

## 하천 분광특성을 이용한 수질항목 모니터링 연구 - 울산 지역

허진\* · 김미경\* · 신재기\*

세종대학교 지구환경과학과  
\*한국수자원공사 수자원연구원

### Monitoring of Water Quality Parameters using Spectroscopic Characteristics of River Water - Ulsan Area

Jin Hur\* · Mi-Kyung Kim\* · Jae-Ki Shin\*

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University  
\*Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation  
(Received 5 October 2007, Accepted 19 October 2007)

#### Abstract

Spectroscopic characteristics of river water from four major watersheds in the Ulsan area were measured to examine their potential for estimating water quality parameters. The total 176 river samples were collected from 44 sites of small streams within the watersheds during the year 2006. Spectroscopic characteristics investigated included protein-like fluorescence (PLF) intensity, fulvic-like fluorescence (FLF) intensity, terrestrial humic-like fluorescence (TLF) intensity, UV absorbance at 254 nm, and UV absorbance difference at 220 nm and 254 nm. Protein-like fluorescence intensity showed linear relationships with biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), total phosphorous (TP) concentrations of the samples with the correlation coefficients of 0.784, 0.779, and 0.733, respectively. Due to the UV absorption characteristic of nitrate at 220 nm, UV absorbance difference at 220 nm and 254 nm was selected to represent total nitrogen (TN) concentration. Exclusion of some samples with PLF intensity higher than 5.0 improved the correlation between the UV absorbance difference and TN as demonstrated by the increase of the correlation coefficient from 0.392 to 0.784. Instead, for the samples with PLF intensity lower than 5.0, the highest correlation of TN was achieved with UV absorbance at 254 nm. The results suggest that PLF intensity could be used as the estimation index for BOD, COD, and TP concentrations of river water, and as the primary screening index for the prediction of TN using UV absorbance difference. Some BOD-based water quality levels among the river water were statistically discriminated by the PLF intensity. Low p-values were obtained from the t-tests on the samples with the first level and the second level ( $p=0.0003$ ) and the samples with the second and the third levels ( $p=0.0413$ ). Our combined results demonstrated that the selected spectroscopic characteristics of river water could be utilized as a tool for on-site real-time monitoring and/or the primary estimation of water quality.

**keywords** : Biochemical oxygen demand (BOD), Fluorescence, Spectroscopy, Urban rivers, Water quality

## 1. 서론

하천 수질은 토지이용도, 상류지역 오염원, 지질학적 특성 및 강우를 포함한 계절적 영향에 좌우되며 시공간적으로 많은 변화를 보인다(Hur et al., 2007a). 특히 우리나라의 경우 도시화에 따른 하천 수질 영향이 크며 강우기와 갈수기에 따른 유량과 수질 변화 폭이 크기 때문에 보다 다양한 수질 변화를 나타낸다(이 등, 2006). 따라서 보다 체계적인 하천 수질관리를 위해서는 광범위하고 지속적인 수질 모니터링이 필요한 실정이다. 현재 환경부에서 실시하고 있는 전국 유역 수질측정망은 기본 항목의 경우 월 1회에 한정되며 제한적인 지점에 대한 불연속적인 자료만을

수집하고 있다. 또한 기존 수질 공정보에 따른 대부분의 측정이 실험실에서 이루어지기 때문에 연속적인 자료 확보가 사실상 어렵다. 실시간 수질측정망이 구축되면 각종 개발 사업에 따른 환경영향 평가, 수생태계 복원에 따른 지속적인 관리와 평가 그리고 강우 시 비점오염원 관리 및 제어방안에 대해 크게 기여할 수 있다. 더욱이 최근 환경부의 오염총량관리제 실시에 따라 소유역의 수질관리를 각 해당 지자체가 담당하게 됨으로써 소유역 하천에 대한 보다 신속하고 광범위한 수질자료 확보가 시급한 실정이다.

