이를 요약하면 Table 2.2와 같이 나타낼 수 있다

Table 2.2 Characteristics of bulk natural organic matter

Fraction	Species	
Humic substance (Hydrophobic)	Humic acid	Hydrophobic acids
	Fulvic acid	
Non-humic substance (Hydrophilic)	Hydrophilic acids	Amin acids
		Proteins
	Biochemical	Carbohydrates

XAD-7HP 수지는 pH 2의 조건에서 소수성 물질 흡착이 일어나며, 흡착된 유기물은 NaOH에 의하여 탈착된다. 탈착된 소수성 유기물 중에서 humic acid와 fulvic acid의 분류는 다시 pH 2 이하로 산성화 시켜 humic acid는 침전물로 형성되게 하여 분류하며, fulvic acid는 용존성으로 존재하게 하여 분류 한다 (Leenheer, 1996). Table 2.3은 이온교환 수지를 이용한 DOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질 등을 나타내고 있다.

Table 2.3 Natural organic matter fractions and chemical groups

(Leenheer et al., 1982; Leenheer and Noyes, 1984; Reckhow et al., 1992a)

Fraction		Chemical groups
Hydrophobic	Acids	humic · fulvic acids, aromatic acids, phenols ...
	Bases	proteins, aromatic amines ...
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers ...
Hydrophilic	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids ...
	Bases	amino acids, purines, pyrimidines ...
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones ...

Humic substance는 소수성이 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘되는 반면, non-humic substance는 친수성이 강하다. 이와 같이 유기물은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있다. 특히, 분자량 특성에 다른 분류에서는 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있다. 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류가 가능하다.

Table 2.4 Humic substance classification based on solubility (Swift, 1985)

Current Designation	Solubility Characteristics
Humic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid
Brown humic acid	Not coagulated from alkali solution in the presence of electrolyte
Gray humic acid	Coagulated in the presence of electrolyte
Fulvic acid	Soluble in alkali, not precipitated by acid
Hymatomelanic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid, soluble in alcohol
Humin	Insoluble in alkali

2.1.2 용존 유기물질의 구조적 특성

DOC의 주성분인 humic substance는 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl 작용기를 가진 방향족 화합물로 알려져 있다. Humic substance 중에서 humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착 화합물 구조를 가지고 있는 다분자 화합물이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 카르복실산 (-COOH)과 같은 산성을 띠는 관능기의 고리에 공격하고 (-) 전하를 내어놓음으로서 -COO⁻로 이온화 된다. 자연수 중에서 fulvic acid 분자는 (-) 전하를 띠는 거대 분자 형태이다 (Douglas *et al.*, 1993)



Humic acid와 fulvic acid 분자는 대개 자연수 pH 조건에서는 위의 식 (2-1)과 식 (2-2)의 반응에 따라 탈양성자화(deprotonation)됨으로서 음이온성 형태를 띠고 있는 다가 음이온(polyanions)으로 존재한다.

Humic과 fulvic acid의 산성작용기의 구조는 수처리 공정에서 많은 영향을 미친다. 높은 전하밀도를 가진 fulvic acid는 낮은 전하밀도를 가진 humic acid보다 전하 중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance로 이루어져 있다. 수중에 존재하는 humic substance 부분은 소수성 성질을 가지고 있어 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하지만, non-humic substance 부분은 친수성으로서 상수처리나 원수의 수질에 대한 연구에서 크게 문제되지 않았다 (Douglas *et al.*, 1993). 그러나 최근 non-humic 부분도 humic 부분보다 적은 양이더라도 상당한 DBPs를 형성할 수 있다고 보고되고 있다 (Hwang *et al.*, 1999). 그리고 non-humic 부분은 생분해성이 강하여 BDOC(Biodegradable Dissolved Organic Carbon, 생분해 가능한 용존 유기탄소)의 부분에 큰 비중을 차지한다고 보고되고 있다 (Croué *et al.*, 1997). 따라서 non-humic물질은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 새로운 연구의 대상이 되고 있다. 그러므로 humic 뿐만 아니라 non-humic 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다 (Leenheer, 1985).

Table 2.5은 humic acid와 fulvic acid의 특성을 나타내었다. Table 2.5에 나타난 작용기의 특성에 따른 humic substance의 원소 성분에 관한 자료는 많은 연구자들

에게 이런 화합물들의 구조를 잘 이해하는데 도움을 주었으며, MacCarthy and Suffet(1989)에 의하면 humic substance의 산소 성분은 관능기의 양에 비례한다고 밝혔다. 산소 성분의 함량이 더 높은 humic substance는 친수성의 특성을 가지며 금속과의 결합력이 커지게 된다. Humic과 fulvic acid의 질소 성분의 함량은 상대적으로 낮다. Humic acid는 단위 분자 당 두 개나 세 개의 질소 원자를 함유하고, fulvic acid는 단위 분자 당 질소 성분이 없거나 한 개의 질소를 함유 한다 (Malcolm, 1985). 원소 분석과 평균 분자량 실험으로 fulvic acid의 평균적인 분자식이 $C_{50}H_{55}O_{35}N$ (mol wt = 1,230)으로 제안된 바 있으며 (Abbt-Braun *et al.*, 1989), 미국 Suwannee 강의 fulvic acid에 대한 분자식이 $C_{74}H_{72}O_{46}N_{0.7}$ (mol wt $\cong$ 1,700)이라는 것이 제안된 바 있다 (Thurman and Malcolm, 1983). Humic acid는 fulvic acid보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. Humic acid의 구성 원자는 C, H, O, N, S, P이고, 탄소함량이 50 % 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다. 이러한 fulvic acid와 humic acid의 기본구조를 Fig. 2.2 ~ 2.3 에 나타내었다.



Table 2.5 Characterization of humic and fulvic acids (*Ronald, 1981*)

Composition		Humic acid	Fulvic acid
Elemental analysis (%)	C	55.94	54.56
	H	4.13	4.97
	O	36.52	38.20
	N	1.27	0.87
	S	0.93	0.74
	P	0.25	0.62
	ash	1.13	0.86
Carbon distribution CPMAS ¹³ C NMR (%)	0~55 ppm (C-C)	23	36
	55~65 ppm (C-C)	8	8
	65~95 ppm (C'-C)	12	16
	95~110 ppm (anomeric)	4	3
	110~145 ppm (C=C)	21	12
	145~160 ppm (C-O)	9	5
	160~195 ppm (COOH)	16	16
	195~225 ppm (C=O)	7	4
Carbon (%)	Aliphatic carbon (0 - 110)	47	63
	Aromatic carbon (110 - 160)	30	17
Functional groups	COOH (titration)	4.7	6.4
	COOH (¹³ C NMR)	6.8	6.8
	Carboxyl (¹³ C NMR)	3.0	1.7
	Methoxyl (¹³ C NMR)	3.4	3.4
	Alcoholic OH (¹³ C NMR)	4.3	5.1
	Phenolic OH (titration)	1.9	1.6
	Phenolic OH (¹³ C NMR)	3.9	2.1
Molecular weight (radius of gyration)		2000~3000 (~10 Å)	650~950 (~6 Å)
Carbohydrate (%)		10 이하	5 이하
Total nitrogen (as amino acids) (%)		25 이하	20 이하

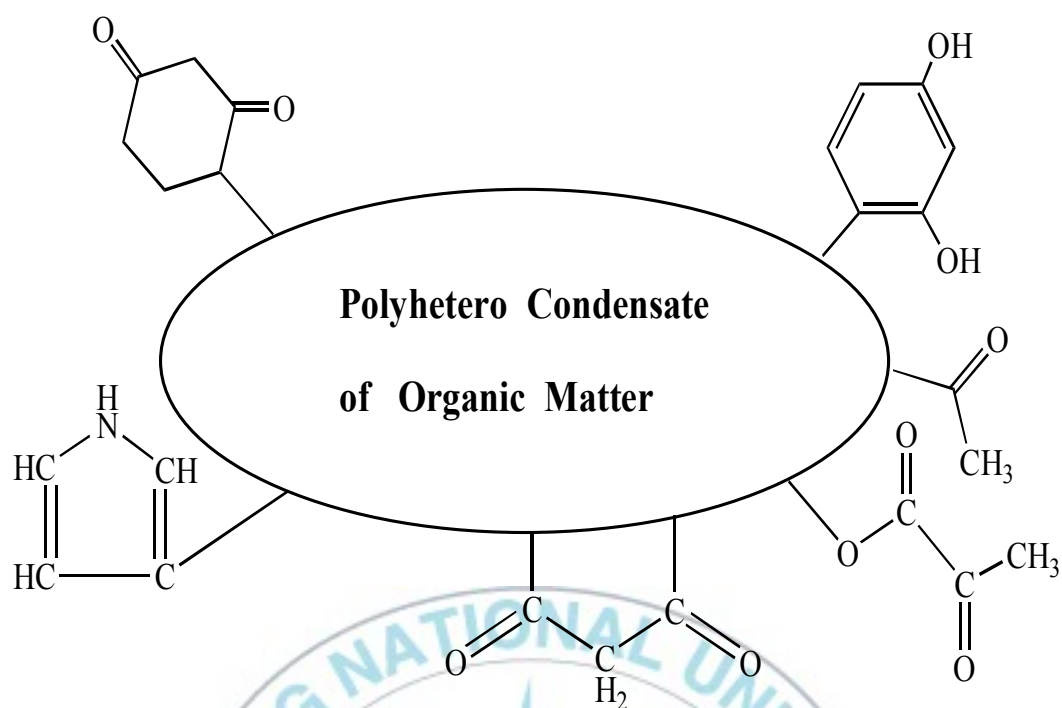


Fig. 2.2 Structure of humic acid.

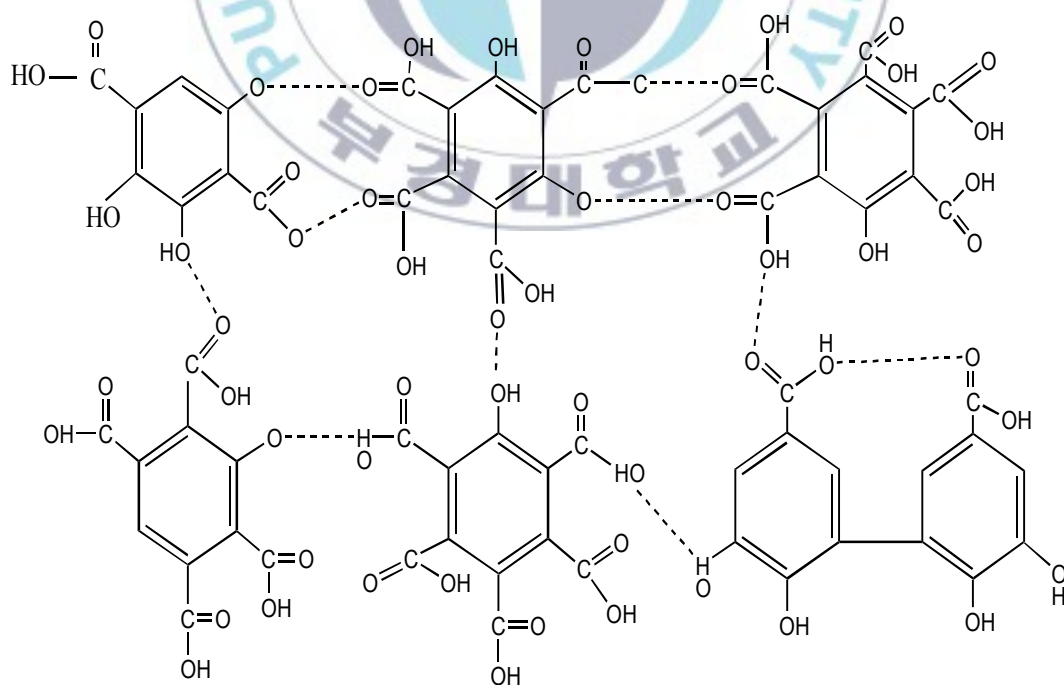


Fig. 2.3 Structure of fulvic acid.

2.2 용존 유기물질의 성상별 분류방법

용존 유기물질의 분류 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총량적인 측정법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정법이 있다. 총량적인 측정법으로 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC), 용존성 유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC), UV 흡광도(UV absorbance), 동화 가능한 유기탄소(Assimilable Organic Carbon, AOC), 생분해 가능한 용존 유기탄소(Biodegradable Dissolved Organic Carbon, BDOC) 등이다. 또한, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 구조적 특성에 따른 이온교환수지를 이용한 방법과 유기물의 겔보기 분자량 분포(Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)를 측정하기 위한 Gel Permeation Chromatography(GPC), Ultrafiltration(UF), X-ray 방법 등이 있다.

2.2.1 이온교환수지에 의한 분류

이온교환수지에 의한 유기물의 분류가 현재 광범위하게 사용되고 있으며, XAD 수지는 수생 humic substance의 분류를 위하여 standard method로서 제안되었다(Thurman and Malcom, 1981).

Fulvic acid, humic acid와 hydrophilic acid는 비이온성 XAD-7HP(acrylic ester, 20 ~ 50 mesh, 평균비표면적 450 m²/g, 평균공극 90 Å)와 XAD-4(styrene divinylbenzene, 20 ~ 60 mesh, 평균비표면적 750 m²/g, 평균공극 80 Å)에 의해 분리된다. Hydrophobic acid는 XAD-7HP 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD-4 수지에 흡착되는 성질을 이용하여 분리할 수가 있다(Malcom, 1985). 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH을 이용하여 수지에서 탈착시킬 수 있으며, 75 ~ 100 %의 회복율을 얻을 수 있다(Collins et al., 1986).

이온교환수지에 의한 유기물 분류는 여러 연구자들에 의해서 물에 대한 친화력에 따라 이온성 및 비이온성 수지를 이용하여 물과의 친화력이 없는 소수성 물질과 친화력이 좋은 친수성 물질로 분리하였다.

Leenheer은 비이온성 Amberlite XAD-8 수지와 양이온 교환수지 및 음이온 교환수지 등을 이용하였다. Fig 2.4를 보면 Leenheer은 hydrophobic base, hydrophobic acid, hydrophobic neutral, hydrophilic base, hydrophilic acid, hydrophilic neutral 등으로 6종류로 분류 하였다.

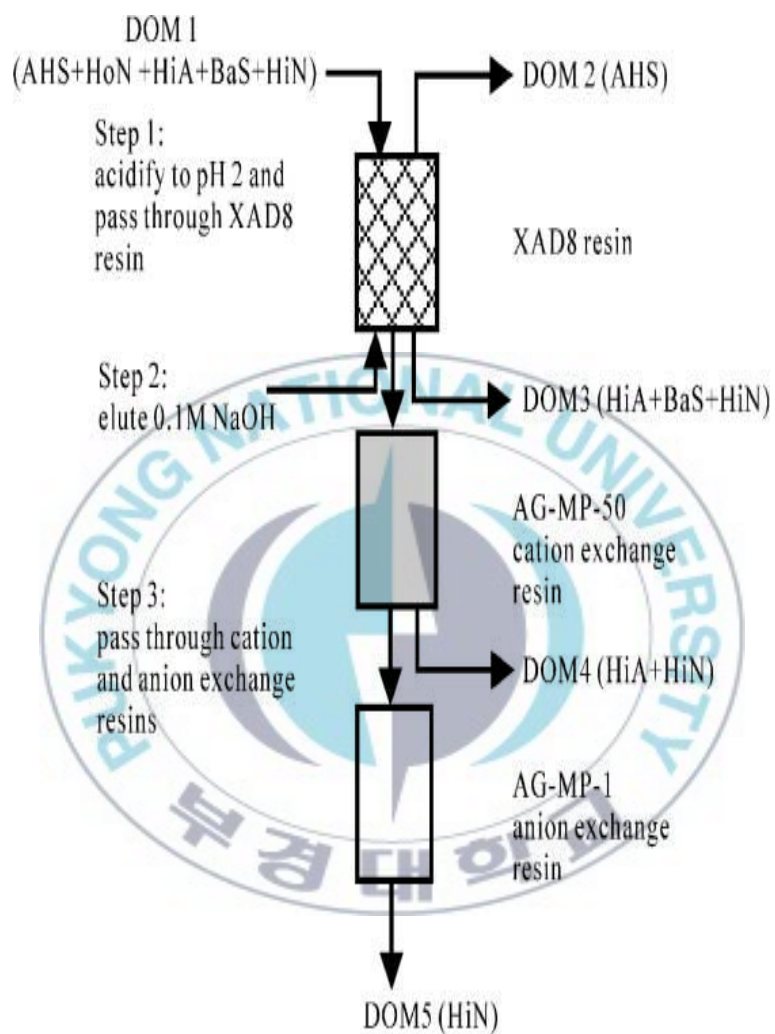


Fig. 2.4 Jerry A. Leenheer.

* Amberlite XAD 수지 특성

Amberlite XAD 수지는 딱딱한 재질로 되어 있으며, 다공성 중합체로 용매에 잘 녹지 않고 높은 공극율과 넓은 표면적을 가지고 있다. Mesh size는 20 ~ 60 Å이며 다양한 공극과 표면 특성을 띠고 있다. 극성 용매중 비극성 용리액을 흡착하기 위해서는 비극성 흡착제가 효과적이며, 중간 극성을 띠는 흡착제는 극성 용매중 비극성 물질을 흡착하거나, 비극성 용매 중 극성 물질을 흡착하는 양쪽 모두 가능하다.

Amberlite XAD 수지는 현재 상업적으로 phenolics, 유기질소, 다양한 방향족 화합물을 수층에서 흡착·회수하는데 쓰인다. 예로 XAD-2 수지는 민감한 분석과정에 사용되며, 지하수, 지표수, 해수 등 humic substance 측정, 확인하는데 사용된다. 그리고 GC분석 등을 위해 유기물을 농축시키는데 사용되기도 한다.

Amberlite XAD 수지 가장 큰 특징은 각각 다른 표면 특성을 가진다는 점이다. 흡착제에 흡착되는 과정은 흡착되는 물질을 흡착제 표면에 붙도록 하는 Van der Waals' force와 그 외 hydrophobic 결합, 이중 상호작용, 수소결합 등 많은 다른 인자들도 포함된다. 어떤 물질이 주어진 흡착제에 잘 흡착 여부를 정확히 예측하는 것은 불가능하다. Fig. 2.5 ~ 2.6는 각 수지의 구조를 나타낸 것이다. 각 유기물이 hydrophobic end와 hydrophilic end를 가지면 hydrophobic end는 XAD-2, 4 수지와 같은 hydrophobic 흡착제에 흡착된다. XAD-7HP, 8 수지 같은 중간 극성의 친수성을 띠는 흡착제는 분자 중 hydrophobic 과 hydrophilic end를 가지는 모두를 흡착한다. 그러므로 수중의 hydrophobic substance와 수중이 아닌 곳의 hydrophilic substance 모두가 잘 흡착된다. 그러나 이런 개념은 일반적인 것이며 예외도 있을 수 있다(Rohm and Haas). XAD 수지에 의한 방법은 수지를 세척하는 전처리 기간이 길기 때문에 많은 시간이 소비되며, 유기물의 흡착과 재생에 의하여 이온강도와 pH의 변화에 따른 유기물의 특성이 변하게 되어 장시간 사용에 따른 회복율이 불안정하게 된다는 단점을 가지고 있으나, XAD 수지는 결합력이 쉽게 변하지 않으며 산, 염기, 유기용매 등에 의해 재생이 가능하다. 따라서, 실험을 위해 사용한 후 분리와 정제를 통해 다시 사용함으로써 오랫동안 사용이 가능하다. 흡착제를 효과적으로 이용하기 위해 흡착된 물질을 제거하는 것이 필요한데 적합한 유기용매를 이용하여 제거하는 것이 효과적이며 methanol이 좋은 용리액으로 쓰인다.

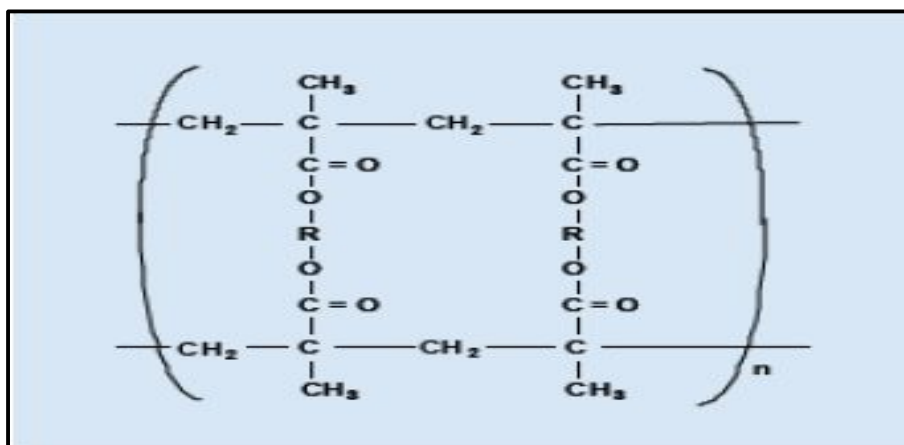


Fig. 2.5 Chemical structure of XAD-7HP resin.

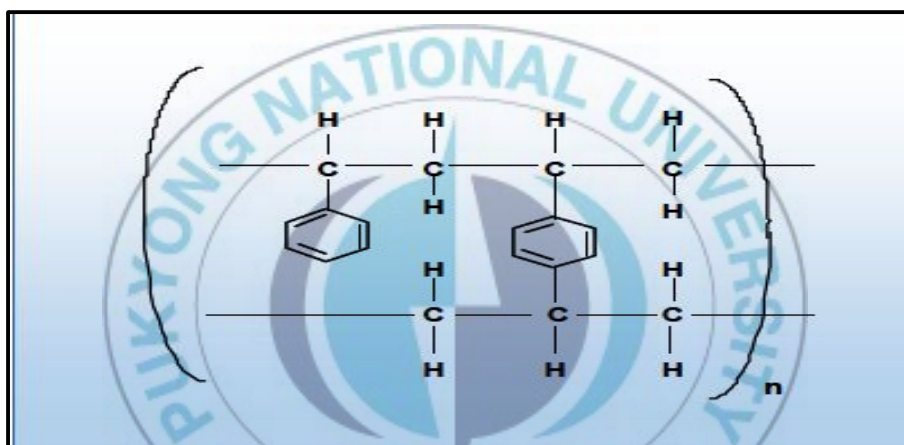


Fig. 2.6 Chemical structure of XAD-4 resin.

Table 2.6 Properties of XAD resins studied

Resin	Composition	Average pore diameter (Å)	Specific surface area (m ² /g)	Specific pore volume (Cm ³ /g)
XAD-1	Styrene-divinylbenzene	200	100	0.69
XAD-2	Styrene-divinylbenzene	90	330	0.69
XAD-4	Styrene-divinylbenzene	50	750	0.99
XAD-7HP	Acrylic ester	80	450	1.08
XAD-8	Acrylic ester	250	140	0.82

2.2.2 분자량 분포특성에 의한 분류

수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예측하는 중요한 정도가 된다 (Chadik and Amy, 1987). 수처리 공정에서의 유기물의 분자량 크기는 제거효율에 직접적으로 영향을 미친다. Humic acid와 fulvic acid는 화학적 응집, 활성탄 흡착, nanofiltration(NF) 등과 같은 공정에 의해 완전히 제거될 수 있다.

유기물질의 분자량 크기별 분류는 겉보기 분자량 분포(Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데 분자량 분포는 서로 다른 분자량 성분의 분리가 사실상 분자의 크기에 기초하기 때문에 겉보기(apparent)라 정의된다. AMWD에 대한 단위는 dalton(Da)을 사용하며, dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위원소인 ^{16}O 의 질량을 1/16으로 조작한 것으로서, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응하는 것이다. 수생 humic substance의 분자량은 500 ~ 100,000 dalton의 범위에 있으며 이런 광범위한 분자량 범위는 humic substance의 발생 특성, humic substance의 집합체 특성과 사용된 분석방법 때문이다 (Thurman *et al.*, 1982). 일반적으로 분자량 분포를 측정하는 방법으로는 gel permeation chromatography(GPC), ultrafiltration(UF), vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등이 있다 (Thurman *et al.*, 1982).

Gel permeation 방법은 분자량 측정보다는 분자의 크기를 측정한 것에 가까우며 ultrafiltration(UF)에 의한 방법은 3 ~ 5 mg/L의 농도 범위에서 유용하게 적용되며, 고농도의 humic substance를 가진 용액은 실제 분자량 분포보다 높게 특정되어 나타낼 수 있다는 단점을 가지고 있다.

Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 humic substance의 회절 반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절 반경을 비교함으로써 얻어진다. 몇몇 상수 원수중의 humic substance에 대한 small-angle X-ray scattering 분석결과에 의하면, humic acid성분은 콜로이드 상이고 fulvic acid 성분이 500 ~ 2,000 dalton의 분자량 범위를 가지는 것으로 나타났다 (Thurman *et al.*, 1982). 상수 원수중의 humic acid는 fulvic acid 보다 더 큰 분자량을 가지며, 하나 이상의 회절 반경을 가진 polydisperse system을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl 작용기와 carboxyl 작용기로부터 초래된다고 보여 진다. 단일 회절 반경을 가진 monodisperse system은 수생 fulvic acid에 존재하고 집합체는 존재하지 않는다. 같은 기술을 사용해서 Thurman과 Malcolm(1993)은 Suwannee river의 fulvic acid에

대한 평균 분자량이 $1,200 \pm 200$ dalton이라는 것을 밝혀냈다.

Vapor pressure osmometry와 ultrafiltration으로 얻어진 fulvic acid의 분자량은 1,000 ~ 1,700 dalton의 범위이다.

분자의 집합체 형성은 pH에 따라 달라진다 (Wershaw and Ponckney, 1971). pH 12.5에서 carboxyl과 phenolic 작용기는 이온화되어 이 작용기들 사이의 수소결합은 형성되기 어렵다. Humic substance 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각으로 분해될 수 있다. 그러나 pH 7과 12.5에서 Suwannee river의 fulvic acid는 1,000 ~ 1,500 dalton의 동일한 분자량 범위를 나타낸다.



2.2.3 ^{13}C , ^1H -NMR spectroscopy

NMR은 ^1H 와 ^{13}C 의 원자핵에 두 가지 스핀이 있으며, 핵을 자장 안에 넣으면 제만효과(zeeman effect)에 의해 핵스핀의 에너지 분리가 일어나며, 여기 공명주파수 전자파를 조사하면 에너지가 흡수가 일어난다. 이 주파를 검출하여 분자구조를 아는 것이 NMR spectroscopy 이다.

시료는 액상과 고체 모두 가능하며, ^{13}C -NMR과 ^1H -NMR 신호를 이용하여 DOC의 유기탄소 구조를 정량·정성 분석 할 수가 있다. Humic substance와 같은 중합체에 대한 일반적으로 특정 작용기 또는 구조적 특성을 정성적으로 확인하기 위하여 사용된다.

유기물의 탄소구조 형태에 대한 정보는 ^{13}C -NMR 스펙트럼의 화학적 이동 (Chemical shift) 값 분석을 통해 알 수 있다. Table 2.7에 볼 수 있듯이 ^{13}C 의 화학적 이동 값은 일반적으로 0 ~ 250 ppm으로 넓은 범위에 걸쳐서 나타나며 각 화학적 이동 값은 분자의 탄소구조 특성에 대한 정보를 제공한다.

Table 2.7 Structural assignments for ^{13}C -NMR spectra

Chemical linkage	Compound type	Chemical shift range (ppm)
C-H	Hydrocarbon	0-55
C-N	Amines, amides, proteins	40-55
O-CH ₃	Methoxy groups in tannins and lignins	55-60
C-O	Aliphatic alcohols, ethers, and esters	60-90
O-C-O	Anomeric carbon in carbohydrates, lactols	90-110
Φ	Aromatic carbon	95-165
Φ -O	Aromatic esters, ethers, and phenols	135-165
O=C-O, O=C-N	Carboxylic acids, esters, amides	160-190
O=C-C=C	Flavones, quinones	170-200
O=C-C	Aliphatic and aromatic ketones	190-250

피크면적(peak area)의 부분 합에 대한 각각의 피크면적 비는 결합하고 있는 수소의 양을 상대적으로 나타내기 때문에 많은 연구자들이 humic substance의 방향족 함량과 부식도를 측정하기 위해서 ^1H -NMR 스펙트럼을 이용해 왔다.

Ma 등은 스펙트럼을 더욱 세분화 하여 4개 부분의 공명대로 구분하였으며, Table 2.8에서보면 region I (0 ~ 1.6 ppm)과 region II (1.6 ~ 3.2 ppm)는 일반적으로 지방족 양성자를 의미하며, region IV (6 ~ 8.5 ppm)는 방향족 양성자를 나타낸다.

Table 2.8 ^1H -NMR chemical shift regions

Chemical shift region δ (ppm)	Assignment
I (0~1.6)	Terminal CH_3 , and CH_2 , CH of methylene chains, etc.
II (1.6~3.2)	CH_3 , and CH_2 , CH proton α to aromatic or carboxyl groups, etc.
III (3.2~4.3)	Protons on carbon α to oxygen, carbohydrates, etc.
IV (6.0~8.5)	Aromatic protons (including quinone, phenol, etc.)

2.2.4 FTIR(Fourier Transform Infrared) spectroscopy

FTIR(Fourier Transform Infrared) 스펙트럼은 C, H, O 및 N 등의 상호 화학적 결합을 포함하는 특정 작용기를 확인하기 위해서 주로 사용된다. FTIR에 의한 DOC의 성상 분석은 DOC내의 단백질 성분을 확인하는데 유용하며, DOC의 친수성과 소수성의 특성을 구분하는데 사용되고 있다.

Table 2.9에서 보면 $3,400 \sim 3,300 \text{ cm}^{-1}$ 수산기에 해당하며, $2,950 \sim 2,850 \text{ cm}^{-1}$ 는 지방족의 C-H, C-H₂, C-H₃ stretching으로 판단된다.

Table 2.9 Infrared frequency bands for biomolecular structures in NOM isolates

Biomolecule	Frequencies (cm^{-1}) and Structure
Carbohydrates	$3,400 \sim 3,300(\text{O-H})$; $1,100 \sim 1,000(\text{C-O})$
Fulvic acid	$3,400 \sim 3,300(\text{O-H})$; $2,700 \sim 2,500(\text{COOH})$; $1,760(\text{COOR})$; $1,720(\text{COOH})$; $1,660 \sim 1,6630(\text{C=O})$; $1,280 \sim 1,150(\text{C-O})$; COOH
Hydrocarbons	$2960(\text{CH}_3)$; $2940(\text{CH}_2)$; $1460(\text{CH}_2)$; $1380(\text{CH}_3)$
Proteins	$1660(\text{Amide-1 band; N-C=O})$; $1550(\text{Amide-2 band; N-C-O})$

2.2.5 Elemental analysis

원소분석은 DOC의 C, H, O, N, S 성분을 정량화 하여 DOC에서 분리된 친수성, 소수성 물질, humic substance의 형태 사이의 경향을 확인하고 구조식을 제안하는데 사용될 수 있다.

Steelink (1985)는 humic substance의 원소 성분이 유래와 성질의 대표적인 지표라고 하였고, 원자의 비(예를 들어, H:C, O:C, N:C)로 수생 humic substance의 원소 성분을 분류했다. 원소분석 C:N비는 하천에 유입되는 입자상 유기물질의 기원을 파악하는데 흔히 사용된다. 수생의 유기물질은 상대적으로 O:C 비가 높고 방향족 탄소성은 적어, 토양 humic acid에 비해 친수성에 가깝다. 수생의 humic과 fulvic acid는 각각 0.50과 0.60의 O:C 비를 가지며, 수생 humic acid는 토양의 humic acid 보다 높은 O:C 비를 가지고, 수생 fulvic acid의 탄수화물 함유가 더 낮다 (Thurman and Malcolm, 1983). Thurman (1985)은 Suwannee River의 fulvic과 humic acid가 4 % 이하의 탄수화물로 구성된다고 밝혔으며, H:C의 비는 토양과 수생의 humic과 fulvic acid에 대해 약 1.0이다 (Thurman, 1985).

Table 2.10 Average elemental of humic substances and transphilic acids isolated from surface waters

Fraction	C	H	O	N	S	C:O	C:H	C:N	n
	Contribution Mass (%)								
HA*	53.1±	4.5±	37.4±	2.1±	1.5±	1.4±	28.3±	12.1±	12
	2.9	0.6	2.1	0.7	0.9	0.1	11.1	2.3	
FA*	53.2±	4.8±	38.3±	1.4±	0.8±	1.4±	43.7±	11.2±	24
HPOA*	2.5	0.7	2.0	0.6	0.4	0.1	18.5	1.6	
THIA*	45.8±	4.4±	43.9±	2.5±	1.0±	1.0±	24.1±	10.6±	10
	3.6	0.5	2.1	1.1	0.5	0.1	13.1	2.0	

source : Adapted from Reckhoe et al.,1990, Martin 1995.

* HA; Humic acid, FA; Fulvic acid, HPOA; Hydrophobic acid, THIA; Transphilic acid

2.2.6 Fluorescence spectrometry

Fluorescence spectrometry는 UV 흡광도계 보다 DOC의 구조에 더욱 민감하다. 특히 DOC의 형광광도는 DOC의 분자량, 분자구조, 금속이온과의 착화합물 정도에 매우 민감하게 변화한다. 형광분석의 경우 여기파장과 방출파장의 두 가지 파장에 대해 적절하게 선택함으로써 측정하려는 물질에 대한 선택도를 높일 수 있으며, 분석 감도가 높아 1 mg/L 이하의 저 농도 물질을 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 측정방법에는 여기(excitation)파장을 일정 값에 고정시키고 전체 방출(emission) 스펙트럼을 보는 방출파장 스펙트럼과 방출파장과 여기파장의 차이를 일정하게 고정시킨 채 전구간의 여기파장에 대해 scanning하는 synchronous 형광 스펙트럼, 그리고 여기파장과 방출파장 대해 전체적으로 동시에 scanning을 하여 3차원 정보를 얻어내는 형광 Excitation-Emission Matrix(EEM)이 있다.

Ferrari and Mingazzini (1995) 은 용존 유기물질 synchronous 스펙트럼 특징을 파장에 따라 4가지 영역으로 구분하였다. 270 ~ 300 nm 사이의 형광세기는 단일 방향족 고리구조와 단백질계 탄소구조, 310 nm와 370 nm에서 나오는 형광세기는 2중 방향족 고리탄소 구조, 370 ~ 400 nm에서의 형광세기 피크는 펄빅산 구조 (Fulvic-Like Fluorescence; FLF), 그리고 460 nm 이상은 휴믹산 구조 (Humic-Like Fluorescence; HLF)와 관련이 있다고 보고하였다.

3차원 형광 EEM에는 전 파장에 대한 형광 스펙트럼을 포함하고 있기 때문에 synchronous 스펙트럼과 같이 단백질계, 펄빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 4가지 영역으로 구분하였으며, Table 2.11에 나타내었다.

Table 2.11 Major component types in EEM spectra

Range of Excitation (nm)	Range of Emission (nm)	Component Type
330~350	420~480	Humic-like
250~260	380~480	Humic-like
310~320	380~420	Marine humic-like
270~280	300~320	Tyrosine-like, protein-like
270~280	320~350	Tryptophan-like, protein-like, or phenol-like

* 형광지표(Fluorescence Index)

McKnight (2001) 등은 해수, 하천, 호소 등 다양한 지점에서 얻어진 시료를 이용하여 370 nm 여기파장에서 측정한 방출 스펙트럼 결과, 자체생성 용존 자연 유기물질이 많은 시료일수록 형광의 세기 비율이 2에 가까운 값을 보이며, 산림이나 토양 유기물질 생성에 기원을 둔 외부생성 용존 자연 유기물질은 형광세기 비율이 낮아진다고 하였다. 이를 바탕으로 370 nm 여기파장에서 측정한 스펙트럼 비율 (F_{450}/F_{500})을 내부생성 유기물질과 외부생성 유기물질을 구분하는 하나의 지표로 제시하였다. McKnight (2001) 등에 의해 정해진 형광비율은 이후 형광지표 (fluorescence index)로 정의 되어 많은 연구자들에 의해 보편적으로 사용해 오고 있다. 형광지표 수치가 높을수록 조류나 미생물의 활동과 관련이 깊은 유기물이 많은 반면 그 수치가 낮으면 토양이나 식물 유기물 부패와 관련이 있는 유기물질 특히 휴믹물질이 많다고 하였다.

Kalbitz and Geyer (1999)는 다양한 토지이용도를 가지는 토양을 사용하여 synchronous 형광 스펙트럼을 분석한 결과 농업활동이 활발한 토양일수록 휴믹화가 많이 진행되어 여기파장이 400 nm와 360 nm에서의 형광세기 비율이 높아진다는 것을 보여주었다. 이후 다양한 육질성 기원의 유기물을 대상으로 Kalbitz 휴믹지표가 높을수록 유기물의 성상은 방향족 탄소구조가 많으며 고분자의 단단한 탄소구조로 이루어져 있음을 보여주었다.

Zsolnay et al (1999)는 토양의 휴믹화 정도에 따라 여기파장 254 nm에서의 방출 형광세기가 장파장으로 갈수록 증가한다는 것에 착안하여 방출 스펙트럼 파장 300 nm에서 480 nm까지의 형광세기 합에서 앞에서 1/4에 해당하는 부분과 마지막 4/4에 해당하는 부분의 비율을 휴믹지표로 제시하였다.

Milori et al (2002)는 토양시료의 휴믹화 지수를 평가하기 위해 여기파장 465 nm에서의 방출 형광스펙트럼 중 485 nm와 550 nm 사이의 형과 세기 합을 사용하여 Kalbitz와 Zsolnay 휴믹지표와 유사한 상관관계를 얻었다.

2.2.7 Pyrolysis GC/MS

Pyr-GC/MS는 유기물 분자를 고온상태에서 여러 개의 파편으로 파쇄하고 크로마토그램 내의 고분자 생분해성 물질 중 서로 다른 파쇄성분을 네 가지의 주요 생고분자 유기물 그룹으로 통합하여 지정하는 것이다. 토양, 퇴적토, 물 시료에 직접 적용 가능하며, 열분해에 의한 분석은 DOC의 특정성분에 대한 자료를 제공한다. 예로서 다양한 자연수에 분리된 유기물질로부터 다당류(polysaccharides) 분포는 methylfuran, furfural 등의 furan 유도체 유기파편으로, 아미노당 그룹 분포는 acetamide 파편으로부터, 마지막 폴리페놀 그룹분포는 페놀, cresols, dimethylphenol 파편의 합으로 계산할 수 있다. 그 외 lignins과 tannins 유기성분 구분도 가능하며 유기물 성분 그룹을 Table 2.12에 나타내었다(Saiz-Jimenez 1994, Göbbels and püttmann 1997).

Table 2.12 Specific pyrolysis fragments of biopolymers

Type	pyrolysis by-products
Polysaccharides	Hexoses and pentoses: furan, furfural, methylfuran, levoglucosenone, acetic acid
Proteins	Pyridines, pyrroles, indoles, nitriles; phenol, paracresol (from tyrosine); toluene, styrene (from phenylalanine); indole from tryptophane, pyrrole, methylpyrrole
Amino sugars	Amides (acetamide, ethanamide), acetic acid,
Polyhydroxy-aromatics	Phenolic compounds
Lignins	Methoxyphenols
Tannins	Catechol

2.2.8. UV흡광도에 의한 분류

UV 빛의 흡수정도는 용존 DOC에 함유된 방향족 화합물에 따라 달라진다. 용존 유기물질의 방향성성분은 254 nm에서 UV흡광도(UV_{254}) R^2 가 0.70 ~ 0.94인 높은 상관관계를 나타낸다고 보고되어 있다.

용존 유기물질은 분자 구조상 방향족 성분이나 복합 이중결합(conjugated double bond) 구조를 가진다. 이 구조를 가지는 유기화합물은 자외선(UV) 빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다.

254 nm 파장에서 UV흡광도는 humic substance을 함유한 물의 DOC 측정 대용으로 사용하기에 효과적이고 간단한 측정법이다. UV 흡광도 비(specific UV absorbance, SUVA)는 시료의 UV/DOC를 측정하여 생분해 가능성을 평가하는 간접적인 방법이다. SUVA는 방향족 탄소함량과 정량적인 상관성이 높아 유기물의 방향족 탄소함량의 지표로 흔히 사용된다 (Kalbitze *et al.*, 2003a). Humic과 fulvic acid와 같은 hydrophobic acid는 상대적으로 높은 SUVA를 갖는다. SUVA값의 크기로 humic acid > fulvic acid > transphilic > hydrophilic 순이다. Edwald and Van Benschoten (1990)은 다양한 수원에 대하여 SUVA의 측정을 통해 SUVA의 값에 따른 유기물질의 제반 특성을 다음과 같이 분류하였다

SUVA : 4~5 m^{-1}/mg DOC

수중 DOC 성분은 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자 물질을 많이 함유하고 있다. DOC 농도가 응집제 소모량에 큰 영향을 미치며, 응집에 의한 DOC의 제거가 용이하다.

SUVA : < 3 m^{-1}/mg DOC

수중 DOC 성분은 주로 non-humic 물질로 이루어져 있으며, 친수성, 비방향족 물질과 저분자 물질을 많이 함유하고 있다. 응집에 의한 DOC의 제거가 낮다.

용존 유기물질의 생분해성 정도는 SUVA와 1,000 dalton 이상의 유기물 함량에 반비례한다. 용존 유기물질의 평균 분자량이 증가함에 따라 SUVA가 증가한다. SUVA가 작은 용존 유기물질은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서 보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게

전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 용존 유기물질을 오존처리 할 경우 소수성 성분은 친수성 성분으로, 고분자 물질은 저분자 물질로 전환되어 SUVA가 상대적으로 낮아지고 이에 따라 생분해성이 증가하게 된다.

Table 2.13 Characteristics of NOM from Forge pond (*Reckhow et al.*,1992a)

Fraction	% of DOC*	AMW#	Charge**	SUVA
			($\mu\text{eq}/\text{mgC}$)	(m^{-1}/mgC)
<u>Hydrophobic</u>				
Humic Acid	7	70	5~10	6~6.5
Fulvic Acid	38	30	10~15	4~4.5
Weak	4	65	5	3.5
Bases	1.5	ND	-	< 1
Neutrals	8	35	-	< 1
<u>Hydrophilic</u>				
Acids	8	40	45	1
Bases	3	60	-	3
Neutrals	22	40	-	3.5<4

* Initial DOC of 6.6 mg/L

Apparent Molecular weight as % of DOC

** Negative charge density at pH 8

2.2.9 생물학적 분해도에 따른 분류

자연수계 내에 함유된 대부분의 용존 유기물질은 빠른 생분해가 일어나지 않는 물질로 알려져 있으나, 용존 유기물질 중 일부분은 다양한 호기성 조건에서 미생물의 탄소원이나 에너지로 이용되어 생분해가 쉽게 일어나기도 한다고 알려져 있다.

Rice 등은 수중의 유기물에는 극성과 비극성 두 가지가 있으며 이와 같은 극성과 비극성 형태의 유기물질은 각각 생분해성과 난분해성 물질로 분류하였다. 생분해에는 분자크기, 유기물질의 화학적 특성 등 많은 요소가 중요한 변수가 된다.

Table 2.14 Organic matter type

Type	polarity /non polarity	Biodegradable /Refractory	substance
I type	polarity	Biodegradable	low molecular humic substance
II type	polarity	Refractory	High molecular humic substance
III type	non polarity	Biodegradable	aliphatic/aromatic hydrocarbon
IV type	non polarity	Refractory	Halogenated organic

수중의 DOC는 생분해도에 따라 두 가지로 나누어진다. 미생물에 있어서 에너지와 탄소원으로 사용되는 BOM(Biodegradable Organic Matter, 생분해 가능한 유기물질)과 생분해되기 어렵고 박테리아의 재성장에는 영향을 미치지 않는 ROM(Refractory Organic Matter, 난분해성 유기물질)이다. BOM은 일반적으로 아미노산, 단백질, 펩타이드, 탄수화물, 지방산 등의 작은 분자량을 가진 화합물이며, ROM은 분해가 어려운 난분해성으로 형태는 주로 휴믹질과 같은 거대 복합분자라고 추정되고 있다. 하지만 몇몇 연구에서는 이와 같은 분류에 있어 주의를 요구하고 있다 (Volk *et al.*, 1997). 즉, BOM은 저분자 화합물들과 고분자 화합물들을 같이 함유하고 있으며, 몇몇의 저분자 화합물들은 신진대사를 위해 바로 사용되어 질 수도 있기 때문이다.

Volk *et al.* (1997)의 연구에서는 휴믹물질의 27 %가 생물막을 형성하는 박테리아에 의해 분해되는 것을 보여주었다. 또한, 평균적으로 휴믹물질의 75 %가 BDOC로 구성되어 있고, BDOC의 30 % 정도가 100,000 dalton 보다 큰 분자들로 구성되어 있다고 하였다.

처리 수 중에 포함되어 있는 BOM은 상수관망 내에서 병원균이나 박테리아, 무척추동물들의 증식을 야기하여 냄새, 색도 및 생물부식 등의 여러 가지 문제를 유발한다 (Lee et al., 1980: Huck, 1990: LeChevallier et al., 1991). 이러한 BOM은 종속영양 박테리아가 새로운 세포성 물질을 생산하는데 있어 필요한 에너지와 탄소원으로 제공된다. 이렇게 종속영양 박테리아는 관망 내에서 생물 막을 형성하여 지속적인 성장을 하며, 형성된 생물 막은 관망 내에서 수질을 저하시키고, 관 부식을 가속화시키는 등 다양한 수질악화 요인으로 작용 된다 (Videla, 1996). 현재, 종속영양 박테리아는 잔류염소 유지 차원에서 억제되고는 있지만, 과도한 염소주입은 소독부산물에 의한 건강에 위험을 증대시키고 특히, 산화력이 강한 유리염소라 할지라도 관의 벽면이나 잔류 입자상에 부착한 세균에 대한 소독 효과가 낮은 것으로 알려져 있다 (Norton and LeChevallier, 2000: Ridgway and Olson, 1981). 따라서 낮은 잔류염소 농도 하에서 세균 증식을 막고, 생물학적으로 안정된 수도수의 공급이 중요하다는 인식이 높아지고 있다.

Fig 2.7에서 수중의 BOM은 AOC(Assimilable Organic Carbon, 동화 가능한 유기탄소)와 BDOC(Biodegradable Dissolved Organic Carbon, 생분해 가능한 용존 유기탄소)로 구성됨을 알 수 있다 (Van der kooij et al., 1982).

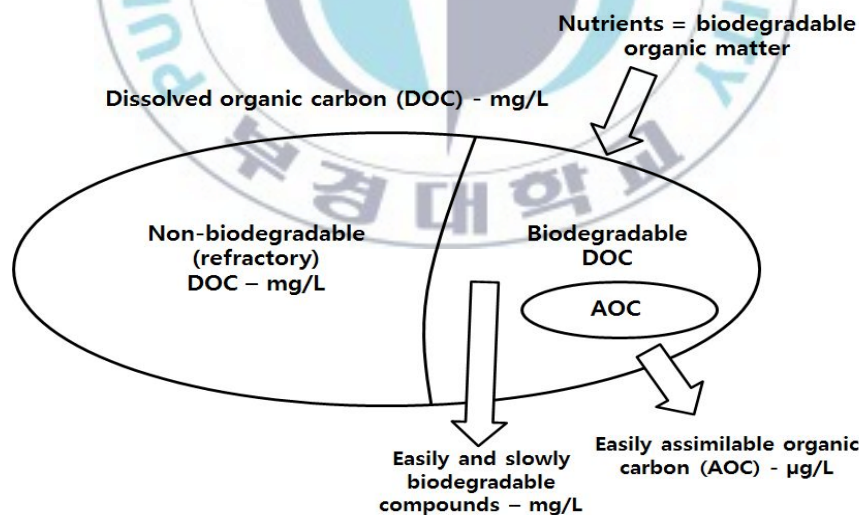


Fig. 2.7 Fractionation of organic matter.

용존 유기물질은 다양한 화합물의 복합체로 존재하기 때문에 정량·정성분석이 매우 어렵고, 이를 측정하기 위해서는 bioassay 방법을 이용하여 측정이 가능하다 (Amy, 1993).

AOC는 BODC중에서 종속영양 박테리아들의 생체량(biomass)으로 전환되는 한

부분을 나타낸 것으로 *pseudomonas fluorescens* P17과 *Spirillum* NOX같은 순수 박테리아를 이용하여 시료수 중에 접종시킨 후 박테리아의 성장을 콜로니 수, ATP(adenosinetiphosphate) 및 탁도 등을 측정하여 배양기간 동안에 최대 성장수 (N_{max})와 acetate나 oxalate성장물을 이용하여 AOC 농도를 환산하여 구한다 (Van der Kooij and Hijnen, 1984; LeChevallier et al., 1993).