생화학적 산소요구량(biochemical oxygen demand: BOD)은 측정 시 약 5일의 시간이 소요되며 미생물의 성장 조건(미생물 종류, 영양염류, 독성물질 존재여부 등)에 따라 측정결과의 차이가 있어 BOD를 대체할 자동측정 장치를 개발하는데 어려움이 있다. 이를 위해 생물막 내에서 전기적인 변화를 감지하여 생화학적으로 산화되는 유기물의 변화

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

를 정량화하는 센서가 개발되었다(Bougeois et al., 2001; Chee et al., 1999). 또한 무기질소와 인 등 무기 영양염류에 대한 자동측정은 이온이 가지는 전기적 이동성에 근거하여 이온 선택성 미소전극을 사용한 센서가 상용화되고 있다(이 등, 2007). 그러나 새로운 센서 개발에 따른 비용과 개발된 센서에 대해 현장 시료가 가지는 많은 간섭인자 효과 분석에 대한 부담이 적지 않다. 따라서 새로운 센서 개발보다는 기존에 광범위하게 보급된 센서 중에서 off-line 수질항목 분석을 대체할 수 있는 것을 선택하고 그 단점을 보완하여 이를 실시간 모니터링 기술로 발전시키는 것이 가장 경제적인 수 있다. 현재 광범위하게 보급된 센서 중 수질항목 측정과 연관될 수 있는 것이 흡광도 및 형광 측정을 포함하는 광학센서이다. 파장 254 nm에서의 흡광도는 수중 유기물질 농도와 좋은 상관관계를 가지는 것으로 알려져 있으며 파장 220 nm의 흡광도는 질산염 이온 농도를 1차적으로 평가하는데 유용하게 쓰일 수 있다(APHA, 2005). 또한 현장에서 형광측정을 이용하면 유기물질을 단백질계, 펩티산계, 휴믹산계 등의 형광특징으로 손쉽게 구분할 수 있는 것으로 알려져 있다(허 등, 2006). 이 중 단백질계 형광특징은 상류지역 점오염원에 의한 하류 수질 영향을 모니터링하거나 유기물의 기원을 밝히는데 유용하게 쓰일 수 있다(허 등, 2007a; Baker, 2001; Jaffé et al., 2004). 국내에는 허 등(2006, 2007a, 2007b)이 이미 많은 논문을 통해 국내 하천과 호소 유기물 내 형광특징 구분, 하천 상류 오염원 구분 및 평가, BOD 예측 및 하천 유기물 기원 추정 등의 다양한 응용 분야에 형광측정 결과를 적용할 수 있음을 보고한 바 있다. 현재까지 단백질계 형광특징을 이용한 수

질 예측 실험은 하수처리 공정 내에서 얻어지는 고농도의 시료나 처리된 하수의 영향을 받는 하천수 시료를 이용한 BOD 예측에 한정되었다. 그러나 흡광도 및 형광측정을 실질적인 수질 모니터링에 적용하기 위해서는 광범위한 현장 시료와 보다 다양한 수질항목에 적용하여 그 타당성을 평가할 필요가 있다.

따라서 본 연구는 하천수의 흡광도 및 분광특성과 기본 수질항목간의 상관관계를 구함으로써 하천의 분광특성을 이용하여 기본 수질항목에 대해 on-line 수질모니터링이 가능한지에 대한 타당성 연구를 실시하였다. 현장 적용 가능성을 높이기 위해 도시지역 및 비도시 지역이 혼재되어 다양한 토지 이용도를 보이는 울산지역 44개 소하천을 대상으로 하였고 조사된 수질항목에는 BOD, 화학적 산소요구량(Chemical oxygen demand: COD), 총질소(TN), 총인(TP) 등 현장 측정이 어려운 항목들을 포함하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 조사된 대상 지역은 울산광역시 태화강, 회야강, 동천 및 청량천 본류로 유입되는 주요 소하천 유역이다(Fig. 1). 가장 큰 유역면적을 차지하는 태화강은 서에서 동으로 걸친 장방형의 수계로서 울주군 상북면 가지산에서 발원하여 울주군 언양읍을 지나 울산광역시를 관류하고, 남쪽으로 흐르는 동천과 북구 명촌동에서 합류하여 울산만을 지나 최종 동해안으로 유입된다. 태화강의 유역면적과 유로연장은 각각 626.4 km<sup>2</sup>과 44.7 km에 이르며



Fig. 1. The map of sampling stations in the Ulsan area.

태화강 수계의 토지이용은 임야가 74.5%, 전답이 15.2%, 도시 및 기타지역이 10.3%를 차지하고 있다. 두 번째로 큰 유역면적을 가지는 회야강은 양산시 웅상면 원효산 남쪽에서 흐르기 시작하여 동해로 유입되는 유역면적 220.8 km<sup>2</sup>, 유로연장 41.7 km의 중소하천이며 동천은 경주시 천마산에서 발원하여 태화강과 합류하는 연장 13.5 km의 하천이다. 울산광역시에는 인구증가와 더불어 오수발생량이 매년 증가하여 2005년 현재 257,000 m<sup>3</sup>의 오수가 발생하고 있으며 이 중 90.4%가 하수처리구역 내에서 발생하여 하수종말처리시설에 유입되어 최종 처리되고 있다(울산광역시, 2005). 울산광역시의 연평균 기온은 13.8°C, 연평균 강우량은 1270.6 mm로서 비교적 강우량이 풍부한 편이다.

본 연구에서는 울산광역시 주요 소하천 하류부의 총 44개 지점 시료를 대상으로 하였다. 태화강은 능동천, 덕현천 등 31개, 회야강은 대곡천, 곡천천 등 5개, 동천은 매곡천, 천상천 등 5개이었고, 청량천은 청량천, 두왕천 및 삼정천 등 3개 지점을 포함하였다(Fig. 1). 시료 채취는 계절적 영향에 따른 수질변화를 포함시키기 위하여 동일 지점에 대해 2006년 중 2월, 5월, 8월과 10월 중에 각각 한차례 실시하였다. 수질분석을 위한 시료는 각각 하천 하류지점 중앙에서 표층수를 직접 채수하였다. 채수 후 시료를 아이스 박스에 보관하여 실험실로 가져와 24시간 이내 BOD, 흡광도와 형광측정을 실시하고 그 외 수질항목은 냉장고에 보관된 시료를 사용하여 일주일 이내 모든 측정을 완료하였다. 흡광도 및 형광측정 전 모든 시료에 대해 450°C에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)로 여과시켜 입자성 물질을 제거하였다.

## 2.2. 분석방법

시료의 BOD는 BOD meter(YSI model 58)를 사용하여 20°C 암조건 항온 배양기에서 5일 동안 배양한 초기와 중기 용존 산소 변화량으로 산정하였다. COD는 수질공정시험법에 있는 과망간산칼륨법을 사용하여 측정하였다. 수중 총질소와 총인 농도는 standard method를 따라 persulfate digestion 법을 사용하여 측정하였다(APHA, 2005).

시료의 용존 자연유기물질 농도와 형광측정에는 각각 총유기탄소 분석기 (TOC Analyzer, Shimadzu V)와 형광분광계(Luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS50B)를 사용하였다. 형광분광계에서 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿을 각각 10 nm와 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등 주변 환경에 따라 측정일 별로 변동이 있을 수 있으므로 이러한 기기 조건에 따른 영향을 배제하기 위하여 3차 증류수의 라만(Raman) 스펙트럼 중 500 nm 여기파장과 500 nm 방출파장에 해당하는 형광세기를 매번 측정하여 샘플의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로써 모든 샘플에 대해 표준화(standardized)된 형광세기를 사용하였다(Baker, 2001). 또한 시료 내 유기물질에서 나오는 고유형광을 얻기 위해 3차 증류수 형광측정을 별도로 실시하여 실지 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다. Synchronous 형광 스펙트럼 분석을 위해 방출

파장과 여기파장 차이를 30 nm로 고정하여 200 nm에서 600 nm까지 1 nm 간격으로 측정하였다. 방출파장과 여기파장의 차이를 30 nm로 고정시킨 이유는 허 등(2006, 2007a, 2007b)의 선행 연구를 통해 얻어진 많은 형광 측정결과와 비교가 가능하기 때문이다. 일반적으로 용존 자연유기물질의 농도가 높으면 자체에서 흡수되는 빛 때문에 이에 대한 보정(inner-filter correction)이 필요하나 본 실험에서는 한외 여과된 시료의 254 nm에서의 흡광도가 0.1을 초과할 경우 그 이하가 되도록 시료를 희석하여 사용함으로써 농도에 의한 형광특성 영향을 최소화하였다(Baker, 2001). UV-VIS 분광광도계(UV-VIS spectrophotometer, Cary 300, Varian)는 220 nm와 254 nm에서의 흡광도를 얻기 위해 사용하였다. 또한 분광 측정 전에 모든 시료를 1N HCl 용액으로 pH를 약 3.0으로 조절하여 pH가 높을 때 수중에 존재할 수 있는 양이온과 용존 자연유기물질의 산성 작용기에 사이에 결합으로 인해 일어날 수 있는 간섭효과를 배제하였다(Westerhoff et al., 2001). 한 샘플에 대해 3회 반복 측정된 결과 흡광도와 형광세기 각각 모두 0.2%와 0.8%의 측정오차를 보여 주었다.