BDOC는 종속영양 박테리아에 의해 무기화(mineralization) 되는 DOC의 한 부분을 나타내는 것으로 정수처리 공정에서 생물학적으로 산화되어 질수 있는 유기탄소를 측정하는 것이다 (Huck, 1990). 수중 식물성 플랑크톤에 의해 세포막 밖으로 DOC를 배출하는 것과 UV₂₅₄ 또는 오존에 의해 부식물질이 분해되어 생성되는 것이 있다. BDOC는 시료 원수 중에 존재하는 부유성 박테리아나 완속 여과지의 모래에 부착되어 있는 부착 박테리아와 같은 환경에 존재하는 박테리아로 구성되어진 접종물을 이용하여 접종한 후, 접종하기 전의 초기 DOC와 배양기간 동안 측정되는 최소 DOC와의 차이로 구할 수 있다 (Servais et al., 1987; Frias et al., 1992).



* 난분해성 용존 유기물의 특성

수계 내 생분해성 유기물을 정량화하는 방법 중 하나인 암실배양 후 유기탄소 농도 측정법은 난분해성 물질 표준방법을 제시하였다. Servais 등 (1989)은 28일 암실배양 후 유기탄소 농도를 측정으로 난분해성 물질을 정량화 하는데 적절한 방법으로 제시되었으며, 생분해에 따른 조성변화는 유기물의 난분해성화와 관련하여 환경 중 유기물 변환에 주요 인자로 널리 인정된다.

Table 2.15에서 Ogawa 등은 glucose와 glutamate 암실 배양실험에서 생분해성 물질인 glucose와 glutamate 농도는 암실 배양기간 동안 크게 감소하였지만, 28일 이후 급격한 농도변화는 보이지 않았다. 이로서 생물학적 분해가 용이한 유기물도 생분해 과정에서 유기물질의 일부가 휴믹화 과정을 거쳐 난분해성 물질로 전환될 수 있다고 하였다 (Ogawa et al., 2001; Barker and Stuckey, 1999).

Table 2.15. Chemical composition of bacterially derived DOM in the glucose and glutamate experiment (Ogawa et al., 2001)

Chemical composition	Glucose				Glutamate			
	Incubation time (days)				Incubation time (days)			
	2	4	7	365	2	4	9	560
Concentration of the bulk DOM (μM)								
DOC	30	18	16	11	18	13	14	9
DON	2.0	0.7	0.6	1.2	3.1	2.4	1.5	0.7
C:N molar ratio								
Bulk	32	26	28	8.9	5.1	5.7	9.3	13
Total	7.5	7.9	9.2	4.6	3.5	3.1	3.3	3.6
characterized								
Uncharacterized	41	37	37	10	5.4	6.3	12	14
THAA* composition (mole %)								
Acidic	26	27	21	30	26	12	17	28
Basic	12	10	11	11	8	6	7	8
Neutral	23	27	31	41	24	56	36	46
Hydrophobic	38	36	37	18	41	27	40	18

* Total Hydrolyzable Amino Acids

생분해에 의한 유기물 성상 변화는 초기 유기물의 성분 및 구조, 미생물의 종류, 온도 등의 다양한 수 환경에 의해 달라지는 것으로 알려져 있다 (Hertkorn *et al.*, 2002). 수계에 유입된 유기물은 생분해를 통해 이산화탄소의 무기화(mineralization) 또는 생물학적 변환 과정을 거친다. 기존 연구에 따르면 일반적으로 용존 유기물질은 생분해 과정을 거치면서 탄수화물, 단백질 계 등의 친수성 유기물이 미생물의 먹이로 우선적으로 사용되고 방향족계의 난분해성 유기물이 잔류 또는 생성되는 것으로 보고되었다. 이러한 변환과정은 유기물의 기원과 화학적 조성 및 특정 미생물 종이나 군집 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

Kalbitz 등은 육지성 기원의 DOM을 대상으로 BDOC실험을 통해 배양시간이 경과함에 따라 생분해성 유기물 중 일부가 탄수화물 및 아미노산이 난분해성 물질인 휴믹물질과 결합 하는 등 난분해성의 방향족 탄소함량이 높은 고분자 물질이 생성됨을 보고한 바 있다.

Yano 등은 토양기원의 용존 유기물에서는 10 ~ 50 % 의 낮은 생분해율을 보이는 반면, 휴믹화가 덜 진행된 산림기원(낙엽, 갈대 등)에서는 60 ~ 90 %의 높은 생분해율을 보이는 것으로 보고하였다. 이는 생분해가 진행될수록 보다 난분해성을 띠는 단단한 고분자 물질로 변형됨을 알 수 있다 (Aiken, 1985).

Namour and Mouller (1998)은 하수처리장 방류수를 대상으로 배양실험을 통해 휴믹물질과 같은 난분해성 물질이 10 ~ 40 %이상 증가하는데 이는 방류수에서 생물학적 처리공정과정에서 생분해성 유기물이 제거되면서 상대적으로 분해가 어려운 난분해성 물질이 잔류 또는 생성되었기 때문에 높은 난분해성 물질을 보였다.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 수질분석 방법

본 실험의 분석은 Standard method (APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.1과 같다.

Table 3.1 Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instrument
pH	—	pH meter (HORIBA, F-54BW)
Turbidity	NTU	Turbidimeter (HACH, 2100N)
TOC (DOC)	mg/L	TOC Analyzer, Model TOC-V _{CPH} , SHIMADZU
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	UV-Visible Spectrophotometer (UV-1650PC, SHIMADZU)

3.1.1 DOC (Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 용존성 유기물의 농도를 정량화하기 위해 용존성 유기탄소를 측정하였다. DOC는 0.45 μ m membrane filter (cellulose acetate)로 시료를 여과한 후 TOC analyzer (TOC-V_{CPH}, SHIMADZU, Japan)로 분석하였다. 분석 결과는 총 2회 분석하여 사용하였다.

3.1.2 UV₂₅₄ (UV 254 nm absorbance, cm⁻¹)

여러 유기탄소 화합물들은 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물(aromatic substance), 불포화 지방족 화합물(unsaturated aliphatic compounds), 포화 지방족 화합물(saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV₂₅₄ nm가 UV 흡광도를 결정하는데 유기물질의 변화 상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다.

시료는 GF/C 필터로 여과한 후, 그 여액을 UV-Vis spectrophotometer (UV-1650PC, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 측정하였다. 분석 결과는 총 3회 분석하여 평균하여 사용하였다.

3.1.3 Specific UV Absorbance (SUVA : UV_{254}/DOC ratio)

분자 구조상 방향족 성분이나 복합이중결합 (conjugated double bond)구조를 가지는 유기화합물은 자외선(UV) 빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서 254 nm의 파장에서의 UV 흡광도는 humic substance을 함유한 시수의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 유기물의 특성변화 및 제거 정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다.



3.2 DOM 성상별 분류

DOM은 물에 대한 친화력에 따라 분류 할 수 있으며, Humic acid 와 fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-7HP와 XAD-4에 의해 분리된다.

본 실험에서는 DOM을 소수성 물질과 친수성 물질을 분리하기 위하여 Amberlite XAD-7HP(acrylic ester, 20 ~ 50 mesh, 평균비표면적 450 m²/g, 평균공극 90 Å) 과 Amberlite XAD-4(styrene divinylbenzene, 20 ~ 60 mesh, 평균비표면적 750 m²/g, 평균공극 50 Å)를 이용하였다. 각 수지를 사용하기 전 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에, 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다(Thurman *et al.*,1981). 수지의 cleaning process는 다음과 같다.

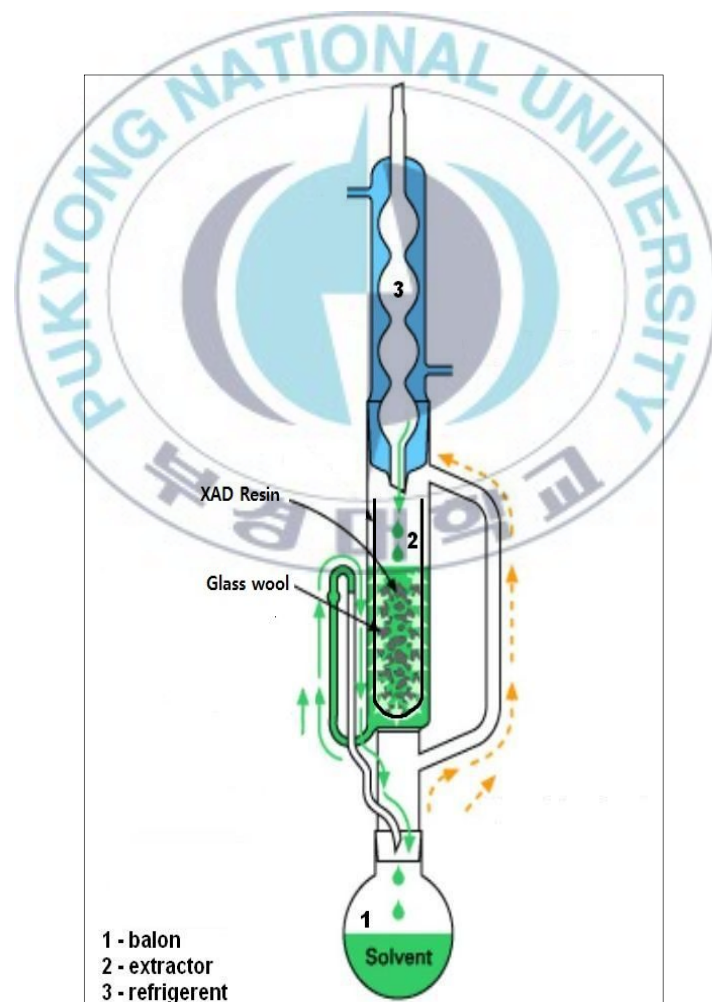


Fig. 3.1 Soxhlet extractor.

- ① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해서 hexane, methanol, acetonitrile, methanol 순으로 각 용매를 24시간 동안 Soxhlet 추출한다.
- ③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1N NaOH 용액에 보관한다.
- ④ 칼럼에 전처리된 수지를 충전 한다.
- ⑤ 순수, 0.1N NaOH, 0.1N HCl의 순으로 칼럼의 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하로 될 때 까지 산과 염기를 통과 시킨다 (*Thurman et al.*, 1981; *Daignault et al.*, 1988; *Aiken; Leenheer*, 1981).

이 때 칼럼에 충전 된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안 되며 실험하는 동안 적어도 수지 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 축축이 유지한다. 그리고 시수의 통과속도는 10 mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

준비한 시료는 0.45 μ m membrane filter로 여과시킨 후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-7HP 수지에 통과 시킨다. Amberlite XAD-7HP 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1N HCl 로 산성화 시키고 2시간 방치한 후 0.45 μ m membrane filter로 여과하여 그 여액을 fulvic acids로 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1N NaOH로 용해시켜서 그 용액을 humic acids로 분류하였다 (*Yeh et al.*, 1993). 그리고 XAD-4 수지를 통과한 유출수를 hydrophilic 으로 분류하였고, XAD-7HP과 XAD-4 수지를 통과한 유출수 간의 차이를 transphilic 으로 분류하였다 (*Croue et al.*, 1999). 모든 수지 통과 시 유속은 10 mL/min 으로 유지하였다.

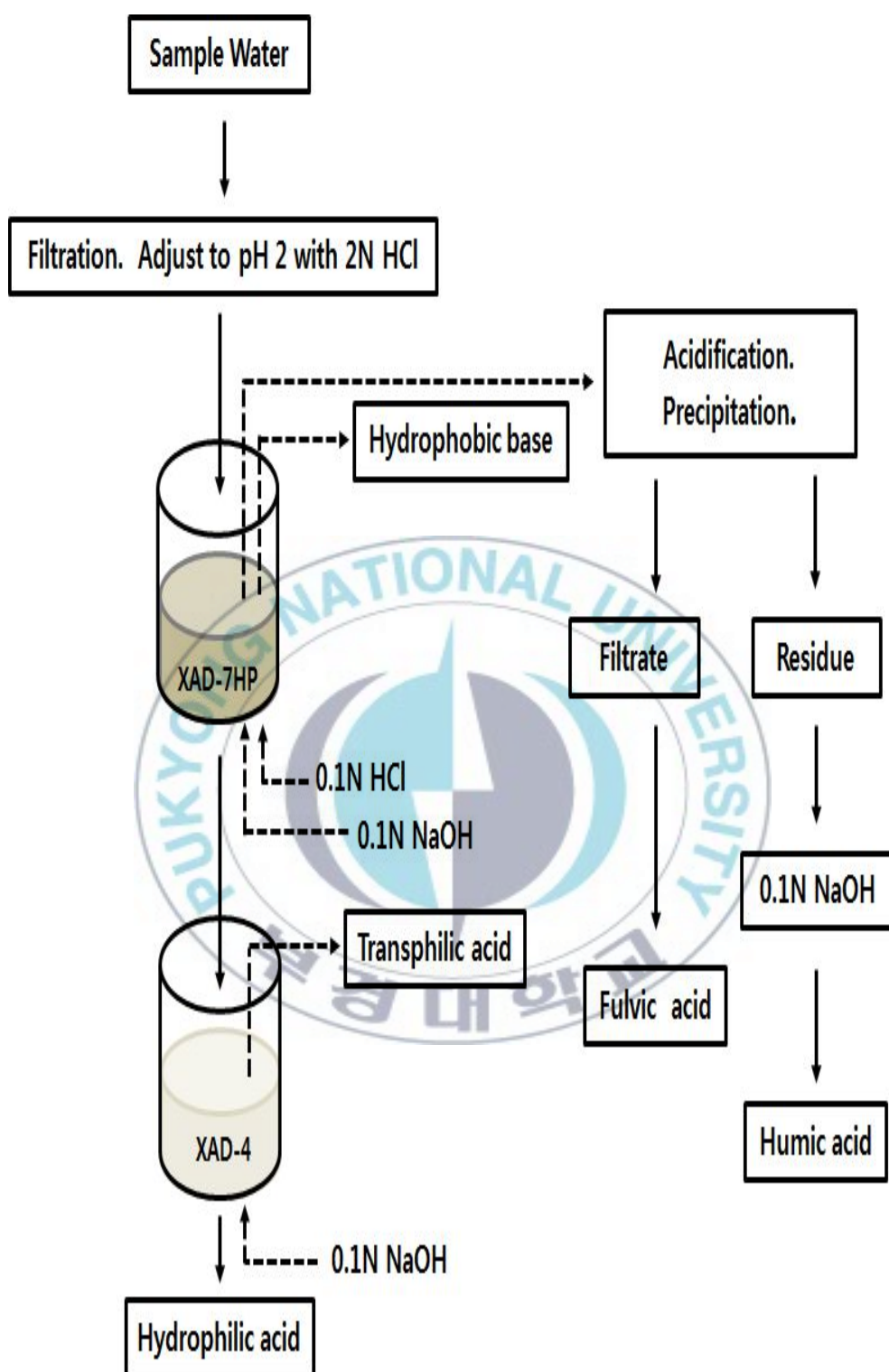


Fig. 3.2 Analytical procedure for natural organic matter fraction.

3.3 난분해성 용존 유기물 분석

용존 유기물질 중 생분해 성분(BDOC)은 종속영양 박테리아에 의해 무기화(mineralization)되는 DOC의 한 부분을 나타내는 것으로 생물학적으로 산화되어질 수 있는 유기탄소를 측정하는 것이다 (Huck, 1990). 초기 DOC농도와 박테리아 식종(inoculation)후 일정기간 배양하여 DOC가 최소농도에 도달하였을 때와의 차이를 측정하는 원리이며(Frias *et al.*, 1992), 실험 전에 vial을 세제로 여러 번 세척한 후, 질산으로 세정하여 3차 증류수로 3번 이상 행군 다음, 회화로에서 550 °C로 4시간 동안 열처리 하여 잔존하는 유기물질을 모두 태운 후 실험에 사용하였다.

0.2 μ m membrane을 3차 증류수로 여러 번 세척 후, 샘플을 막에 여과시킨다. 0.2 μ m membrane로 여과한 시료수 (초기 DOC) 200 mL를 주입하였으며, 시료 중에 존재하는 유기탄소가 미생물의 대사에 제한 인자로 작용되도록 하기 위해 시료에 KH_2PO_4 8.5 mg/L, K_2HPO_4 21.75 mg/L, Na_2HPO_4 33.4 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 mg/L, MgSO_4 22.5 mg/L, CaCl_2 27.5 mg/L 의 농도가 되도록 농축된 무기 영양염 용액을 주입하였다.

고순도 산소(99.999 %)를 이용하여 시료수중의 용존산소 농도를 포화상태로 만든 후 미생물을 식종하였으며, 미생물 식종은 각각의 원수를 사용하였다. 원수 중에 존재하는 큰 유·무기물 입자 및 원생동물(protozoa)을 제거하기 위해 2 μ m polycarbonate filter(millipore, USA)로 여과하여 시료 100 mL 당 식종액 1 mL 식종 하였다. 이 때 시료가 염소나 오존에 소독되었다면 식종액을 접종하기 전에 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 20 mg/L 농도 이하로 주입하여 실험하였다 (Maclean *et al.*, 1996). 식종 후 incubator 내에서 20 °C의 조건에서 배양하였으며, BDOC농도 산정은 초기 DOC 농도를 TOC 분석계로 측정하여, 미생물을 접종한 후 28일 배양기간 동안 배양 후의 잔존하는 DOC 농도를 초기 DOC 농도에서 뺀 값으로 하였다. Fig 3.3은 BDOC 모식도이다.

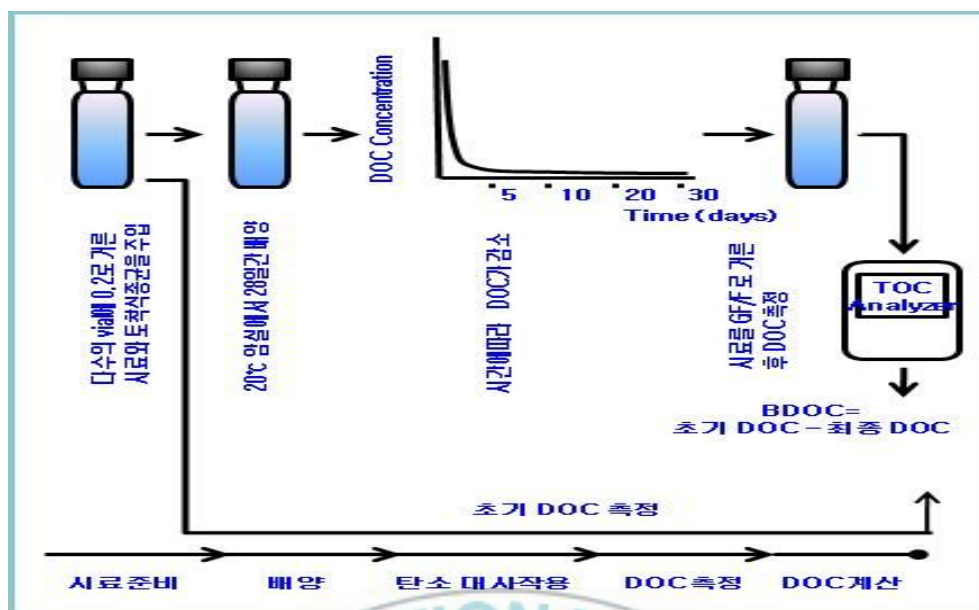


Fig. 3.3 Procedure of BDOC determination according to the method of Servais.

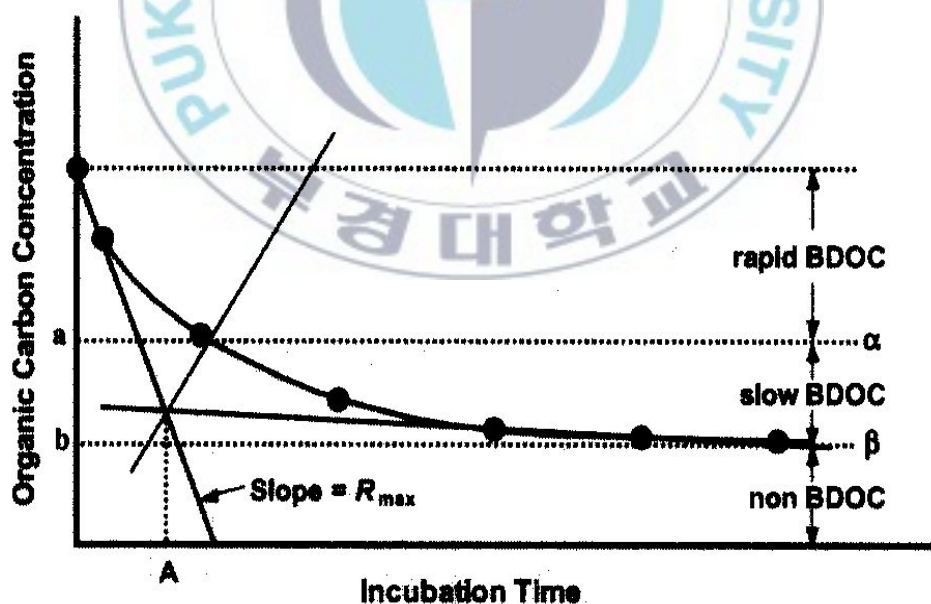


Fig. 3.4 Biodegradable and non-biodegradable fraction of NOM.

3.4 기원별 유기물 시료 채취 및 추출

각 기원별 유기물의 용액은 다음과 같은 방법으로 준비 하였다. 현장 시료 중 곡수와 농수로의 경우 시료를 직접 사용하여 분석하였으며, 낙엽 시료는 표토층과 그 위층에 쌓인 낙엽을 충분히 섞어 채취하여 통풍이 잘되는 곳에서 건조시킨 후 크고 굵은 나뭇가지는 제거하고 유기물 추출이 잘되도록 잘게 분쇄하여 낙엽과 순수의 비를 1:20으로 하여 24시간 동안 교반기로 교반하여 추출하였다. 추출한 용액은 원심 분리기를 이용하여 3000 rpm, 30분간 고형물과 분리 하였고, 동일한 방법으로 논흙, 밭 흙은 시료와 순수의 비를 1:3으로 하여 유기물을 추출하였다.

조류기원 유기물을 얻기 위해 플랑크톤 네트(Wildcore Plankton net, 10 ~ 20 μ m)를 이용하여 조류를 수집하였다. 수집한 조류는 체에 걸러 이물질을 제거하고 원심 분리기로 3000 rpm에서 30분간 원심 분리 한 다음 초순수로 3번 정도 세정하여 최대한 조류만 분리하여 다시 초순수에 희석한 후, 희석한 시료수를 30분간 초음파(40KHz) 처리를 하였다. 초음파 처리한 것을 0.45 μ m membrane filter로 통과시켜 AOM 시료를 얻었다.

퇴적토는 시료와 0.1N NaOH 비를 1:10으로 하여 24시간 동안 130 rpm으로 교반하여 추출하였다. 추출한 용액은 4시간 동안 질소를 주입하였고, 원심분리기를 이용하여 3000 rpm으로 30분간 고형물과 분리하였다. 추출된 유기물 시료는 pH를 7로 조절한 후, pore size가 0.2 μ m인 membrane filter (Cellulose acetate, Advante)로 여과하여 사용하였다.

Table 3.2 Sampling of organic matter from diverse sources

기원	지점
Leaf	양산시 천성산 일대
Humus soil	양산시 천성산 일대
Valley	양산시 천성산 일대
Field	양산시 울주군
Paddy	김해시
Algae	낙동강

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 낙동강 수계 기초 수질 분석

낙동강 수계를 상류, 중류, 하류로 구분하였으며, 본류로는 안동, 구미, 적포, 삼랑진, 지천으로는 내성천, 감천, 금호강, 황강, 남강, 양산천 으로 선정하였다.



Fig. 4.1 Nakdong River sampling point.

4.1.1 낙동강 본류 기초수질 분석

낙동강 본류 및 지천을 수온, BOD, COD, TOC, UV_{254} , 탁도, SUVA를 분석하여 Fig. 4.2 ~ 4.11에 나타내었다. Fig. 4.2는 낙동강 본류 주요지점의 수온, BOD, COD, TOC의 농도 변화를 월별로 나타낸 것으로서, BOD, COD, TOC의 농도변화는 서로 비슷한 경향을 보였다.

수온의 경우 1월에서 3월까지 $0^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ 의 분포로 수온이 낮았으며, 8월에는 $22^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 로 비교적 수온이 높았다. 반면 10월과 11월은 $20^{\circ}\text{C} \sim 22^{\circ}\text{C}$ 의 일정한 수온 분포를 보였다.

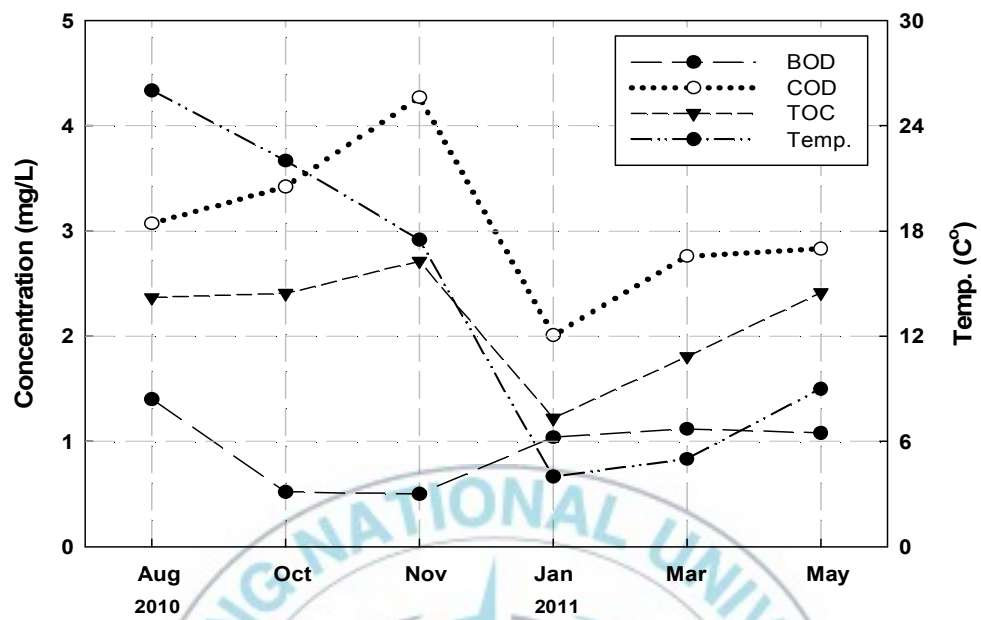
BOD의 경우 안동은 $0.5 \sim 1.4 \text{ mg/L}$, 구미 $0.9 \sim 2.9 \text{ mg/L}$, 적포 $1.3 \sim 4.0 \text{ mg/L}$, 삼랑진 $3.1 \sim 3.6 \text{ mg/L}$ 로, 하류로 갈수록 BOD농도가 증가하는 경향을 보였다. COD는 안동 $2.01 \sim 4.27 \text{ mg/L}$, 구미 $3.2 \sim 10.3 \text{ mg/L}$, 적포 $4.1 \sim 4.6 \text{ mg/L}$, 삼랑진 $3.6 \sim 4.3 \text{ mg/L}$ 로 나타났으며, 8월과 11월에는 다른 달에 비하여 다소 높은 COD값을 나타내었다. TOC는 안동 $1.2 \sim 2.7 \text{ mg/L}$, 구미 $1.5 \sim 5.0 \text{ mg/L}$, 적포 $2.0 \sim 3.6 \text{ mg/L}$, 삼랑진 $2.2 \sim 3.6 \text{ mg/L}$ 로, 구미는 다른 지점에 비해 COD와 TOC 농도 값이 다소 높는데 이것은 구미 공단지역에서 유입되는 하·폐수 처리장의 방류수의 영향을 받는 것으로 판단된다.

Fig. 4.3 ~ 4.5는 탁도, UV_{254} 값을 나타낸 것이다. Fig. 4.3은 탁도와 UV_{254} 월별로 나타내었다. 탁도로 안동은 $1.3 \sim 2.6 \text{ NTU}$, 구미 $1.8 \sim 31.7 \text{ NTU}$, 적포 $4.0 \sim 66.5 \text{ NTU}$, 삼랑진 $2.5 \sim 19.5 \text{ NTU}$ 로, 월별 변화폭이 크며, 상류지점에서 하류지점으로 갈수록 탁도 값이 증가하였다. 안동은 $0.041 \sim 0.072 \text{ cm}^{-1}$, 구미 $0.076 \sim 0.191 \text{ cm}^{-1}$, 적포 $0.073 \sim 0.105 \text{ cm}^{-1}$, 삼랑진 $0.043 \sim 0.066 \text{ cm}^{-1}$ 로, UV_{254} 도 탁도와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, UV_{254} 도 월별 변화폭이 크게 나타났다.

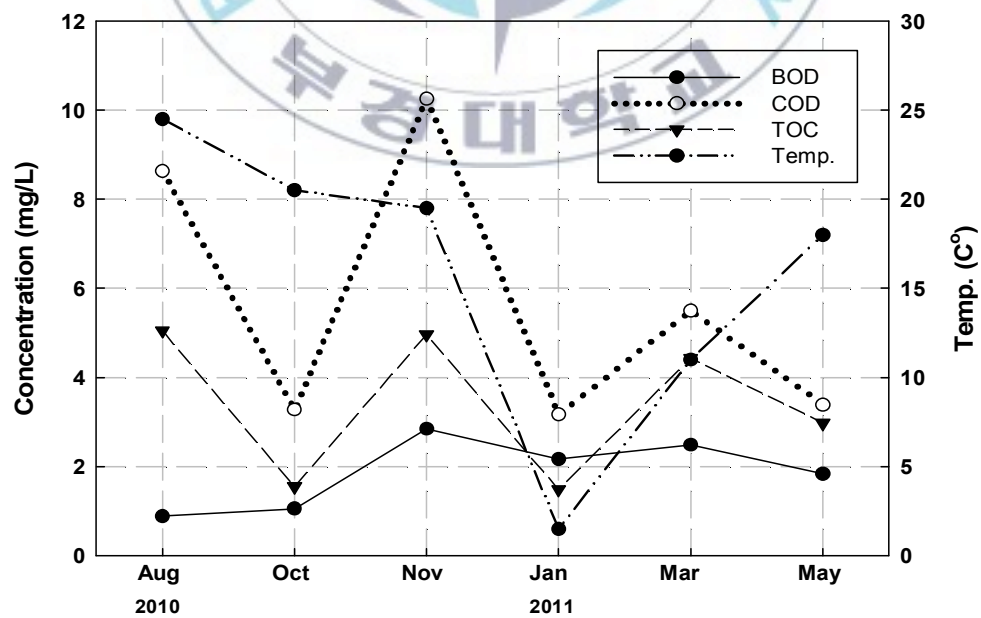
Fig. 4.4는 본류를 SUVA값으로 나타내었다. SUVA는 유기물의 방향족 탄소함량의 지표로 사용되는데, SUVA값이 3이상인 경우 고분자 방향족 난분해성 물질 즉, 소수성 성분 비율이 높은 것을 나타내며, 3 이하인 경우 저분자 비방향족 친수성 성분 비율이 높은 것을 나타낸다. 안동은 1월과 10월에 $3.1 \sim 4.4 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 로 주로 난분해성 물질이 높은 것으로 나타났고, 구미도 1월과 10월에 $7.4 \sim 8.3 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$, 적포와 삼랑진 모두 다른 달에 비해 1월에 각각 $8.0 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$, $3.1 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$, 월별 SUVA 변화 차이가 큰 것으로 나타났다. Fig. 4.5는 본류에 대한 평균값을 SUVA로 나타낸 것이다. 일반적으로 SUVA값이 $2.0 \sim 4.0$ 범위에 있을 때의 물속의 DOM의 특성은 휴믹과 비휴믹, 소수성과 친수성이 공존하고, 낮은 분자량과 높은 분자량이 같이 있는 것으로 알려져 있다. 안동은 $2.9 \text{ m}^{-1}/\text{mg}$

DOC, 구미 $4.4 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$, 적포 $4.7 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$, 삼랑진 $2.1 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 로 낙동강 분류 평균 SUVA값은 $2.0 \sim 4.0 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 범위로 DOM의 특성은 휴믹과 비휴믹, 소수성과 친수성이 공존하는 중간적인 성격 특성을 가지고 있는 것으로 판단된다.

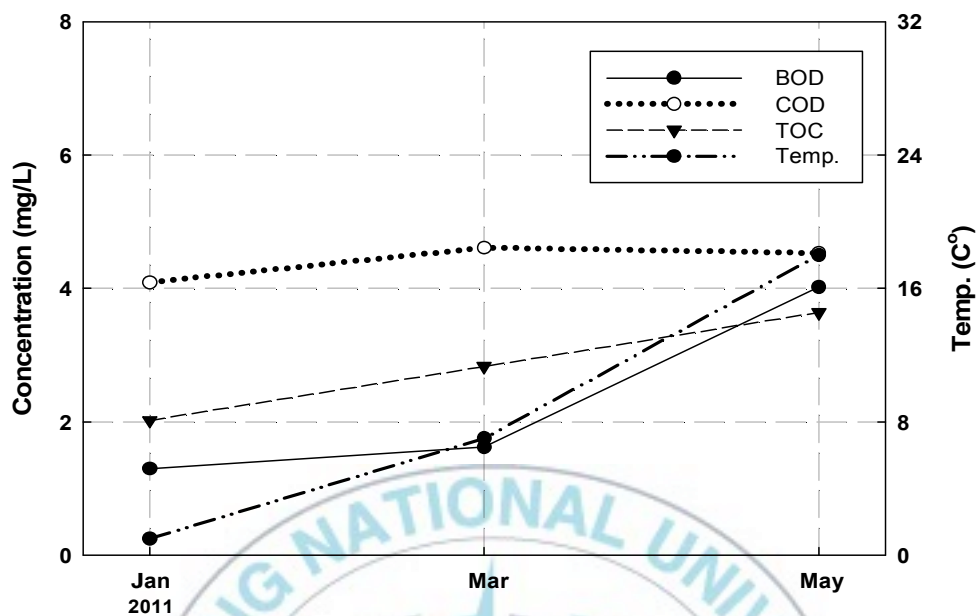




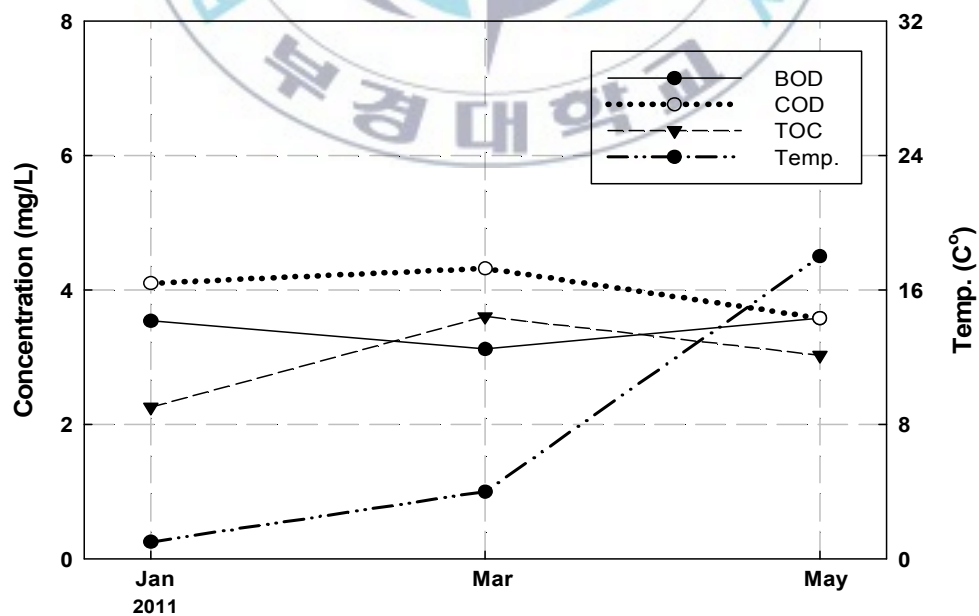
(a) Angdong



(b) Gumi



(c) Jeokpo



(d) Samrangjin

Fig. 4.2 The monthly variation of BOD, COD, TOC concentration at each location in the mainstream of Nakdong River.

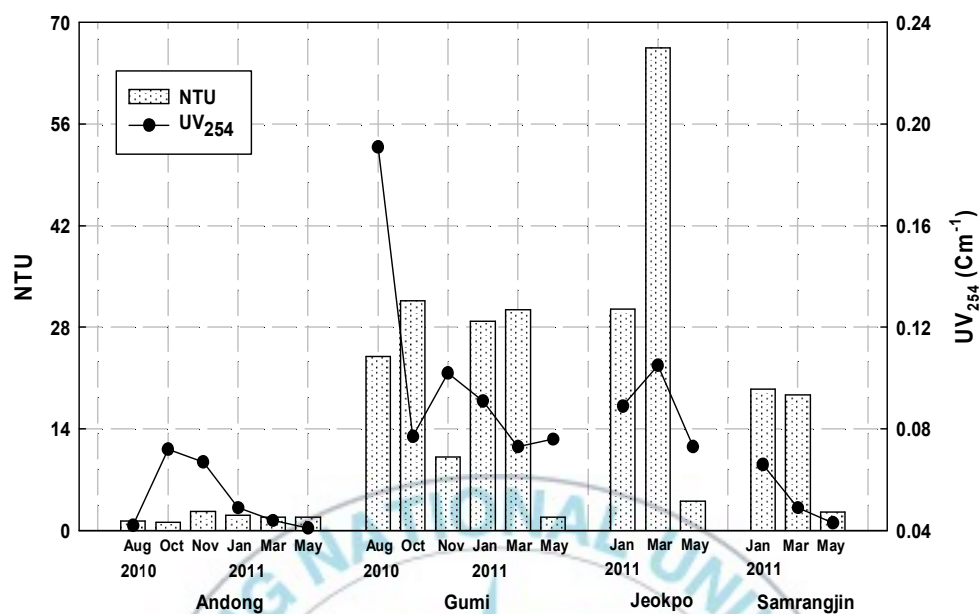


Fig. 4.3 The monthly variation of NTU, UV₂₅₄ at each location in the mainstream of Nakdong River.



Fig. 4.4 Average SUVA in the mainstream of Nakdong River.

4.1.2 낙동강 수계 내 지천 기초수질 분석

Fig 4.5 ~ 4.10은 낙동강 수계 내 지천의 BOD, COD, TOC, UV_{254} , 탁도, SUVA값을 나타낸 것이다. Fig 4.5 ~ 4.7은 BOD, COD, TOC를 월별로 나타낸 것이며, 낙동강 수계 상류지역에서는 BOD 0.4 ~ 1.6 mg/L, COD 1.6 ~ 4.3 mg/L, TOC 0.8 ~ 2.9 mg/L 농도를 보였으며, 중·하류 지역의 BOD 0.7 ~ 6.0 mg/L, COD 5.1 ~ 8.7 mg/L, TOC 2.1 ~ 6.4 mg/L의 농도를 보였다.

Fig 4.8 ~ 4.10은 낙동강 수계 내 지천의 탁도, UV_{254} , SUVA값을 나타낸 것이며, 탁도와 UV_{254} , SUVA값은 월별 변화폭이 크게 나타났다. 낙동강 상류지역의 탁도는 0.9 ~ 11.4 NTU, 중·하류지역은 2.1 ~ 27.8 NTU로 나타났으며, UV_{254} 는 0.033 ~ 0.096 cm^{-1} , 중·하류지역에는 0.052 ~ 0.158 cm^{-1} 로 중·하류 지역으로 갈수록 증가하였다. 내성천, 감천, 금호강, 황강, 남강, 양산천 모두 1월과 8월에 높은 UV_{254} 와 SUVA값을 보였다. UV는 소수성 방향족 물질을 흡수하는 성질을 가지고 있으며, 8월에 높은 UV값을 보이는 것은 강우로 인해 하천 내 토사 등 UV흡광도를 유발하는 물질 즉 난분해성 비점오염물질의 유입으로 UV값이 높은 것으로 판단된다. Fig. 4.10은 지천의 평균적인 SUVA값을 나타낸 것이다. 내성천 2.7 m^{-1}/mg DOC, 감천 2.4 m^{-1}/mg DOC, 금호강 2.4 m^{-1}/mg DOC, 황강 3.0 m^{-1}/mg DOC, 남강 2.3 m^{-1}/mg DOC, 양산천 2.4 m^{-1}/mg DOC로, SUVA값이 2.0 ~ 3.0 m^{-1}/mg DOC로 다소 낮은 SUVA값을 나타내었다.

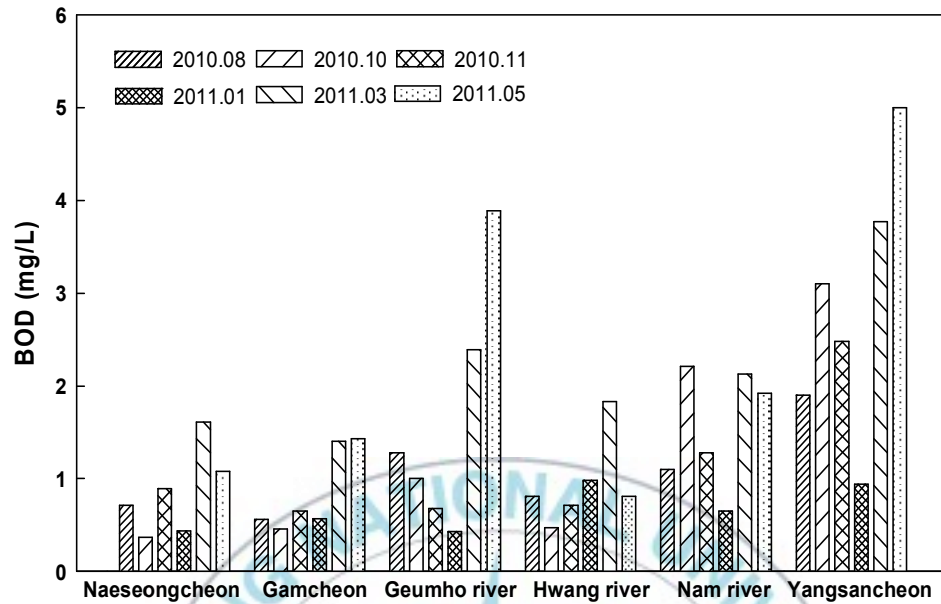


Fig. 4.5 The monthly variation of BOD concentration at each location in the tributary of Nakdong River.

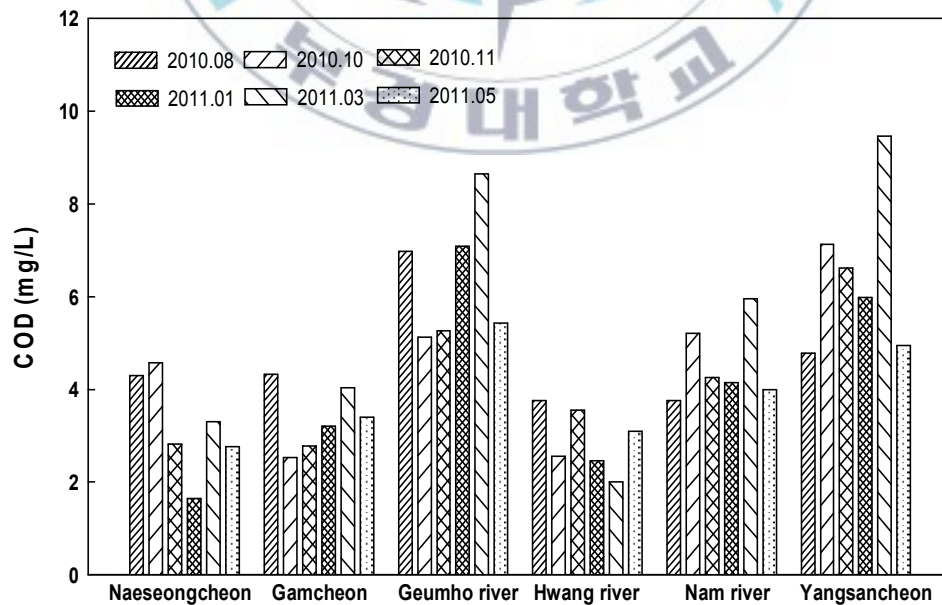


Fig. 4.6 The monthly variation of COD concentration at each location in the tributary of Nakdong River.

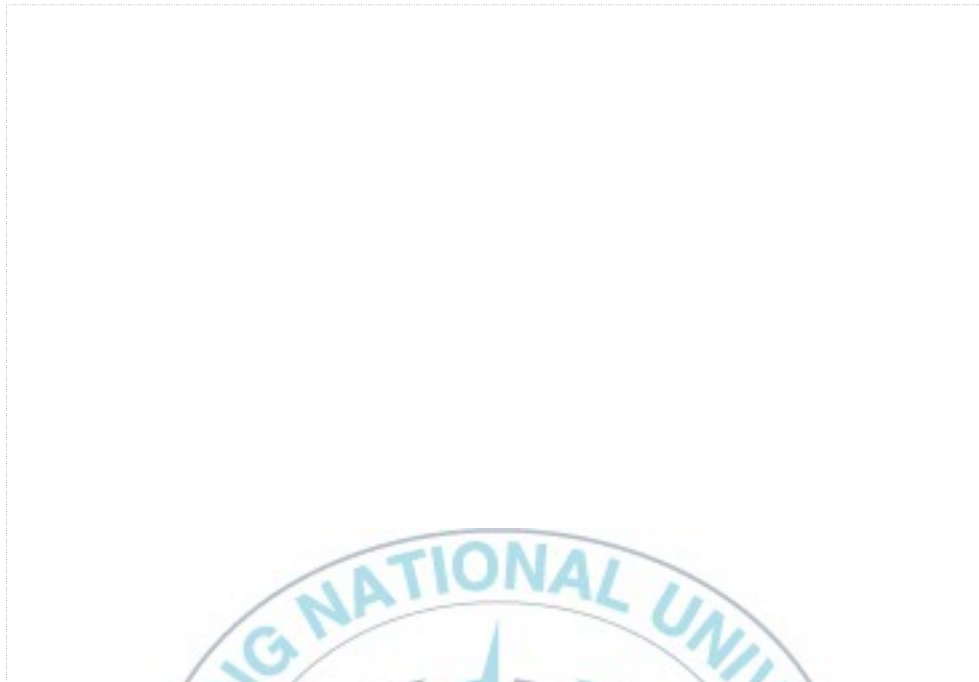


Fig. 4.7 The monthly variation of TOC concentration at each location in the tributary of Nakdong River.

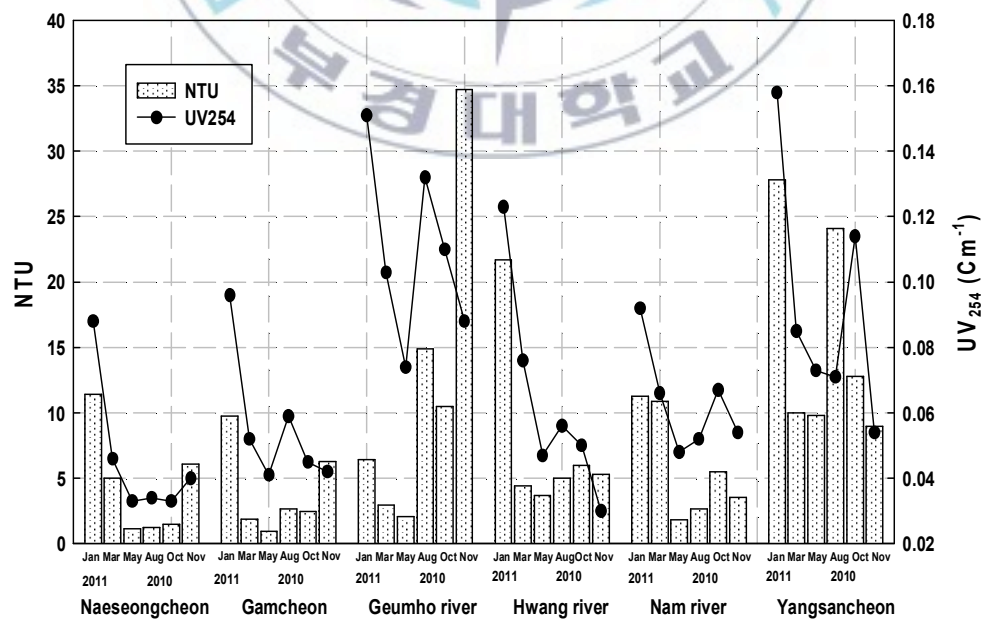


Fig. 4.8 The monthly variation of NTU, UV₂₅₄ at each location in the tributary of Nakdong River.