## 2.3. 자료분석

수질항목과 분광특성 사이의 상관분석 및 t-test는 엑셀 내 통계프로그램을 사용하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 하천별 수질 비교

소하천 44개 지점에서는 광범위한 공간적 수질분포를 보였다(Table 1). BOD 농도의 경우 평균 0.7~29.0 mg/L 사이의 범위를 보였다. 동천과 청량천 유역에서 BOD 농도가 가장 높았고 회야강 유역 소하천에서는 0.7~3.3 mg/L의 비교적 낮은 BOD 농도 범위를 나타내었다. COD는 평균 1.8~50.3 mg/L 범위로 BOD보다 더 큰 지역적 차이를 보였으며 TN의 경우 1.0~13.8 mg/L, TP는 0.02~1.99 mg/L 범위의 농도를 나타내었다. 같은 유역 내에서도 소하천 오염 특성에 따라 큰 지역적 편차를 보였다. 예를 들어 TP의 경우 같은 유역 내에 있는 청량천과 두왕천에서 44개 측정 지점 중 각각 가장 낮은 그리고 가장 높은 평균 농도를 보였다. 태화강 유역의 경우 하류로 갈수록 수질이 악화되는 현상이 뚜렷하였다. 태화강 상류지점 지천인 덕현천과 능동천에서의 1급수 BOD 농도인 0.9 mg/L인데 반해 하류 지천인 유곡천에서는 14.0 mg/L으로 농도가 약 16배 정도로 증가함을 관찰할 수 있었다.

### 3.2. 수질 급수별 synchronous 형광 스펙트럼 비교

수질에 따른 synchronous 형광스펙트럼 비교를 위해 우선 총 44개 소하천을 BOD 기준으로 1급수에서 5급수까지의 5개 수질 급수로 나누고 이 중에서 계절적 수질변화 폭이 가장 적은 5개 대표 지점을 선택하였다. 구량천은 4차례의 시료 채집 시점 모두 BOD 1 mg/L 이하의 1급수 수