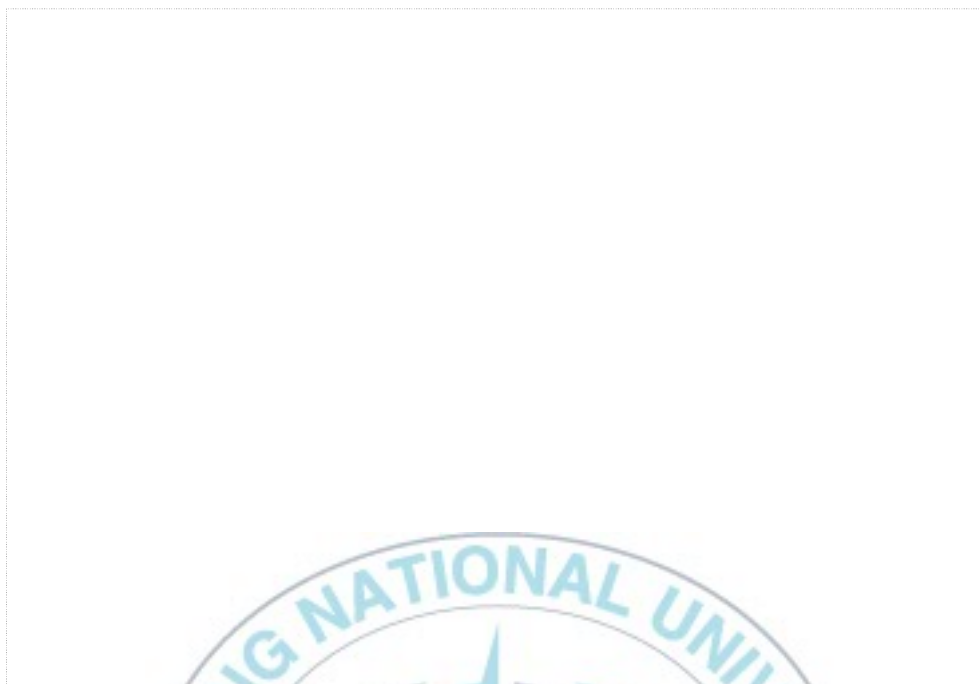


Fig. 4.9 The monthly variation of SUVA at each location in the tributary of Nakdong River.

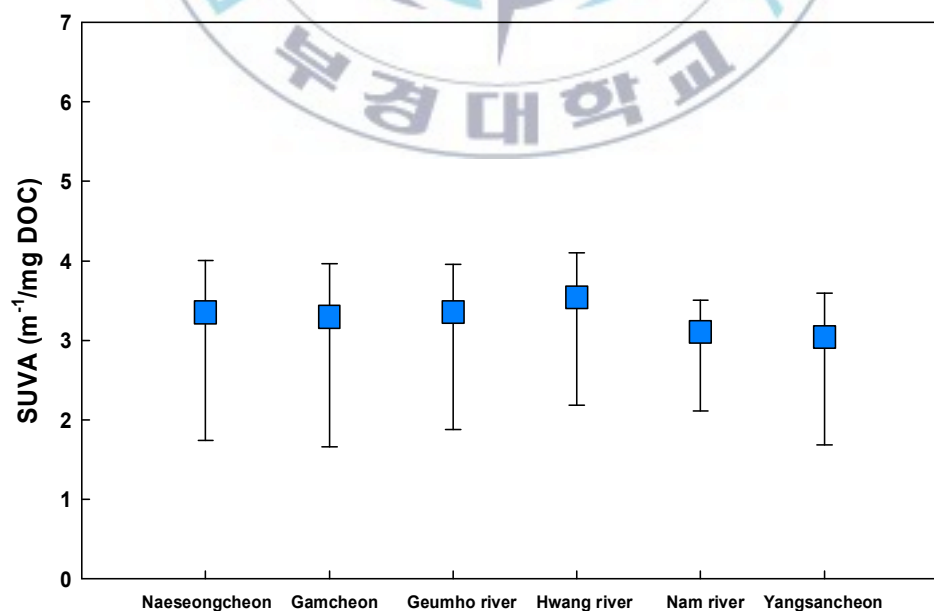


Fig. 4.10 Average SUVA in the tributary of Nakdong River.

4.2 낙동강 수계 용존 유기물의 성상 변화 및 특성

4.2.1 낙동강 수계 용존 유기물의 성상 분포

Fig 4.11 ~ 4.12는 낙동강 본류 및 지천을 성상분류 하였다. 낙동강 본류를 성상 분석 결과, 월별에 따라 hydrophilic와 hydrophobic가 차지하는 비율의 차이는 있었으며, 안동은 hydrophilic 성분이 차지하는 비율이 42 ~ 63 %, hydrophobic 성분이 차지하는 비율이 37 ~ 59 % 였으며, 구미지역에는 hydrophilic 성분이 39 ~ 64 %, hydrophobic 성분이 36 ~ 61 %, 적포는 hydrophilic은 44 ~ 51 %, hydrophobic은 49 ~ 56 %, 삼랑진 hydrophilic은 43 ~ 53 %, hydrophobic은 47 ~ 57 %로 나타났다. 대부분의 성상을 살펴보면 hydrophobic 성분이 40 ~ 60 % 사이로 대부분을 차지하였으며, hydrophilic 성분은 25 ~ 33 %정도 차지하였다. 낙동강 중류인 구미 지역의 경우 안동과 적포, 삼랑진에 비해 hydrophobic과 transphilic 성분이 높게 나타났는데 이것은 구미지역의 환경기초시설의 하·폐수의 영향을 받은 것으로 판단된다.

Table 4.1 ~ 4.2는 지천을 성상 분석한 결과이다. 낙동강 지천 모두 1, 8월에 hydrophobic 성분이 50 % 이상으로, 낙동강 유역의 수온이 낮아지면서 수계에서의 내부 생물 분해와 광화학적 분해 등의 영향으로 인하여 낙동강 유역의 성상이 변화되었다고 예상되어진다. 지천의 금호강의 경우 hydrophobic 성분이 47 ~ 55 %로, 구미와 달서지역의 환경기초시설의 공단의 하·폐수 등의 외부유입 용존 유기물질 발생원 영향을 많이 받는 것으로 판단된다.

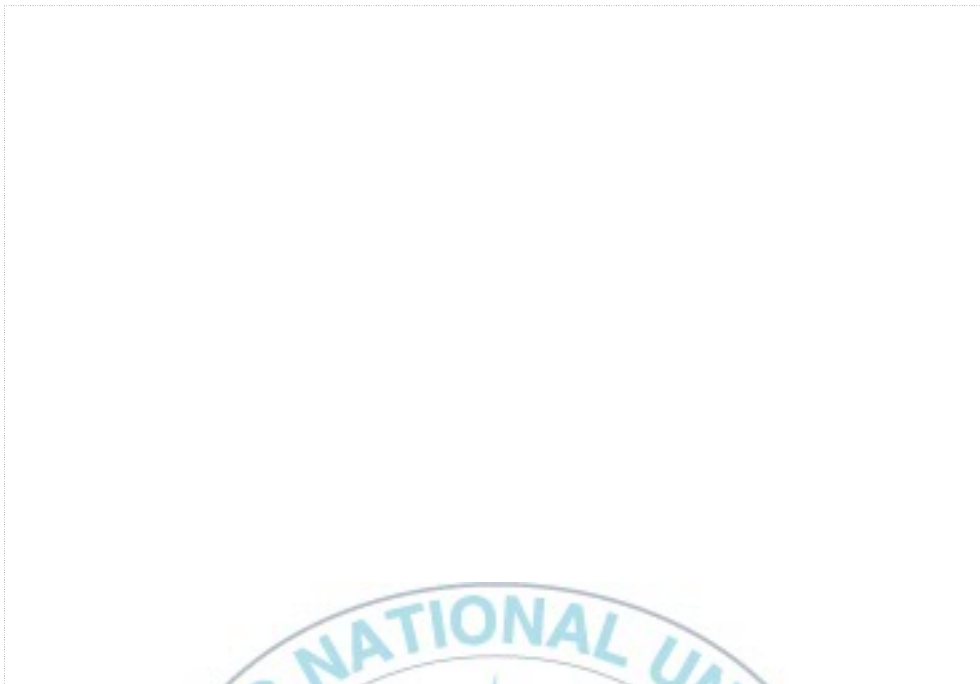


Fig. 4.11 Fraction of DOM in the water sampled from the main stream of Nakdong River.

Table 4.1 2010, 2011 DOM fraction in the Nakdong River (%) (major river)

		2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
Andong	Hi	44.30	41.61	62.59	48.17	54.29	51.53
	Ho	55.70	59.39	37.41	51.83	45.71	48.47
Gumi	Hi	38.63	41.00	64.44	47.75	56.40	51.10
	Ho	61.37	59.00	35.56	52.25	43.60	48.90
Jeokpo	Hi	–	–	–	44.77	44.11	51.14
	Ho	–	–	–	55.23	55.89	48.86
Samrangjin	Hi	–	–	–	43.44	52.87	51.16
	Ho	–	–	–	56.56	47.13	48.84

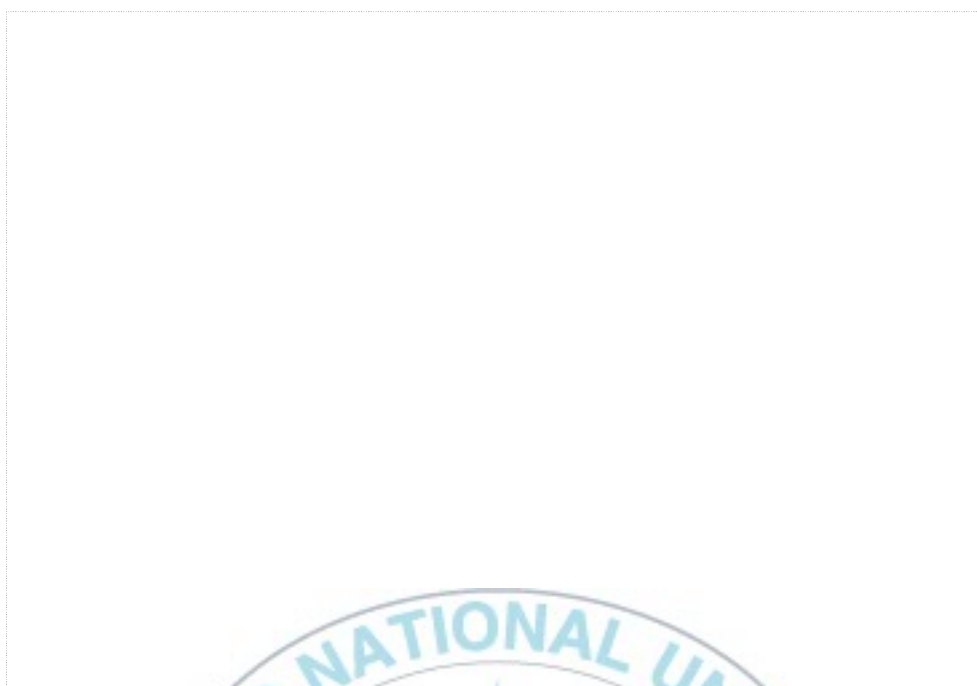


Fig. 4.12 Fraction of DOM in the water sampled from the tributary of Nakdong River.

Table 4.2 2010, 2011 DOM fraction in the Nakdong River (%) (reservoir river)

		2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
Naeseongcheon	Hi	42.62	41.80	70.92	48.39	56.37	51.17
	Ho	57.38	58.20	29.08	51.61	43.63	48.83
Gamcheon	Hi	50.92	46.69	55.50	47.08	51.27	51.21
	Ho	49.08	53.31	45.50	53.92	48.73	48.79
Geumho river	Hi	48.65	48.33	45.01	47.24	52.83	52.24
	Ho	51.35	51.67	54.99	52.76	47.17	47.76
Hwang river	Hi	47.17	41.99	55.94	46.81	43.08	51.15
	Ho	52.83	58.01	44.06	53.19	56.92	48.85
Nam river	Hi	49.58	49.37	45.51	57.54	53.38	51.01
	Ho	50.42	50.63	54.49	42.46	46.62	48.99
Yangsancheon	Hi	49.73	46.99	69.26	49.02	52.82	51.02
	Ho	50.27	53.01	30.74	50.98	47.18	48.98

4.2.2 낙동강 수계 배양 전·후 난분해성 성상 변화

자연수계 내에 용존 유기물질은 빠른 생분해가 일어나지 않는 물질로, 생분해에 의한 유기물 성상 변화는 초기 유기물의 성분 및 구조, 미생물의 종류, 온도 등의 다양한 수 환경에 의해 달라지는 것으로 알려져 있다 (Hertkorn *et al.*, 2002).

Fig. 4.13 ~ 4.14는 낙동강 본류 및 지천을 BDOC, RDOC 분율로 나타내었다. 본류와 지천 모두 수온이 낮아질수록 BDOC의 분율은 낮아지고 RDOC 분율은 높아졌으며, 하천의 안동 11월을 제외한 한 상류지점에서 하류지점으로 내려 갈수록 RDOC 분율이 높아졌음을 알 수 있으며, 하천의 하류로 갈수록 BDOC가 감소하고 RDOC가 증가하는 것은, 생분해가 용이한 유기물이 하류로의 이동과정 중에 이미 분해가 상당히 진행되었음을 나타낸다. Sun 등 (1997)은 강의 DOM을 대상으로 한 시공간적 변화특성 조사를 통해 하류로 갈수록 DOM의 지방족 탄소(aliphatic carbon) 함량이 낮아지며, 이는 유기물의 생분해를 감소와 높은 상관성이 있다고 하였다. 또한 Leenheer (2009)에 의하면 외부유입의 용존 유기물질의 경우 내부생산 용존 유기물질에 비하여 이동에 경로에 따라서 용존 유기물질의 분해가 더욱 용이하게 일어난다고 하였다. 수온이 낮은 1월에는 BDOC율이 안동에서 4 %, 구미, 적포, 삼랑진 10 % 미만의 BDOC율을 보였으며, 1월에는 수온 저하로 BDOC가 감소하여 RDOC가 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 4.15 ~ 4.16는 배양 전·후 각각의 성분을 분류한 것이다. 용존 유기물질은 생분해 과정을 거치면서 탄수화물, 단백질 계 등의 친수성 유기물이 미생물의 먹이로 우선적으로 사용된다. Fig. 4.15, 16을 보면 낙동강 수계 내 시료 모두 hydrophilic과 transphilic 성분은 감소하였으며, hydrophobic은 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 hydrophilic이 미생물에 의해 쉽게 생분해 되는 반면, hydrophobic은 난분해성을 띠는 경향을 입증한다. Hydrophobic 성분 함량이 높을수록 용존 유기물질의 생분해율이 감소하는 경향성은 포함된 유기물의 방향족 탄소함량과 관련이 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.17 ~ 4.19는 배양 전·후의 UV_{254} 와 SUVA를 비교하여 나타내었다. 배양 전·후 UV_{254} 는 감소하였으며, SUVA값은 증가하였다. 용존 유기물질의 생분해성 정도는 SUVA와 1,000 dalton 이상의 유기물 함량에 반비례하며, SUVA가 작은 용존 유기물질은 상대적으로 생분해성에 의한 용존 유기물질 제거가 용이하다. 이는 Kalbitz 등은 BDOC실험을 통해 배양시간이 경과함에 따라 생분해성 유기물 중 일부가 탄수화물 및 아미노산이 난분해성 물질인 휴믹물질과 결합 하는 등 난분해성의 방향족 탄소함량이 높은 고분자 물질이 생성됨을 보고한 바 있는데, 이는 배양

후의 SUVA값이 증가하는 경향과 일치한다.





Fig. 4.13 Variation of RDOC/BDOC ration the Nakdong River
(main stream).



Fig. 4.14 Variation of RDOC/BDOC ratio in the Nakdong River
(tributary).

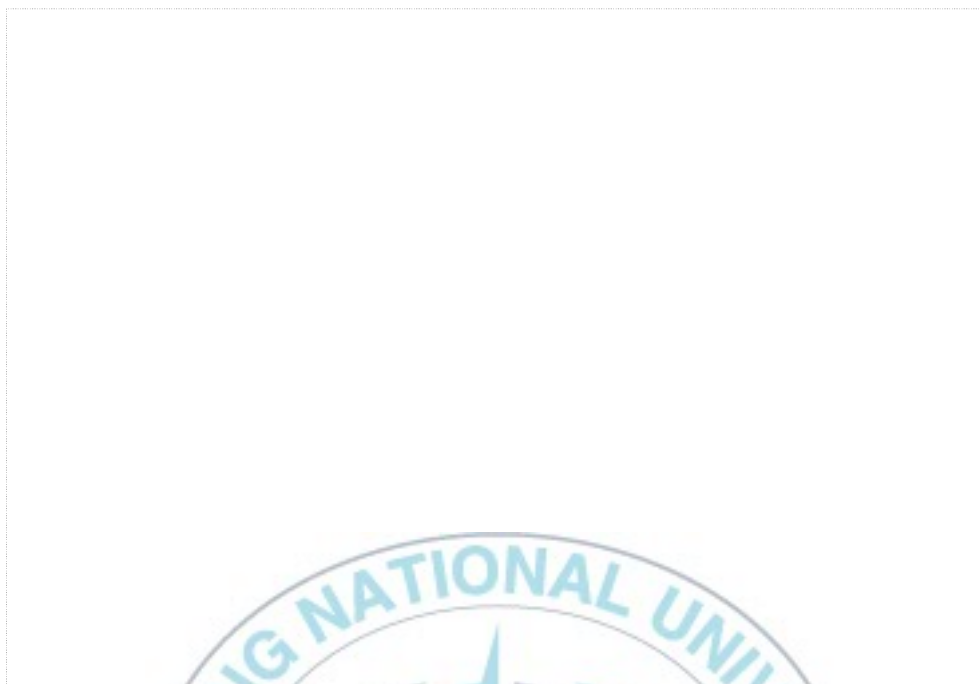


Fig. 4.15 DOC changes during 28-days incubation period in the mainstream of Nakdong River.

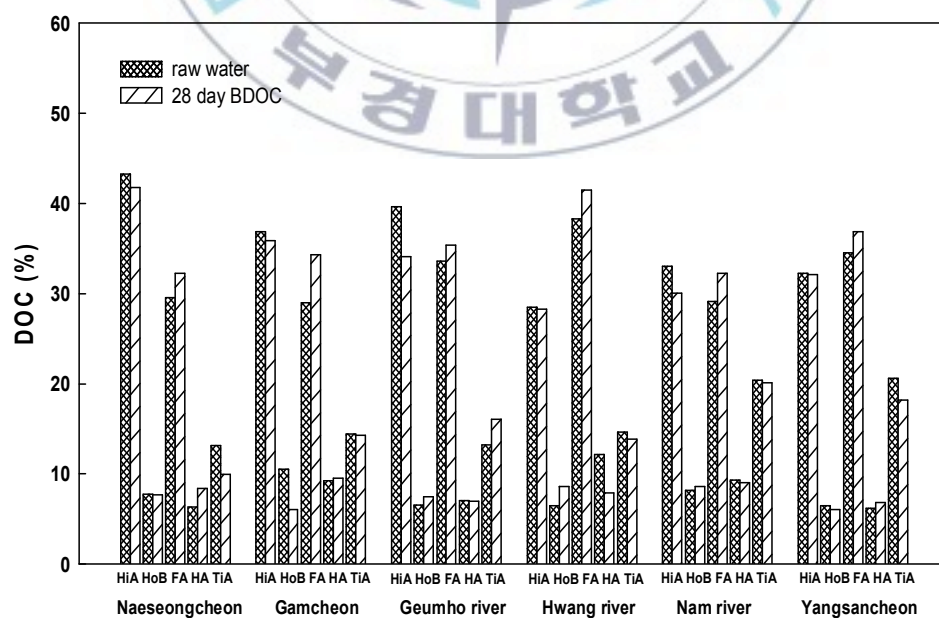


Fig. 4.16 DOC changes during 28-days incubation period in the tributary of Nakdong River.

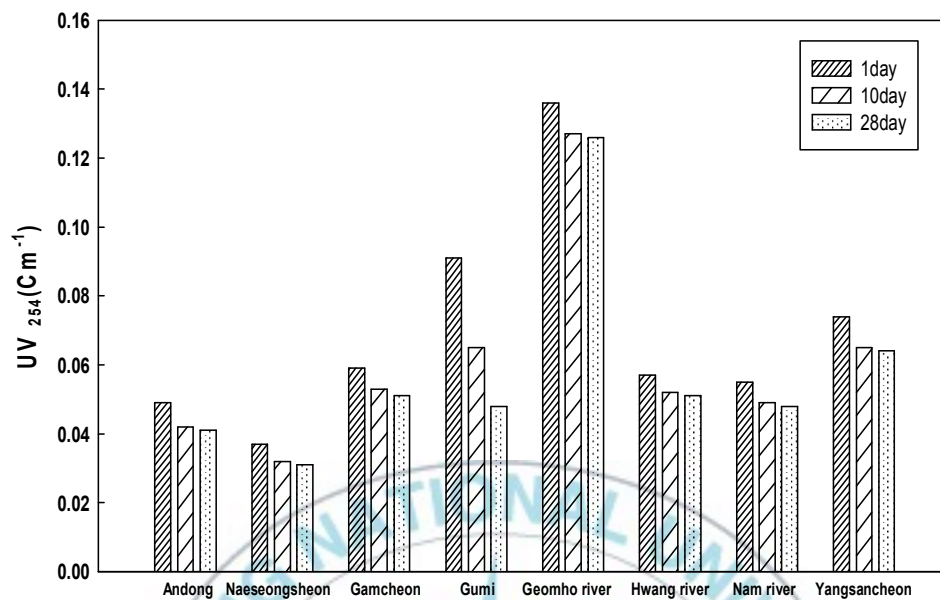


Fig. 4.17 Comparison of UV₂₅₄ in Nakdong River during the 28-day incubation.

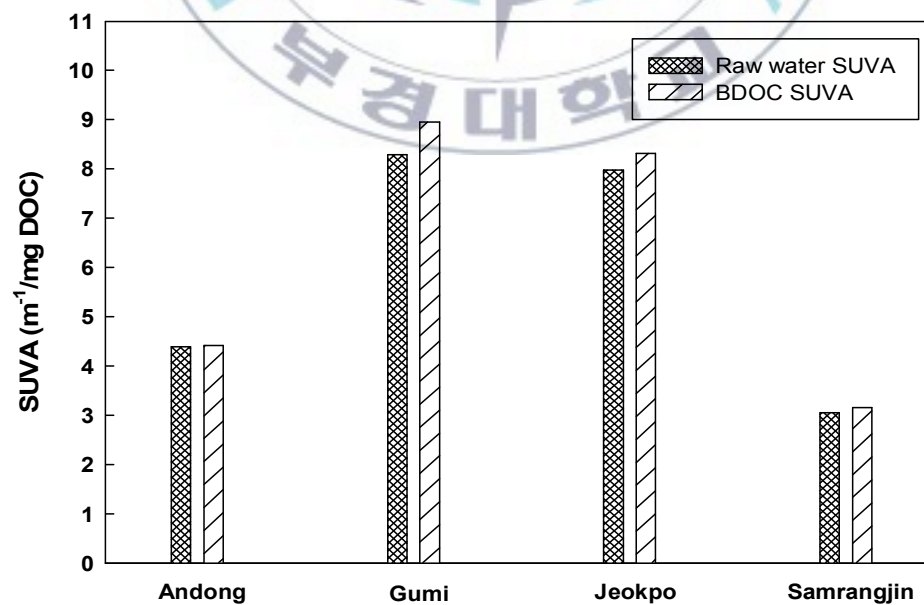


Fig. 4.18 Comparison of SUVA in Nakdong River during the 28-day incubation (main stream).



Fig. 4.19 Comparison of SUVA in Nakdong River during the 28-day incubation (tributary).

4.3 난분해성 기원별 용존 유기물의 성상 변화 및 특성

용존 유기물질은 주로 유역내의 토양 유출 또는 동·식물의 부식으로 인하여 수계에 유입된다. 이러한 유기물질의 유입에 기여하는 낙동강 수계의 유기물 기원을 파악하기 위해 난분해성 유기물의 외부 발생원인 점오염원 중 처리시설별에 따른 환경기초시설을 선택하여 방류수 중의 난분해성 유기물 성상을 비교 분석 하였으며, 내부 발생원인 산림(낙엽, 부식토), 늪지, 논흙, 밭 흙, 퇴적토 그리고 조류에서 발생되는 용존 유기물질을 성상별로 분류하였다.

4.3.1 환경기초시설 용존 유기물의 성상분포

Table 4.3에서 보면 환경기초시설의 방류수의 UV_{254} 값은 하천수에 비해 높으며, 달서천 하수처리장의 경우 UV_{254} 값이 $0.215 \sim 0.827 \text{ cm}^{-1}$ 로 다른 하수 처리장에 비해 높은 값을 보였다. Table 4.4 SUVA의 경우 달서천 생활계와 공단계를 제외한 대부분의 환경기초시설에서 $2.0 \sim 3.6 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 값을 보였다. 달서천 생활계와 공단계에서는 SUVA값이 $2.3 \sim 5.9 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 값으로 높은 SUVA값을 보였다. 그러나 달서천 최종방류에서는 $2.0 \sim 3.1 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 로 비교적 낮은 SUVA 값을 나타내었는데, 이는 최종방류 직전 염색 공단에서 유입되는 공단폐수의 색도 제거를 위하여 생활계 최종 처리수와 공단계 최종 처리수를 오존을 이용하여 최종 처리하여 방류하므로 오존처리에 의해 각 성분의 유기물이 소수성에서 친수성화 되거나 저분자화 되어 생활계와 공단계에 비해 낮은 SUVA값을 보이는 것으로 판단된다.

Table 4.3에서 달서천 하수처리장 생활계의 경우 hydrophilic 40 %, 공단계 39 %, 최종방류 58 %로, 최종방류에서 hydrophilic이 차지하는 비율이 절반 이상이었으며, hydrophobic은 생활계가 44 %, 공단계 39 %, 최종방류가 42 %로, 공단계가 가장 높았다. 달서천 하수처리장 최종방류는 생활계와 공단계에 비해 hydrophilic 성분이 많은 것을 알 수 있다.

Fig. 4.20 ~ 4.21은 환경기초시설의 용존 유기물질을 그래프로 나타낸 것이다. 용존 유기물질 성상은 hydrophobic 성분이 hydrophilic 성분보다 높은 분포를 보였으며, hydrophobic 중 fulvic 성분이 28 ~ 44 % 로 높은 분포를 보였다. Hydrophobic을 humic 과 fulvic 으로 세분화하여 살펴보면 모든 환경기초시설에서 humic 보다 fulvic이 높음을 알 수 있었다. 방류수에 다소 높은 hydrophobic을 보이는데 이것은 생물학적 처리 공정과정에서 생분해성 유기물이 제거되면서 상대적으로 분해가 어려운 난분해성 물질이 잔류 또는 생성되었기 때문으로 판단된다.

Fig 4.22 ~ 4.23은 환경기초시설의 각 방류수를 생분해 실험하였다. Fig. 4.22에서 보면 초기 DOC농도 보다 배양 후 DOC농도가 감소하는 것을 알 수 있으며, hydrophilic 성분이 감소되고, hydrophobic 성분이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig 4.24는 생분해 전·후 SUVA값을 나타내었다. SUVA 실험 전·후를 비교해 보면 모든 환경기초시설의 SUVA 값이 생분해 후 증가하였다. 이것은 생분해 실험하는 동안 미생물의 활동으로 인하여 친수성 유기물이 선택적으로 분해제거 되었음을 알 수 있다.



Table 4.3 2010, 2011 Environment facility UV₂₅₄ (cm⁻¹)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
Gumi		0.139	0.131	0.140	0.097	0.104	0.122
Sincheon		0.077	0.095	0.090	0.082	0.094	0.094
Dalseocheon	living	0.322	0.614	0.519	0.406	0.465	0.487
	industrial complex	0.323	0.951	0.827	0.682	0.758	0.736
	effluent	0.257	0.456	0.343	0.218	0.215	0.328
Seobu		0.100	0.141	0.118	0.110	0.128	0.129
Seongseo		–	–	–	–	0.237	0.267

Table 4.4 2010, 2011 Environment facility SUVA

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
Gumi		1.996	2.245	3.318	2.888	1.522	2.058
Sincheon		3.601	2.961	3.108	2.522	1.939	2.501
Dalseocheon	living	4.625	4.381	4.069	3.2445	4.163	4.274
	industrial complex	2.309	5.119	4.718	5.880	4.951	5.237
	effluent	2.781	3.052	3.523	2.001	2.188	2.801
Seobu		3.165	3.497	2.749	2.755	1.939	3.063
Seongseo		–	–	–	–	2.578	3.436

Table 4.5 DOM fractions of each water samples

	Gumi		Sincheon		Dalseocheon						Seobu		Seongseo	
					living		industrial complex		effluent					
DOC	Hi	Ho	Hi	Ho	Hi	Ho	Hi	Ho	Hi	Ho	Hi	Ho	Hi	Ho
(%)	46	54	51	49	44	56	39	61	58	42	43	57	41	59

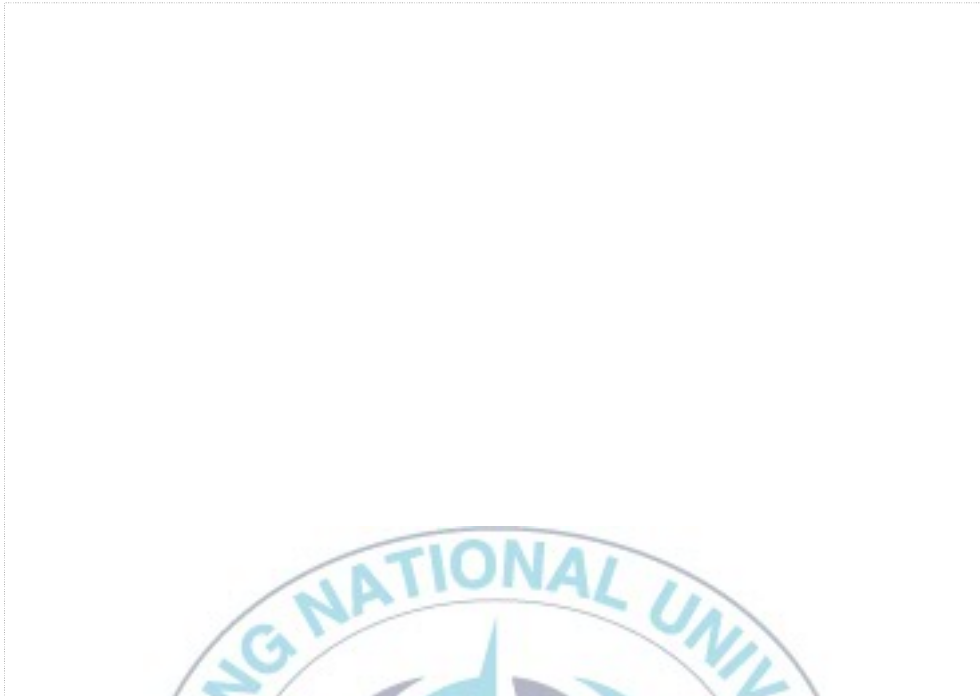


Fig. 4.20 Fraction of DOM in Environment facility sewage water (1).



Fig. 4.21 Fraction of DOM in Environment facility sewage water (2).

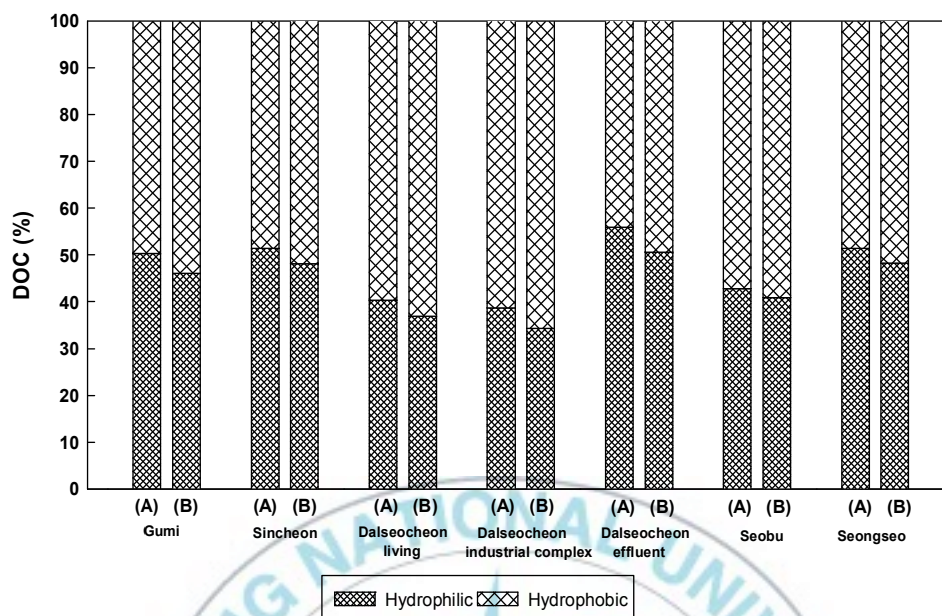


Fig. 4.22 DOC changes during 28-days incubation period in sewage water (1). (A) Raw water (B) 28 day

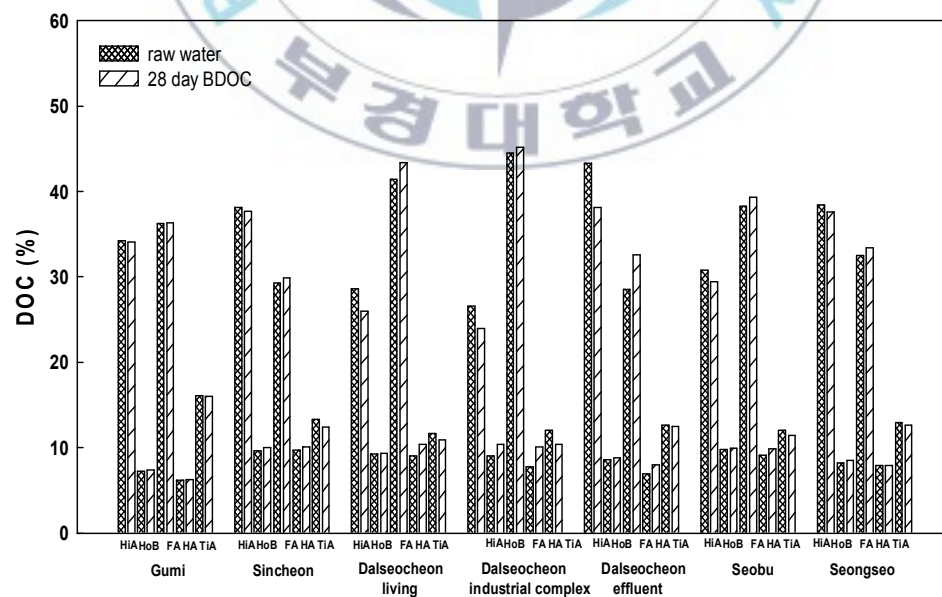


Fig. 4.23 DOC changes during 28-days incubation period in sewage water (2).



Fig. 4.24 SUVA changes during 28-days incubation period in sewage water.

4.3.2 환경기초시설 FTIR 분석

환경기초시설 방류수별 FTIR을 분석 하였다. 전반적인 성상은 비교적 비슷한 성상을 보이고 있으며, 108 ~ 1,106 cm^{-1} 영역(polysaccharide 계열)에서 정점이 강하게 나타났다.

Fig. 4.25에서 보면 정점의 높이는 신천방류수와 성서 공단이 가장 높게 나타났으며, 이것은 공단폐수의 유입과 주거지역에서 배출되는 생활폐수에 의한 영향일 것으로 판단된다. 환경기초시설별 파장영역을 Table 4.6에 정리하였다.

Fig. 4.26은 달서천 생활계, 공단계, 최종방류를 비교한 것이다. 달서천 생활계는 1,739 cm^{-1} 영역(amide 계열), 1,486 cm^{-1} 영역(carbonate 계열), 1,238 cm^{-1} 영역(phenol 계열), 1,147 ~ 1,014 cm^{-1} 영역(polysaccharide 계열) 등 공단계와 최종방류에 비해 다양한 영역에서 정점을 보였으며, phenol 계열과 같은 유독성 물질의 정점이 높음을 알 수 있다. 이는 각종 합성세제, 고무류 등 생활 속에서 폐기된 합성제품에 의한 결과일 것으로 판단된다.

Table 4.6 Comparison of FTIR Environment facility sewage water

구 분	주요 파장영역(cm^{-1})							
	1,747	1,645	1,548	1,448	1,382	1,234	1,030~1,040	831~871
Seongseo								
Seobu								
Dalseocheon								
sewage	↑	↑	↑	↓↓↓	↑	↑↑	↑↑↑	↑(보통)
water	(보통)	(보통)	(보통)	(매우낮음)	(보통)	(높음)	(매우높음)	
Sincheon								
Gumi								

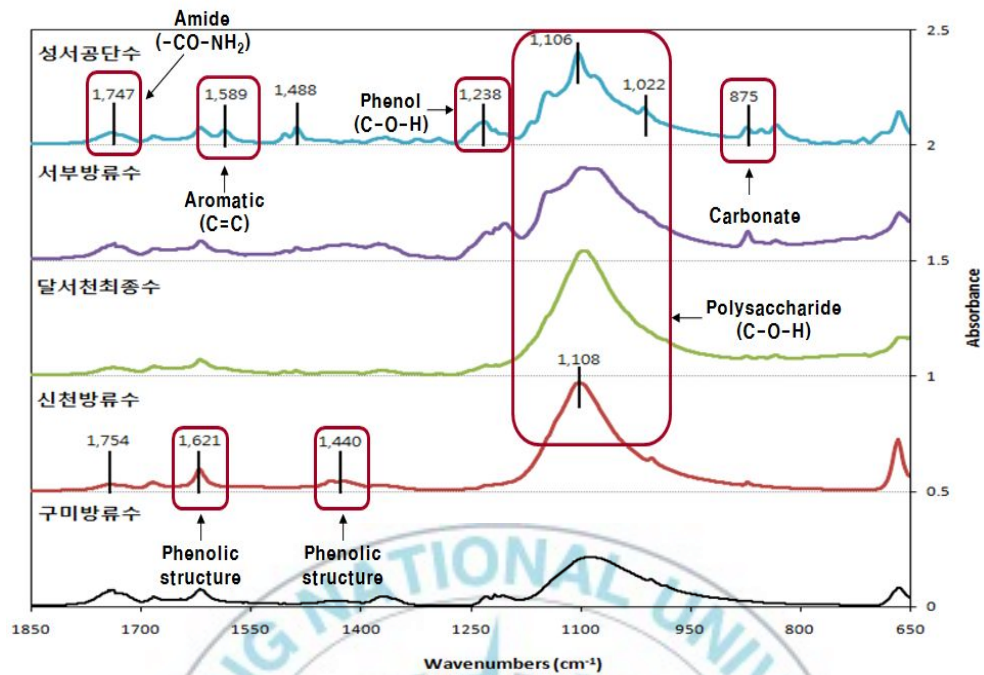


Fig. 4.25 Comparison of FTIR in sewage water.

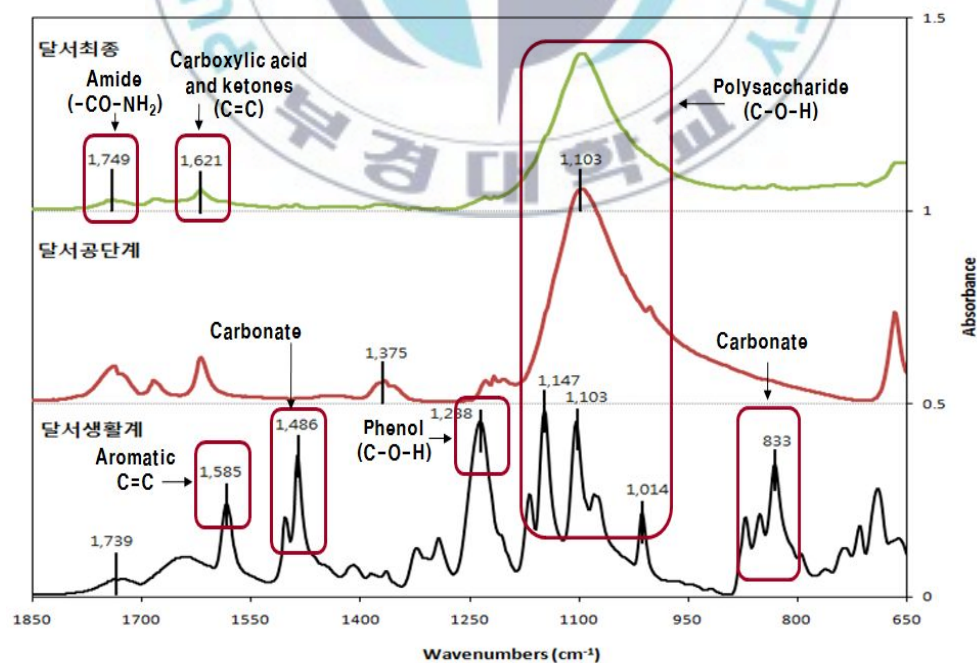


Fig. 4.26 Comparison of FTIR in Dalseocheon sewage water.

4.3.3 유기물 기원 시료의 유기물 성상 분포

Fig. 4.27 ~ 4.28은 낙동강 수계의 유기물 기원을 파악하기 위해 난분해성 유기물의 주된 내·외부 발원인 산림(계곡, 낙엽, 부식토)과 습지, 논흙, 밭 흙, 퇴적토, 조류에서 유기물질을 추출하여 유기물 성상을 분류한 것이다. 유기물 기원 시료 중 계곡수와 조류는 hydrophilic 성분이 50 %이상 차지하였으며, 계곡수, 조류를 제외한 유기물 기원 시료는 hydrophobic성분이 많았다. 퇴적토, 논흙, 밭 흙, 부식토의 경우 DOM 성상이 유사하였으며, 장기간에 걸친 미생물에 의한 분해의 영향을 받아 상대적으로 난분해도가 높은 hydrophobic 성분이 많은 것으로 판단된다.

Table 4.7에서 보면 부식토, 논흙, 밭 흙, 퇴적토는 $4.0 \sim 11.8 \text{ m}^{-1}/\text{mg}$ DOC로 높은 SUVA값을 나타내었다. Leenheer(2009)의 연구결과에 의하면 토양유래 유기물질은 lignin 성분이 많이 함유되어 있으며 이러한 lignin 성분은 주로 방향족 탄소고리 구조(aromatic ring structure)를 가지고 있다고 하였다. 이로서 논흙, 밭 흙, 부식질, 퇴적토는 다른 유기물 기원에 비해 더 많은 방향족 탄소구조의 성분을 많이 함유하고 있다고 판단된다.

Table 4.7 DOM fractions of each diverse sources

	Hydrophilic (%)	Fulvic (%)	Humic (%)	Transphilic (%)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA (m ⁻¹ /mg)
Valley	51.0	32.3	5.8	10.9	0.037	5.305
Sediment	33.4	44.7	10.1	11.8	4.000	3.996
Wetland	49.5	40.8	8.2	13.8	0.040	2.370
Humus soil	37.2	18.2	2.4	1.5	1.332	6.946
Leaf	39.44	46.9	6.16	7.50	4.000	1.633
Algae	51.60	24.30	20.80	3.40	0.011	0.138
paddy	37.85	44.45	9.44	8.26	4.000	8.807
Field	30.46	51.19	9.55	8.79	4.000	11.759



Fig. 4.27 Fraction of DOM in diverse sources (1).



Fig. 4.28 Fraction of DOM in diverse sources (2).

4.3.4 유기물 기원 시료의 FTIR 분석

Fig. 4.29에서 보면 유기물 기원 시료 중 부식토, 밭 흙, 논흙 낙엽, 계곡수에 대한 FTIR 측정결과를 나타내었다. 계곡수 시료는 다른 시료에 비해 다양한 영역이 확인 되었으며, $1,587\text{ cm}^{-1}$ 영역($\text{C}=\text{C}$ 결합), $1,448\text{ cm}^{-1}$ 영역(carbonate 계열), $1,236\text{ cm}^{-1}$ 영역(phenol 계열), $1,074\text{ cm}^{-1}$ 영역(polysaccharide 계열)에서 정점을 보였다. 낙엽 샘플의 경우에는 계곡수과는 달리 $1,741\text{ cm}^{-1}$ 영역(amide 계열) 등 전반적으로 정점이 높았으며, 부식토, 밭 흙, 논흙은 $1,004 \sim 1,033\text{ cm}^{-1}$ 영역(polysaccharide 계열)에서 가장 큰 정점을 보였다. $1,645\text{ cm}^{-1}$ 영역(carboxylic acid and ketones 계열)에서는 부식토 샘플이 가장 큰 정점을 보였는데, 이는 미생물에 의한 활동에 의한 결과물로 판단된다.

Fig. 4.30은 습지와 습지 흙에 대한 FTIR 결과이다. 습지는 $1,739\text{ cm}^{-1}$ (amide 계열)에서 습지 흙에 비해 상대적으로 낮은 정점을 보였으며, $1,384\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{N}$ 결합)영역과 871 cm^{-1} 영역(carbonate 계열)이 높은 정점을 보였다. 습지 흙은 $1,743\text{ cm}^{-1}$ (amide 계열)영역과 $1,624\text{ cm}^{-1}$ (phenolic 구조)영역에서 높은 정점을 보였으며, $1,384\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{N}$ 결합)영역에서 낮아졌다. $1,103 \sim 1,006\text{ cm}^{-1}$ 영역(polysaccharide 계열)이 다른 시료의 정점 보다 강한 경향이 나타났는데, 이것은 습지 보다는 습지 흙에서 미생물 활동이 활발한 결과로 판단된다.

Table 4.8 Comparison of FTIR in diverse sources

구 분	주요 파장영역(cm^{-1})							
	1,747	1,645	1,548	1,448	1,382	1,234	1,030 ~ 1,040	831 ~ 871
Humus soil	↑	↑↑	↑↑	↓↓↓	↑	↑↑	↑↑↑	↑
Paddy Field	(보통)	(높음)	(높음)	(매우낮음)	(보통)	(높음)	(매우높음)	(보통)
Leaf	↑ (보통)	↑↑ (높음)	↑↑ (높음)	↓↓↓ (매우낮음)	↑ (보통)	↑↑ (높음)	↑↑ (높음)	↑ (보통)
Valley	↓↓ (낮음)	↑ (보통)	↑↑ (높음)	↑↑ (높음)	↑ (보통)	↑↑↑ (매우높음)	↑↑↑ (매우높음)	↑↑ (높음)
Wetland	↑ (보통)	↓↓ (낮음)	↓↓ (낮음)	↑ (보통)	↑↑↑ (매우높음)	↑ (보통)	↑(보통)	↑↑ (높음)
Wetland soil	↑ (보통)	↑↑ (높음)	↑ (보통)	↑ (보통)	↑ (보통)	↑↑↑ (매우높음)	↑↑↑ (매우높음)	↑ (보통)

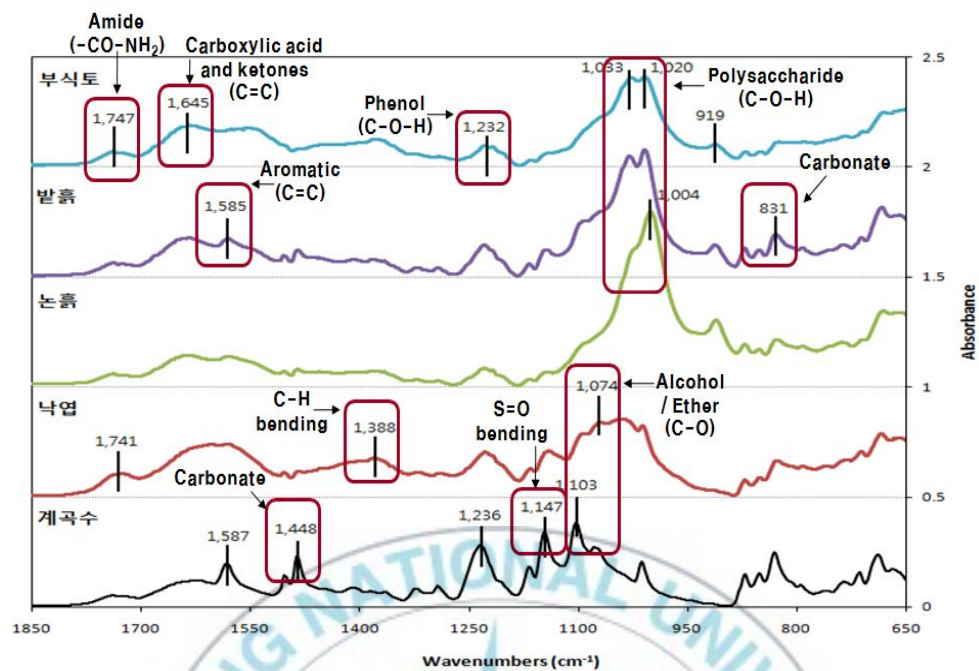


Fig. 4.29 Comparison of FTIR in diverse sources.