**Table 1.** Summary of general water quality parameters and major spectroscopic characteristics of rivers in Ulsan area

River name		General water quality parameters				Major spectroscopic characteristics				
		BOD	COD	TN	TP	PLF <sup>1</sup>	FLF <sup>2</sup>	TLF <sup>3</sup>	UV <sub>254</sub>	UV <sub>220-254</sub>
Duk-Hyun (DUK)	Mean	0.9	2.2	1.1	37.2	1.2	5.8	1.3	0.027	0.254
	SD <sub>4</sub>	0.7	0.9	0.4	19.7	0.8	1.9	0.4	0.006	0.058
Neung-Dong (NEU)	Mean	0.9	1.9	1.1	35.0	0.9	6.0	1.4	0.117	0.320
	SD	0.5	0.6	0.6	20.0	0.3	2.1	0.5	0.175	0.248
Yang-Deung (YAN)	Mean	1.6	2.8	2.8	128.7	4.8	14.9	3.9	0.048	0.455
	SD	1.2	0.8	1.6	161.4	3.9	9.0	3.7	0.031	0.283
Geo-Ri (GER)	Mean	0.6	1.6	1.2	25.3	0.9	5.1	0.8	0.017	0.218
	SD	0.3	0.3	0.5	12.1	0.8	1.5	0.2	0.008	0.088
Gil-Cheon (GIL)	Mean	4.7	7.0	6.1	225.7	3.7	11.3	1.8	0.034	0.491
	SD	4.0	5.2	4.9	156.7	3.1	5.3	0.7	0.012	0.252
San-Jeon (SAN)	Mean	4.9	6.8	4.0	159.9	2.6	10.5	1.7	0.029	0.587
	SD	2.2	2.4	1.5	23.4	0.4	2.2	0.5	0.004	0.164
Myung-Chon upstream (MYU)	Mean	0.9	2.0	4.9	42.2	1.0	8.6	1.3	0.021	0.851
	SD	0.3	0.3	2.4	5.7	0.6	2.8	0.4	0.003	0.429
Eon-Yang (EON)	Mean	7.8	11.0	4.6	284.9	6.2	21.6	3.6	0.064	0.539
	SD	4.6	5.2	1.8	90.1	2.3	3.5	0.2	0.006	0.112
Sang-Cheon (SAC)	Mean	1.1	2.8	8.7	61.9	5.4	15.2	2.3	0.040	1.688
	SD	0.3	0.5	3.1	12.0	2.2	1.5	0.1	0.006	0.658
Gong-Ahm (GON)	Mean	1.6	2.8	11.7	369.0	6.9	12.9	1.9	0.030	2.539
	SD	0.8	1.0	0.8	384.9	6.6	4.1	0.6	0.007	0.148
Ga-Cheon (GAC)	Mean	1.1	2.6	6.5	52.7	1.7	9.1	1.4	0.022	1.154
	SD	0.9	0.8	1.7	16.7	1.2	3.0	0.5	0.006	0.527
Jak-Soo (JAK)	Mean	1.0	2.4	5.1	40.0	1.2	6.5	1.1	0.020	0.978
	SD	0.2	0.5	1.3	14.9	0.4	1.5	0.2	0.005	0.228
Sam-Dong (SAM)	Mean	0.9	2.4	7.0	86.9	5.2	11.7	1.8	0.029	1.354
	SD	0.2	0.3	1.8	23.8	3.9	1.0	0.4	0.003	0.416
Moon-Soo (MOS)	Mean	1.7	3.0	1.9	39.3	1.9	10.7	2.0	0.041	0.241
	SD	0.7	0.6	1.4	16.7	0.8	3.3	0.7	0.008	0.164
Choong-Gang (CHO)	Mean	1.1	3.2	1.0	29.8	1.8	12.5	2.4	0.042	0.151
	SD	0.1	0.1	0.6	17.4	0.7	3.1	0.9	0.012	0.129
Bo-Eun (BOE)	Mean	1.4	2.9	1.8	34.2	2.2	10.3	1.8	0.036	0.301
	SD	0.4	0.6	1.1	18.7	1.2	3.0	0.6	0.007	0.141
Doon-Ki (DOO)	Mean	1.4	3.3	2.7	27.3	2.8	12.5	2.3	0.041	0.401
	SD	0.5	0.3	1.6	20.1	1.3	2.6	0.6	0.007	0.294
Ban-Cheon (BAN)	Mean	1.8	4.0	2.8	30.5	3.8	15.0	2.4	0.053	0.501
	SD	0.9	1.7	0.9	6.4	1.8	1.8	0.1	0.007	0.131
Yeon-Hwa (YEO)	Mean	4.3	5.4	3.2	188.1	3.3	13.6	2.2	0.042	0.301
	SD	4.0	4.0	2.7	133.5	1.6	4.5	0.8	0.007	0.115
Jeon-Eub (JEO)	Mean	3.4	4.9	2.9	70.0	2.7	13.7	2.4	0.046	0.337
	SD	2.4	2.9	2.1	36.3	0.4	3.5	0.8	0.020	0.156
Ma-Byung (MAB)	Mean	1.2	2.6	3.0	57.3	2.5	12.0	2.1	0.036	0.473
	SD	0.2	0.4	1.8	26.1	0.8	2.8	0.7	0.016	0.269
Goo-Ryang (GOO)	Mean	0.7	1.8	3.4	56.7	1.3	11.4	2.1	0.030	0.626
	SD	0.0	0.4	1.6	33.8	1.3	2.5	0.7	0.009	0.270
Ban-Gok (BAG)	Mean	1.3	3.3	4.1	287.2	3.4	17.5	2.8	0.051	0.763
	SD	0.3	0.5	1.7	144.3	0.9	2.9	0.4	0.009	0.319
Gook-Soo (GSO)	Mean	0.9	1.9	1.6	35.1	1.8	8.1	1.3	0.025	0.341
	SD	0.3	0.5	0.8	18.5	0.3	1.5	0.2	0.009	0.103
Cheon-Sang (CHE)	Mean	2.1	4.1	3.0	54.1	8.2	13.0	1.7	0.038	0.539
	SD	0.3	0.9	0.5	22.5	9.7	6.1	0.8	0.013	0.074
Goo-Young (GOY)	Mean	1.0	4.2	1.6	16.6	3.2	15.8	2.5	0.061	0.296
	SD	0.2	1.3	0.7	8.0	1.2	2.1	0.7	0.028	0.076
Gool-Hwa (GOH)	Mean	13.3	24.1	6.5	389.2	7.3	16.7	2.2	0.041	0.413
	SD	4.3	10.2	4.6	227.8	1.5	2.7	0.5	0.003	0.289
Cheok-Gua (CHG)	Mean	0.8	1.9	2.5	41.5	1.3	7.2	1.1	0.021	0.457
	SD	0.0	0.5	1.1	28.8	1.5	2.6	0.5	0.011	0.171
Moo-Geo (MOG)	Mean	11.0	22.4	6.2	411.4	11.6	24.7	2.9	0.062	0.383
	SD	2.7	4.5	1.5	31.7	2.4	4.6	0.4	0.004	0.063