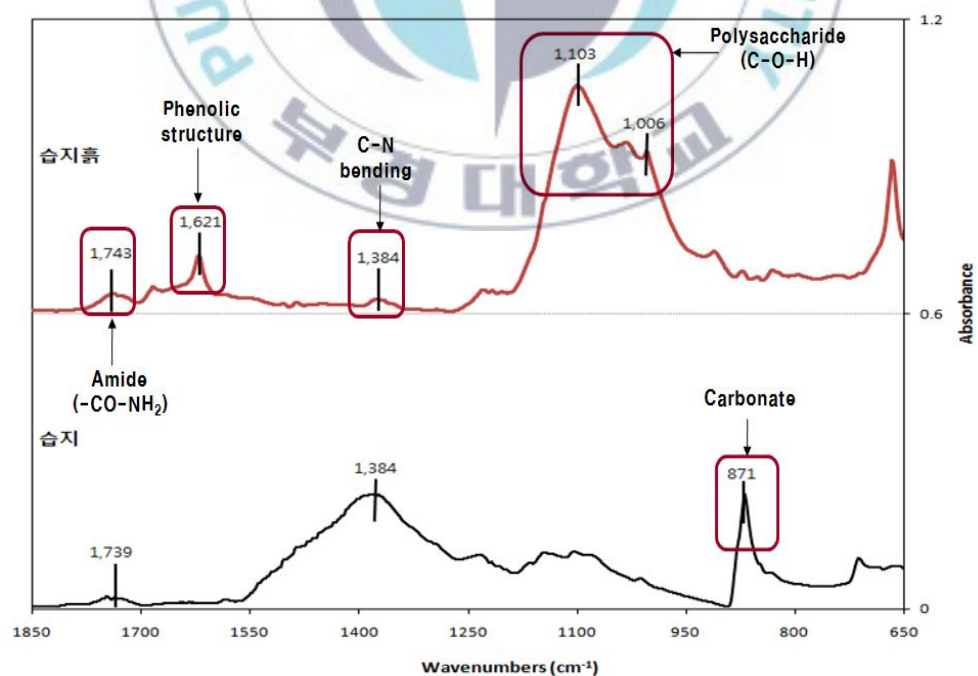


Fig. 4.30 Comparison of FTIR in Wetland, Wetland soil.

4.4 유기물 시료 특성에 따른 장기 생분해 후 성상 변화

Fig. 4.31 ~ 4.41은 유기물 시료특성에 따라 생분해 실험을 실시한 후 DOM의 성상변화를 나타낸 것이다. 총 60일의 BDOC 실험 동안 산소의 주입을 위하여 폭기를 시켜주었다.

Fig. 4.31은 BDOC와 RDOC의 분해율을 나타낸 것이며, Fig. 4.32는 60일 동안 DOC농도를 나타낸 것이다. 30일 때는 약 50 %의 높은 분해율을 보였으나, 30일 이후 60일 까지 10 % 이하의 분해율을 보였다. Ogawa 등(2001)은 glucose와 glutamate 암실 배양실험에서 28일 이후 급격한 농도변화는 보이지 않은 것과 잘 일치한다.

Fig 4.33은 60일간 생분해 후 SUVA값을 나타내었다. 초기 SUVA값과 30일 배양 후 SUVA값을 비교하였을 때 2배 정도 증가하였다. 이는 생분해 기간 동안 유기물의 친수성 성분이 선택적으로 분해되면서 친수성 성분이 감소하고 소수성 성분이 상대적으로 증가하였음을 나타낸다.

Fig 4.34 ~ 4.37은 60일 동안 생분해에 대한 감소 그래프로 나타내었다. 대부분의 시료들은 10일에서 20일 사이에 급격히 농도가 감소하였고, 30일과 60일 사이에는 농도 곡선이 완만하게 느리게 감소하였다.

Fig 4.38 ~ 4.41은 각 시료에 대한 성상을 분류하였다. 남강의 시료에서 hydrophilic 이 36 %에서 6 % 정도 감소하였고, hydrophobic는 2 ~ 6 % 정도 증가하였다. 습지는 hydrophilic이 37 %에서 8 % 정도 감소하였으며, hydrophobic는 2 ~ 8 % 정도 증가하였다. 서부는 hydrophilic이 33 %에서 6 % 정도 감소하였고, hydrophobic는 1 ~ 10 % 정도 증가하였다. 퇴적토는 hydrophilic이 33 %에서 2 % 정도 감소하였으며, hydrophobic은 1 ~ 4 % 정도 증가하였다.

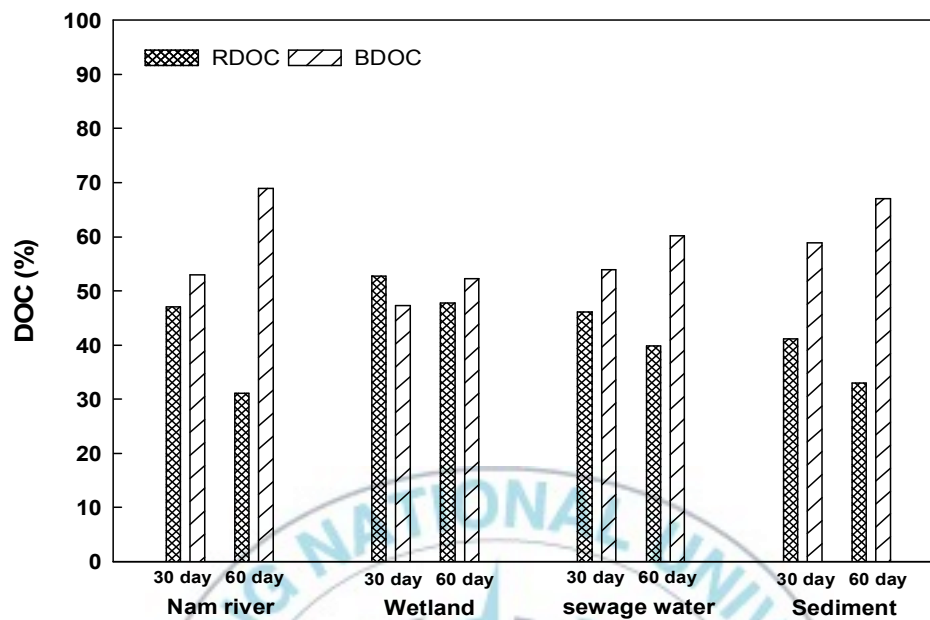


Fig. 4.31 Variation of BDOC/RDOC ratio in the refractory organic matter from diverse sources.

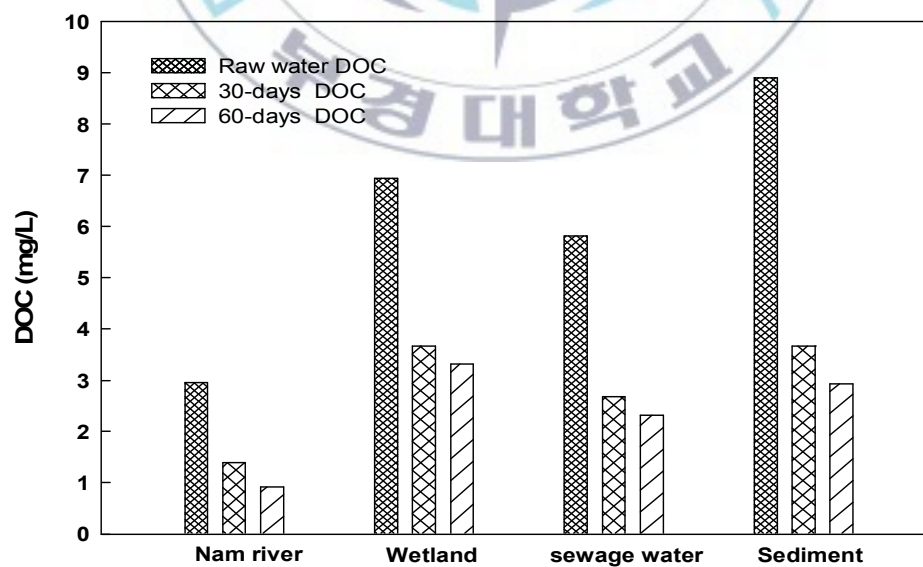


Fig. 4.32 DOC changes during 60-days incubation period in the refractory organic matter from diverse sources.



Fig. 4.33 Comparison of SUVA in the refractory organic matter from diverse sources during the 60-day incubation.

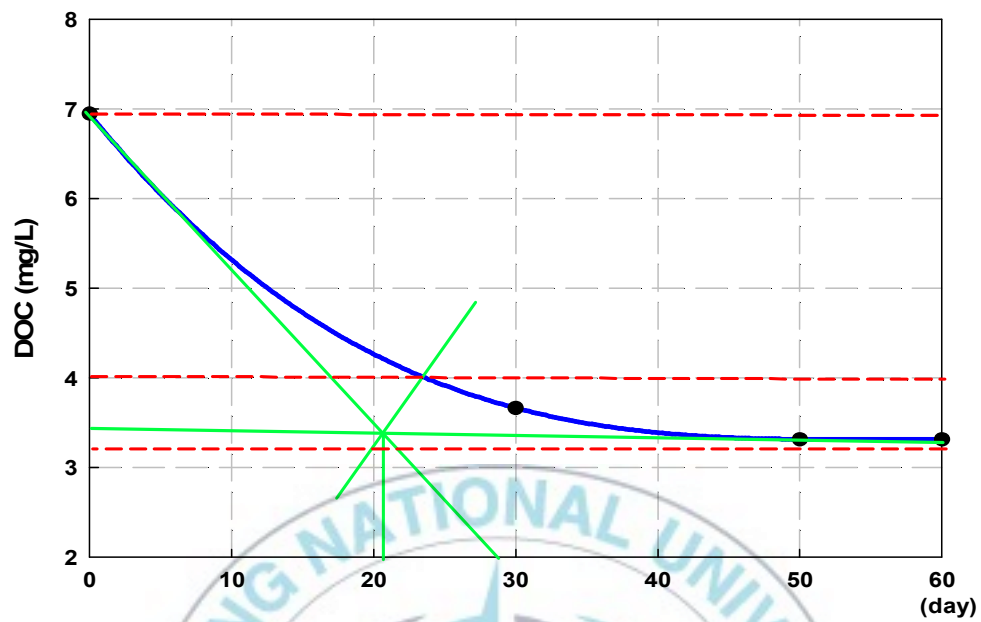


Fig. 4.34 Biodegradation in Wetland.

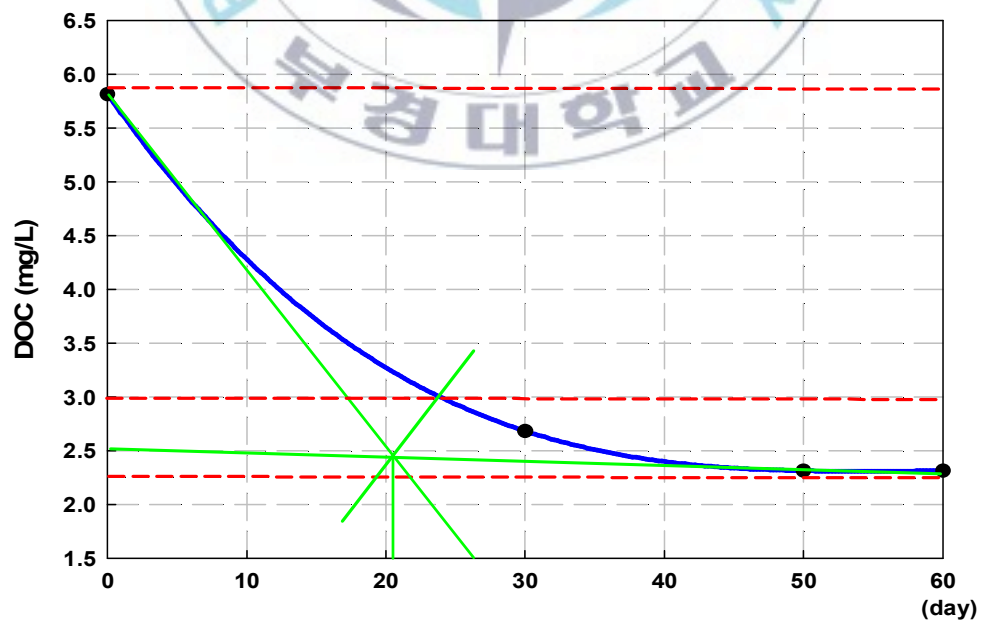


Fig. 4.35 Biodegradation in sewage water. (Seobu)

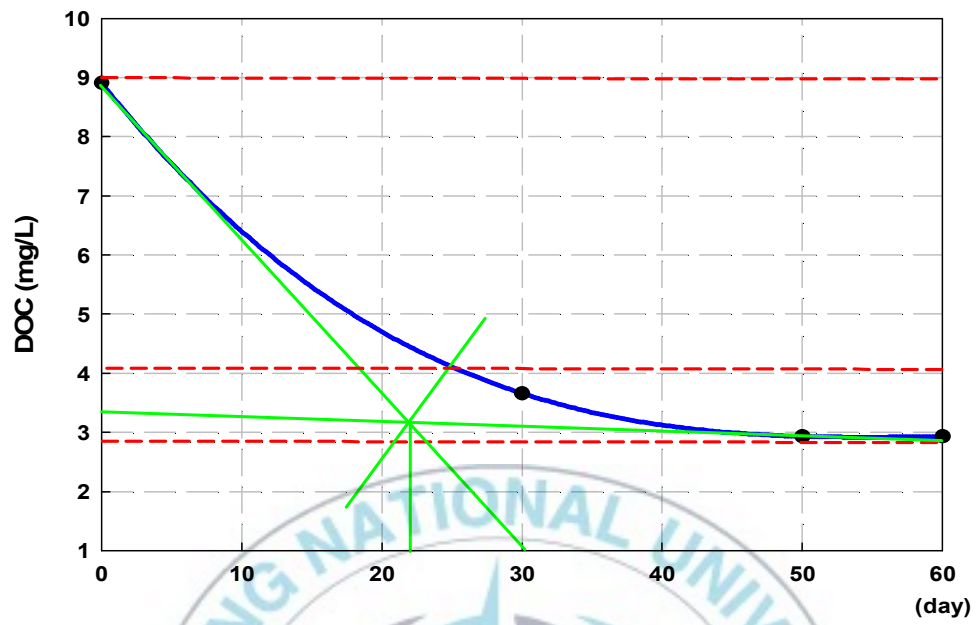


Fig. 4.36 Biodegradation in Sediment.

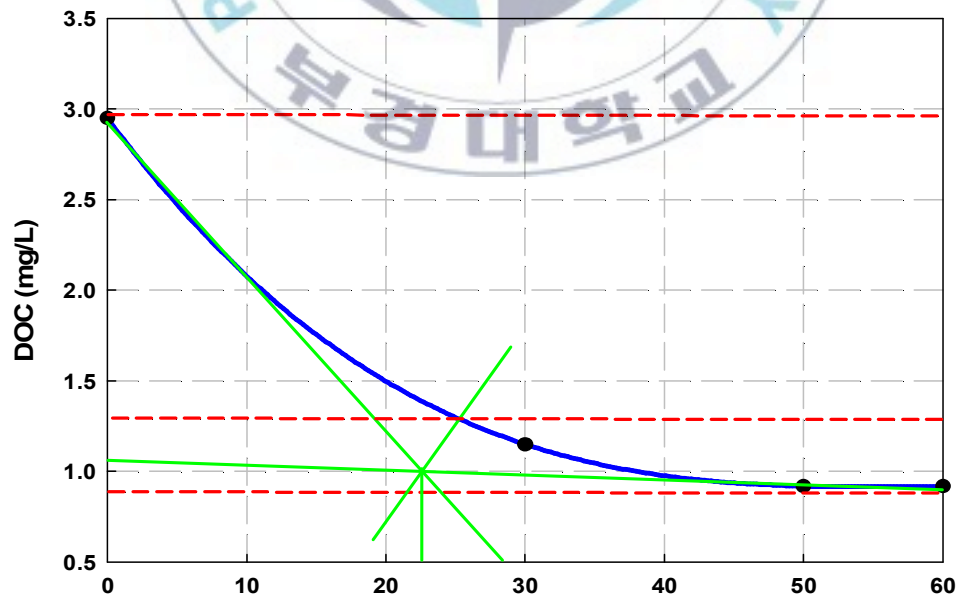


Fig. 4.37 Biodegradation in River. (Nam river)

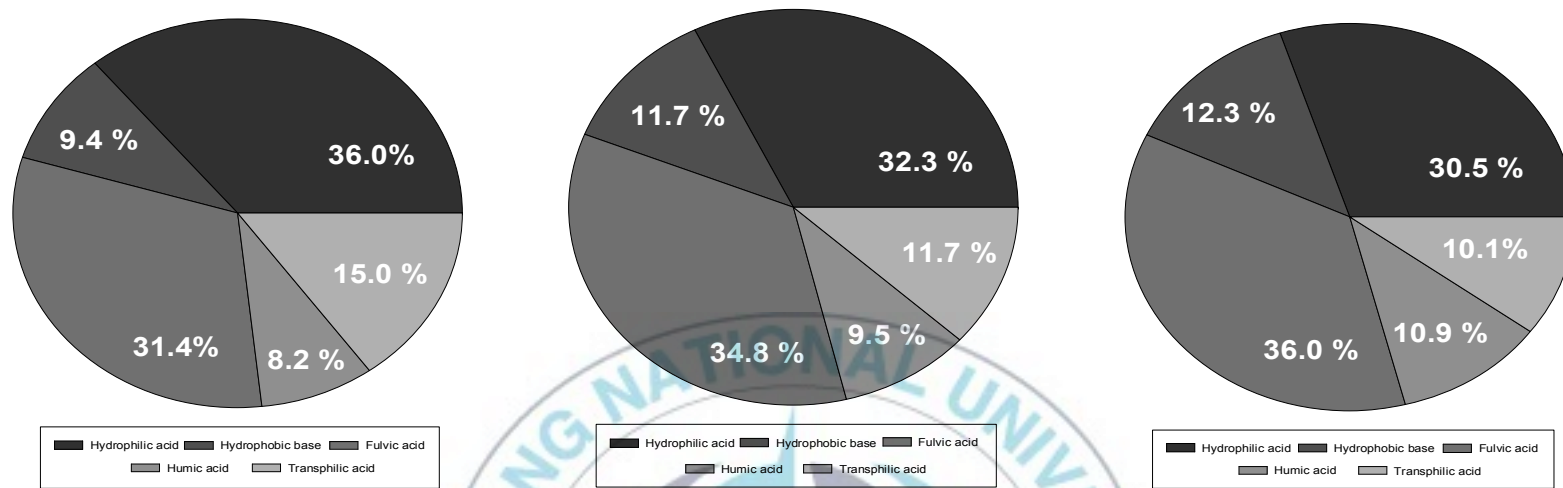


Fig. 4.38 DOC changes during 60-days incubation period in river. (Nam river)



Fig. 4.39 DOC changes during 60-days incubation period in Wetland.

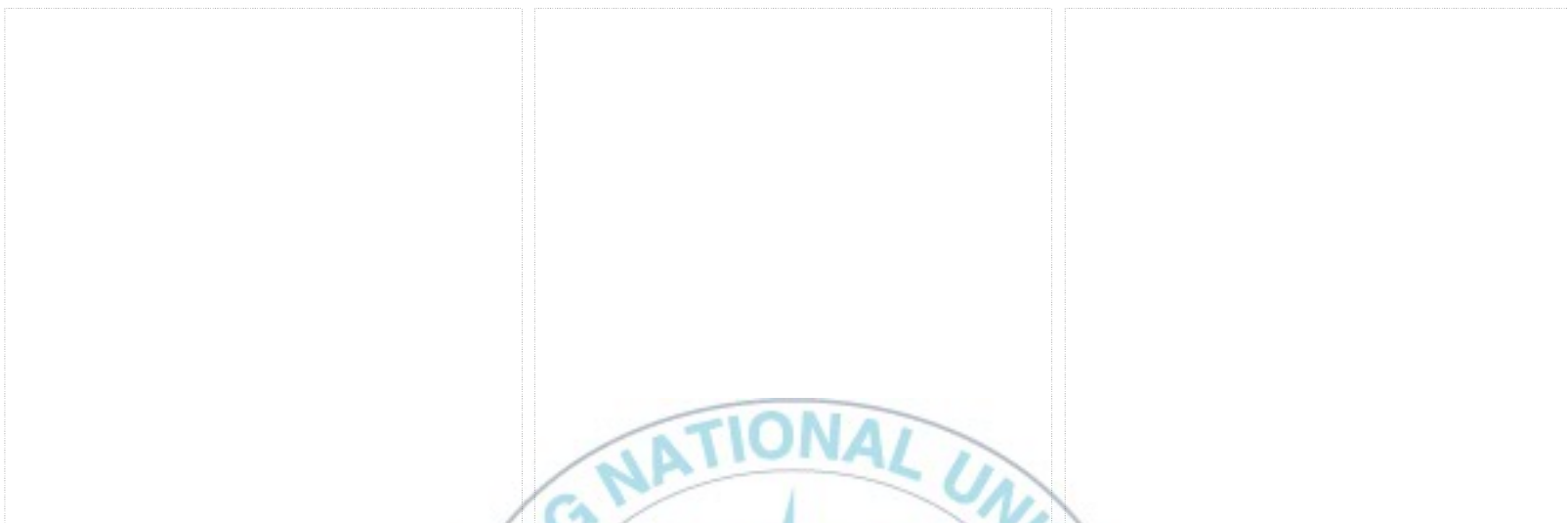


Fig. 4.40 DOC changes during 60-days incubation period in sewage water. (Seobu)



Fig. 4.41 DOC changes during 60-days incubation period in Sediment.

제 5 장 결 론

낙동강 수계 난분해성 유기물질의 성상 및 특성을 조사하기 위하여 낙동강 수계 기초수질분석, 환경기초시설 방류수 유기물의 특성, 유기물 기원 시료를 분석하였다. 본 연구의 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 낙동강 본류 및 지천의 기초 수질을 분석한 결과, BOD, COD, TOC 의 농도변화는 서로 비슷한 경향을 보였으며, COD의 경우 전반적으로 하류지역으로 내려올수록 COD 농도 값이 증가하였으며, TOC도 하류지역에서 농도가 증가하였다.
2. 낙동강 상·중·하류 지점을 선정하여 DOM 성상 분류한 결과, 상류 지점에 hydrophobic 성분이 37 ~ 58 %, 중·하류지점에서 hydrophobic 성분이 44 ~ 59 %로 나타났으며, 낙동강 중류지역의 구미와 금호강 DOM 성상은 하수처리장 방류수 등 외부유입 DOM 발생원 영향을 많이 받는 것으로 나타났다.
3. 낙동강 본류 및 지천의 배양 한 결과, 하류 지점으로 갈수록 BDOC가 감소하고 RDOC가 증가하였으며, 낙동강 수계의 DOC성분 중 70 ~ 80 %가 난분해성 유기물(RDOC)인 것으로 나타났다. 하천의 수온이 낮아질수록 생분해율은 감소하여 RDOC값이 증가하였으며, 배양 후 UV값은 감소하고 SUVA값은 증가하였다. DOM은 생분해 과정을 거치면서 탄수화물, 단백질 등의 친수성 유기물이 미생물의 먹이로 우선적으로 사용하며, 생분해 과정 중 친수성 유기물이 소모되어 탄소함량이 높은 고분자 물질인 난분해성 물질이 증가하여 높은 SUVA값을 나타내었다.
4. 점오염원의 기여도가 높은 환경기초시설 방류수 중 난분해성 유기물을 성상 분류한 결과, hydrophobic 성분이 hydrophilic 성분보다 높은 분포를 보

였는데 이는 환경기초시설의 생물학적 처리 공정 과정에서 생분해성 유기물이 제거되면서 상대적으로 분해가 어려운 난분해성 물질이 잔류 또는 생성되어 hydrophobic 성분이 높게 나타난 것으로 판단된다. 달서천 하수처리장 공단계에서 생활계와 최종방류에 비하여 hydrophobic 성분이 많았으며, BDOC율은 10 %미만으로 낮은 생분해율을 보였다.

5. 유기물의 기원에 따른 유기물 성상을 비교 한 결과 기원별 물 시료와 토양 및 퇴적토의 DOM 성상이 다르게 나타났다. 토양유래 유기물질은 방향족 탄소 고리 구조를 가진 lignin 성분을 많이 함유하고 있으며, 토양 기원 유기물질 중 논흙과 밭 흙, 퇴적토 부식토 모두 $4.0 \sim 11.8 \text{ m}^{-1}/\text{mg DOC}$ 로 높은 SUVA값을 나타내었다.



참고문헌

- 국립환경연구원, 2004, 낙동강의 용존 유기물질 특성에 관한 연구.
- 국립환경연구원, 2009, 한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구
- 노재순, 손희중, 박은주, 황영도, 신판세, 강임석, 주기재, 고도정수처리 공정에
서의 천연유기물질 특성변화 및 소독부산물 전구물질의 제거특성 평가,
2002, *대한환경공학회*, Vol.24, No.12, 2075-2087pp.
- 박민혜, 허진, 생분해에 의한 용존 자연유기물질 분광특성 및 Pyrene 결합반
응성 변화, 2008, *대한환경공학회지* Vol.30(9), 893~899pp.
- 박혜경, 신유나, 강필구, 변명섭, 김용진, 공동수, 충주호의 유기물 수치 및 거
동, 2006, *한국물환경학회 · 대한상하수도학회 공동추계학술발표회 논문집*,
31-39.
- 손희중, 노재순, 강임석, 회분식 생물반응기를 이용한 BDOCrapid와
BDOCslow 결정, 2004, *한국물환경학회지*, Vol.20, No.4, pp357-364
- 손희중, 노재순, 배석문, 김상구, 권기원, 신판세, 강임석, 천연유기물질의 분자
량 크기가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향, 2004, *대한상하수도학회·
한국물환경학회 2004공동 추계학술발표회 논문집*, p166-175
- Aiken, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic
substances. p363-385
- Aiken, G., in Proceedings of the Workshop on NOM in Drinking Water,
1993, Chamonix, France, Vol.37, 19-22pp.
- Akio I, Takehiko F., Kazuo M., Kim Y. H., Choi K., Characterization of
dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants.
2002, *Water Research*, 859-870
- Amano, K. Matsumoto, A. Imai, K. Matsushige, 2004, *Journal of Japan
Society on Water Environment*, 27(10), 659-664.
- Collins, M. R., G. L. Amy and C. Steelink. Molecular weight distribution,

- carboxylic acidity and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment. *Envir. Sci. Tech*, 20(10):1028-1032 1986
- Croude, J. P. and Benjamin M., Characterization of natural organic matter, 2000, AWWARF
- Croue, J. P.; Violleau, D.; Bodaire, C.; Legube, B. Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resins. *Water Sci. Technol.* 40(9), 207-21, 1999
- Douglas M. Owen, G. L. Amy, and Zaid K. Chwdhury, Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability, 1993, *AWWA Research Foundation and American Water Works Association*.
- Edzward J. K. and Benschoten J. E., Aluminum coagulation of natural organic matter. 1994, *Chemical water and wastewater treatment*, Hahn H. H. and Klute R. (Eds.), Springer-Verlag., Berlin, 341-359
- Ferranti G. M., Mingazzini, M., Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter(DOM) of algal origin in marine coastal waters., *Mar. Ecol, Prog, Ser.*, 125, 305-315 1995
- Frias, J., Ribas, F. and lucena, F., A method for the measurement of biodegradable organic carbon in water., *Wat. Res.*, 26, 255, (1992)
- Goel, S., Hozalski, R. M. and Bouwer, E. J., Biodegradation of Nom: effect of NOM source and ozone dose, *Jour. AWWA*, 87(!), 90-105,(1995)
- Huck, P. M., Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking water, *Jour. AWWA*, 82(7), 78-86, (1990)
- Hur, J. and Schlautman, M.A., Influence of Humic Substance Adsorptive Frationation on Pyrene Partitioning to Dissolved and Mineral-Associated Humic Substances, 2004, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5871-5877.
- Hur, J., Williams, M.A., and Schlautman., M.A., Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via

- end member mixing analysis, 2006, *Chemosphere*, 63, 387–402.
- Hur J., Chung, N. J. Chung, Shin, J. K., Spectroscopic distribution of dissolved organic matter in a dam reservoir affected by turbid storm runoff, 2007, *Environ. Monit. Assess.*, 133, 53–67.
- Hur, J., Hwang, S. J., Shin, J. K., Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river, 2008, *Water, Air and Soil Pollution*, 191, 231–243.
- Jung C. W., Son H. J., Kang L. S., Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM, 2006, Vol.197, p154–164
- Kalbitz, K., P. Popp, W. Geyer, and G. Hanschmann. 1997. β -HCH Mobilization in Polluted Wetland Soils as Influenced by Dissolved Organic Matter. *Sci. Total Environment*, 204:37–48
- Karsten K., wolfgang G., Humification indices of water-soluble flavonoids derived from synchronous fluorescence spectra-effects of spectrometer type and concentration, 2001, *J. Plant Nutr. Sci*, 259–265
- Krasner S., McGuire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aietta E.M., The occurrence of disinfection by-products in drinking water in a nationwide survey. *proceedings*, 1989, *AWWA Annual Conference*. Los Angeles, Calif. Denver, Colo.: AWWA
- Lee, S and Ahn K, H, Monitoring of COD as an organic indicator in Waste Water and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization, 2004, *Water Science and Technology*, 50(8), 57–63.
- Leenheer, J. A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. 1981, *Envi. Sci. & Tech*, 15(5), 578–587
- Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In *Aquatic Humic*

- Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society, (1989).
- Leenheer, J. A., 1985, Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Edited by G. Aiken. New York: Wiley-Interscience
- Leenheer, J. A., Noyes, T. I. and Stuber, H. A., Determination of polar organic solutes in oil-shale retort water. 1982, *Envi. Sci. & Technol.* 16(10), 714-723
- Leenheer, J. A. and Noyes, T. I., A filtration and column-adsorption system for onsite concentration and fractionation of organic substances from large volume of water, 1984, U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2230, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C.
- Leenheer, J. A., Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. 1985, Edited by G. Aiken. New York: Wiley-Interscience
- Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: 1989, American Chemical Society
- Leenheer J. A., Fractionation, isolation and characterisation of hydrophilic constituents of dissolved organic matter in water, 1996, Natural Organic Matter Workshop, Poitiers, France, September, 4.
- MacCarthy, P. and Suffet, I. H., Introduction: Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: 1989, American Chemical Society

- 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., 2001, *Limnol. Oceanogr.*, 46, 38-48.
- Malcolm, R. L. Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons.
- Miller, C. R., Analysis of flow-duration, sediment-rating curve method of computing sediment yield, 1951, *technical report, U.S. Bur. of Reclam., Washington, D.C.*
- Namour, ph. and Mouller, M. C. (1998). Fractionation of organic matter from wastewater treatment plants before and after a 21-day biodegradability test: A physical-chemical method for measurement of refractory part of effulents. *Wat. Res.*, 32(7), pp. 2224-2231 1998
- N. Tanbo and T. Kamei, *Aquatic Humic Substances*, 1989, American Chemical Society, Washington, D.C., 453.
- Paul W., Chen W., and Mario E., Fluorescence Analysis of a Standard Fulvic Acid and Tertiary Treated Wastewater, 2001, *J. ENVIRON. QUAL.*, Vol.30, p2037-2046
- Richards, R. P. and Holloway, J, Monte Carlo Studies of Sampling Strategies for Estimating Tributary Loads, 1987, *Water Resour. Res.*, 23(10), 1939-1948.
- Sachse, A., Henrion, R., Gelbrecht, J., Steinberg, C.E.W., Classification of dissolved organic carbon (DOC) in river systems: Influence of catchment characteristics and autochthonous process., 2005, *Organic Geochemistry*, 36, 923-935.
- Saadi, I, Borisov, M., Armon, R., and Laor, Y. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV, and DOC measurements.

- 2006, *Chemosphere*, 63, 530–539.
- Stedmon, C, A., Thomas, D, N., Granskog, M., Kaartokallio, H., Papadimitriou, S and Kuosa, H, aracteristics of Dissolved Organic Matter in baltic Coastal Sea Ice: Allochthonous or Autochthonous Origins?, 2007, *Environ, Sci, Technol.*, 41, 7273–7279.
- Steinberg, C.E.W., Ecology of Humic Substances in Freshwaters., 2003, Springer, New York,.
- Steinberg, G. and V. Muenster. Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. In humic substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons 1985
- Swift R. S., Fractionation of soil humic substance, In Humic Substance, in Soil, Sediment, and Water, Editrd by Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P., John Wiley & Sons., Inc., 387–408, 1985
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances. 1981, *Envir. Sci. Tech.*, 15(4): 463–466
- Thurman, E. M., Wershaw, R. L. Malcolm and D. J. Pinckney, Molecular size of aquatic humic substances. 1982, *Org. Geochem.*, 4: 27–35
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Structural Study of Humic Substances: New Approaches and Methods. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Edited by R. F. Christman and E. T. Gjessing. Ann Arbor, Mich.: 1983, Ann Arbor Science
- Thurman, E. M., Organic Geochemical of Natural Waters, 1985, Kluwer Academic, Boston, MA, USA, pp. 497~498
- Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L. and Pinckney, D. J.,Molecular size of aquatic humic substances. 1992, *Org. Geochem.*, 4: 27–35
- Van der Kooji, D. 1984. The growth of bacteria in organic compounds in drinking water. ph. D. dissertation, Agricultural Univ. wageningen, the

Netherlands.

Volk, C.,J., Volk, C. B., and Kaplan, L. A., Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water, *Limnol. Oceanography*, 42(39). 1997



부 록

2010., 2011. 낙동강 본류 및 지천 기초수질 조사.

Table 1 2010, 2011 낙동강 본류 BOD (mg/L)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
안동	1.4	0.52	0.5	1.04	1.12	1.08
구미	0.89	1.06	2.85	2.17	2.49	1.84
적포	-	-	-	1.3	1.62	4.02
삼랑진	-	-	-	3.54	3.12	3.58

Table 2 2010, 2011 낙동강 본류 COD_{Mn} (mg/L)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
안동	3.07	3.42	4.27	2.01	2.76	2.83
구미	8.63	3.28	10.25	3.17	5.50	3.39
적포	-	-	-	4.09	4.61	4.53
삼랑진	-	-	-	4.10	4.32	3.58

Table 3 2010, 2011 낙동강 본류 TOC (mg/L)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
안동	2.368	2.405	2.713	1.220	1.806	2.413
구미	5.051	1.550	4.962	1.488	4.431	2.977
적포	-	-	-	2.020	2.828	3.638
삼랑진	-	-	-	2.255	3.605	3.024

Table 4 2010, 2011 낙동강 본류 UV₂₅₄ (cm⁻¹)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
안동	0.042	0.072	0.067	0.049	0.044	0.041
구미	0.191	0.077	0.102	0.091	0.073	0.076
적포	-	-	-	0.089	0.105	0.073
삼랑진	-	-	-	0.066	0.049	0.043

Table 5 2010, 2011 낙동강 본류 SUVA

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
안동	2.140	3.072	2.876	4.399	2.454	1.777
구미	4.129	7.383	2.186	8.288	2.003	2.751
적포	-	-	-	7.982	3.882	2.281
삼랑진	-	-	-	3.050	1.736	1.579

Table 6 2010, 2011 낙동강 본류 Turbidity (NTU)

	2010. 08	2010. 10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
안동	1.27	1.10	2.63	2.08	1.84	1.88
구미	24.00	31.70	10.10	28.80	30.40	1.84
적포	-	-	-	30.50	66.50	4.02
삼랑진	-	-	-	19.50	18.70	2.54

Table 7 2010, 2011 낙동강 지천 BOD (mg/L)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
내성천	0.71	0.37	0.89	0.44	1.61	1.08
감천	0.56	0.46	0.65	0.57	1.40	1.43
금호강 상	1.28	1.00	0.68	-	-	-
금호강 하	-	-	-	0.43	2.39	3.89
진천천	2.29	5.82	5.99	-	-	-
밀양	-	-	-	0.8	1.41	0.99
황강	0.81	0.47	0.71	0.98	1.83	0.81
남강	1.10	2.21	1.28	0.65	2.13	1.92
양산천	1.90	3.10	2.48	0.94	3.77	5.00

Table 8 2010, 2011 낙동강 지천 COD_{Mn} (mg/L)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
내성천	4.30	4.57	2.82	1.64	3.30	2.76
감천	4.32	2.53	2.78	3.20	4.03	3.40
금호강 상	6.98	5.13	5.27	-	-	-
금호강 하	-	-	-	7.09	8.65	5.43
진천천	5.43	8.88	9.75	-	-	-
밀양	-	-	-	1.51	2.41	1.09
황강	3.76	2.56	3.55	2.46	2.00	3.10
남강	3.76	5.21	4.26	4.14	5.95	4.00
양산천	4.78	7.13	6.61	5.98	9.46	4.94

Table 9 2010, 2011 낙동강 지천 TOC (mg/L)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
내성천	2.487	0.811	1.658	1.293	1.903	2.858
감천	2.800	1.081	1.674	2.294	2.644	2.931
금호강 상	4.921	2.122	2.506	-	-	-
금호강 하	-	-	-	6.377	6.276	4.509
진천천	4.996	4.826	5.061	-	-	-
밀양	-	-	-	1.306	1.603	2.204
황강	2.641	1.867	2.182	1.644	1.685	2.224
남강	2.295	2.105	1.850	2.801	2.901	3.292
양산천	3.462	4.072	2.967	2.711	9.207	3.656

Table 10 2010, 2011 낙동강 지천 UV₂₅₄ (cm⁻¹)

	2010. 08	2010.10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
내성천	0.088	0.046	0.033	0.034	0.033	0.040
감천	0.096	0.052	0.041	0.059	0.045	0.042
금호강 상	0.151	0.103	0.074	-	-	-
금호강 하	-	-	-	0.132	0.110	0.088
진천천	0.090	0.077	0.062	-	-	-
밀양	-	-	-	0.032	0.023	0.033
황강	0.123	0.076	0.047	0.056	0.050	0.030
남강	0.092	0.066	0.048	0.052	0.067	0.054
양산천	0.158	0.085	0.073	0.071	0.114	0.054

Table 11 2010, 2011 낙동강 지천 SUVA

	2010. 08	2010 10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
내성천	3.707	6.177	2.183	3.620	2.840	1.585
감천	3.922	7.126	2.587	3.529	1.900	1.714
금호강 상	3.487	6.1009	3.285	-	-	-
금호강 하	-	-	-	3.099	2.112	2.043
진천천	1.935	1.610	1.534	-	-	-
밀양	-	-	-	3.861	1.713	1.672
황강	5.279	4.522	2.573	4.198	3.043	1.640
남강	4.371	3.729	3.650	2.124	2.921	1.830
양산천	5.013	3.443	2.724	3.927	1.596	1.550

Table 12 2010, 2011 낙동강 지천 Turbidity (NTU)

	2010. 08	2010 10	2010. 11	2011. 01	2011. 03	2011. 05
내성천	11.40	5.01	1.16	1.23	1.47	6.07
감천	9.75	1.87	0.94	2.68	2.46	6.27
금호강 상	6.42	2.97	2.08	-	-	-
금호강 하	-	-	-	14.90	10.50	34.70
진천천	6.43	2.70	3.60	-	-	-
밀양	-	-	-	1.26	1.98	7.46
황강	21.70	4.44	3.68	4.98	5.97	5.32
남강	11.30	10.90	1.82	2.64	5.50	3.52
양산천	27.80	10.00	9.82	24.10	12.80	8.97

환경기초시설 기초수질 검사.

Table 13 2010, 2011 환경기초시설 BOD (mg/L)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
구미 방류수		2.00	1.74	0.96	2.15	4.16	4.16
신천 방류수		1.49	1.12	2.23	4.28	3.56	5.58
달서천	생활계	2.22	0.62	0.77	1.00	1.53	0.90
	공단계	1.57	1.65	1.04	1.04	1.86	1.06
	최종방류	2.10	2.9	2.86	2.42	5.16	3.80
서부 방류수		2.04	2.30	2.24	2.52	3.91	3.89
성서공단 방류수		-	-	-	-	6.51	3.43

Table 14 2010, 2011 환경기초시설 COD_{Mn}, COD_{Cr} (mg/L)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
구미 방류수	Mn	11.30	9.32	9.02	10.08	8.88	10.06
	Cr	31.19	26.64	22.52	27.43	15.96	17.55
신천 방류수	Mn	5.67	5.72	5.84	8.99	6.86	6.63
	Cr	16.92	17.76	13.32	19.35	14.59	12.79
달서천	생활계	Mn	12.19	20.61	14.44	16.71	18.57
		Cr	30.28	54.39	55.02	49.79	58.99
	공단계	Mn	16.53	24.84	17.39	17.03	22.40
		Cr	51.88	55.18	61.63	72.31	66.71
	최종 방류	Mn	11.72	14.76	13.10	12.29	11.02
		Cr	24.24	51.59	44.72	47.36	27.91
서부 방류수	Mn	7.04	7.28	7.45	8.78	9.45	7.88
	Cr	23.60	24.74	20.14	24.90	19.87	14.91
성서공단 방류수	Mn	-	-	-	-	11.12	11.74
	Cr	-	-	-	-	23.79	18.92

Table 15 2010, 2011 환경기초시설 TOC (mg/L)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
구미 방류수		7.670	6.416	4.578	3.535	6.806	6.811
신천 방류수		3.080	3.485	2.353	4.245	5.111	4.203
달서천	생활계	7.967	14.487	14.583	13.083	11.964	12.219
	공단계	15.510	20.211	18.468	14.223	17.007	16.263
	최종방류	9.534	15.660	10.395	12.519	13.060	12.510
서부 방류수		3.320	4.738	4.819	4.712	7.283	5.201
성서공단 방류수		-	-	-	-	9.333	8.142

Table 16 2010, 2011 환경기초시설 UV₂₅₄ (cm⁻¹)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
	구미 방류수	0.139	0.131	0.140	0.097	0.104	0.122
	신천 방류수	0.077	0.095	0.090	0.082	0.094	0.094
달서천	생활계	0.322	0.614	0.519	0.406	0.465	0.487
	공단계	0.323	0.951	0.827	0.682	0.758	0.736
	최종방류	0.257	0.456	0.343	0.218	0.215	0.328
	서부 방류수	0.100	0.141	0.118	0.110	0.128	0.129
	성서공단 방류수	-	-	-	-	0.237	0.267

Table 17 2010, 2011 환경기초시설 SUVA (m⁻¹/mg DOC)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
	구미 방류수	1.996	2.245	3.318	2.888	1.522	2.058
	신천 방류수	3.601	2.961	3.108	2.522	1.939	2.501
달서천	생활계	4.625	4.381	4.069	3.2445	4.163	4.274
	공단계	2.309	5.119	4.718	5.880	4.951	5.237
	최종방류	2.781	3.052	3.523	2.001	2.188	2.801
	서부 방류수	3.165	3.497	2.749	2.755	1.939	3.063
	성서공단 방류수	-	-	-	-	2.578	3.436

Table 18 2010, 2011 환경기초시설 Turbidity (NTU)

		2010. 08	2010. 09	2010. 10	2011. 01	2011. 03	2011. 05
	구미 방류수	0.685	0.835	0.643	0.721	1.040	1.500
	신천 방류수	1.370	1.100	1.030	1.540	1.130	1.640
달서천	생활계	0.679	0.596	0.405	1.620	1.060	0.729
	공단계	1.630	1.530	0.801	7.730	2.030	1.470
	최종방류	0.987	0.790	0.493	1.580	0.690	0.891
	서부 방류수	1.260	0.811	1.090	0.650	1.770	1.270
	성서공단 방류수	-	-	-	-	1.130	0.480

감사의 글

2년이라는 시간이 길면 길고 짧으면 짧을 수 있지만 저에게는 너무나도 뜻깊은 시간이었습니다. 자신감이 많이 부족했던 저를 2년이라는 시간 동안 애정으로 감싸주시며 학문과 사회생활에 대해 많은 조언을 해주신 강임석 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 올립니다.

환경공학에 대해 자부심을 일깨워주신 박청길 교수님, 논문심사에 노고를 아끼지 않으셨던 이병헌 교수님, 김상단 교수님께 감사의 인사를 드립니다. 그리고 항상 관심을 가지고 지도해주신 이제근 교수님, 여석준 교수님, 김일규 교수님, 이태운 교수님께 감사의 인사를 드립니다.

대학원 생활이 낯설었던 저에게 많은 조언과 도움을 주신 한승우 선배님, 사회생활에 대한 조언을 아끼지 않으셨던 이철우 선배님, 자주 찾아뵙지 못하지만 신경 써주시는 이재정 선배님, 황보봉형 선배님, 천미희 선배님, 손희종 선배님, 황영도 선배님, 이병구 선배님, 엄경흠 선배님, 안수경 선배님, 왕상훈 선배님, 박종률 선배님, 장형욱 선배님, 강민수 선배님, 김수현 선배님, 박상주 선배님, 이인성 선배님께 진심으로 감사합니다.^^

석사 4명 컨트를 한다고 고생한 정선 언니~ 언니 없었으면 저의 석사 생활은...(언니 제 맘 알죠...♡?!^^) 고마워요~ 언니^^ 언니 덕분에 석사 생활 잘 끝낼 수 있었어요... 언니~ 박사과정 마지막 까지 파이팅 하세요^^ 베트남으로 돌아간 khanh 언니~ 보고 싶어요♡ 유쾌한 동민선배!! 제가 선배 1호 팬인거 아시죠??ㅋㅋ 선배 덕분에 많이 웃었던 것 같아요~ 선배 감사 드려요^^ 실험실 생활이 서툴렀던 저에게 많은 조언을 해준 광훈 선배~ 초반에 약간의(?) 의견 차이는 있었지만 선배 덕분에 실험실 생활 금방 적응 했던 것 같아요~ 감사해요^^ 박사 과정 잘 끝낼 수 있게 응원 할게요^^ 우리 방 분위기 메이커 동진선배~ 선배 덕분에 광훈 선배랑 병석 선배랑 편하게 지낼 수 있었어요... 무엇보다 저의 투정을 묵묵히 받아 주셔서 감사해요^^ 쫓~금(?) 늦게 합류한 병석 선배~ 처음에는 좀 어색해서 먼저 다가가지 못하고 있었는데 선배가 먼저 다가 와주셔서 감사 했어요^^ 그리고 선배는 선배만

의 독특한 캐릭터가 참 매력 적이에요~ㅋㅋ 우리 방 나름 귀여운(?) 막내 영
욱이~ 바쁜 ROTC생활에도 틈틈이 누나 실험 도와줘서 너무 고맙다^^ (요
즘에는 마술이 많이 뜸~하다??ㅋㅋ) 우리 방 새 식구 명흠... 실험실 생활 잘
할거라 생각 한다~ㅋㅋ(넌 금방 적응 할 것 같다...ㅋㅋ) 우리 방 선배 다음
으로 편했던 위생방 창욱 선배, 엽이 선배...항상 웃으면서 인사 받아 주셔서
고마워요^^ 짧은 시간에 친해졌던 은미양~ 자주 연락하고 지내자~ㅋㅋ 인
정아~ 이름 안 나와서 섭섭할 뻔 했지??ㅋㅋ 취향과 성격이 너무 달라 중간
에 싸우기도 했지만 너랑 알고 지낸지 6년이 넘었다... 인정아~ 내 친구여서
고맙고 가끔 싸우기도 하면서 친하게 잘 지내자~ㅋㅋ

무엇보다 가장 소중한 가족... 대학교 졸업 후 1년 동안 방황하다 석사 한다
고 했을 때 반대 없이 묵묵히 지켜봐 주신 부모님...정말 감사드립니다. 히스
테리와 투정을 다 받아 준다고 고생한 언니와 남동생... 내가 항상 고마워하고
있는 거 알지??ㅋㅋ

감정표현이 서투르고 어색하지만 저에게 따뜻한 관심과 조언을 해주신 많은
분들에게 감사의 인사를 전해 드리고 싶습니다.