**Table 1.** Summary of general water quality parameters and major spectroscopic characteristics of rivers in Ulsan area (Continued)

Yoo-Gok	Mean	14.0	24.8	7.7	769.1	19.9	42.4	5.6	0.093	0.464
(YOO)	SD	3.8	12.0	1.1	219.1	5.1	15.5	1.9	0.018	0.468
Myung-Chon downstream	Mean	6.7	10.5	5.5	307.5	9.9	33.0	4.8	0.090	0.523
(MYD)	SD	1.3	1.5	1.7	82.7	2.9	9.7	1.5	0.032	0.217
Gok-Cheon	Mean	1.9	4.6	1.7	59.2	3.8	17.5	2.6	0.049	0.525
(GOK)	SD	0.6	1.5	0.7	45.5	1.1	4.8	0.5	0.009	0.474
Dae-Bok	Mean	3.3	4.8	3.4	336.6	10.8	20.8	3.2	0.055	0.538
(DAB)	SD	1.6	0.5	2.6	305.6	7.5	5.3	0.8	0.009	0.361
Dae-Uhn	Mean	0.7	1.8	1.0	29.0	0.8	5.7	1.0	0.014	0.381
(DAU)	SD	0.4	0.1	0.5	11.7	0.7	4.0	0.5	0.003	0.409
Go-San	Mean	0.8	2.0	2.4	30.1	1.7	11.2	1.7	0.030	0.348
(GOS)	SD	0.3	0.2	0.5	12.5	0.8	2.8	0.4	0.004	0.249
Nam-Chang	Mean	2.6	3.8	1.9	35.3	4.2	15.9	2.2	0.032	0.324
(NAM)	SD	0.6	1.1	0.8	3.6	3.0	11.0	1.6	0.005	0.099
Cheon-Gok	Mean	11.5	20.3	5.4	252.3	11.6	25.8	3.6	0.067	0.792
(CHN)	SD	4.1	7.9	1.8	43.9	3.6	9.4	1.1	0.014	0.517
Mae-Gok	Mean	21.0	37.2	12.4	1700.7	12.5	33.1	4.6	0.102	0.325
(MAE)	SD	14.1	29.5	3.9	1335.8	5.2	17.2	2.3	0.057	0.184
Sang-Ahn	Mean	2.5	4.8	4.4	90.0	4.2	12.7	1.7	0.043	0.558
(SAA)	SD	0.8	0.8	1.0	28.9	0.7	5.4	0.7	0.011	0.056
Si-Rae	Mean	5.5	11.6	4.2	124.5	9.9	21.7	3.4	0.078	0.413
(SIR)	SD	2.1	8.2	1.4	113.8	10.3	10.1	1.6	0.036	0.325
Yak-Sa	Mean	27.1	44.8	10.7	1448.1	25.4	37.2	5.2	0.131	0.166
(YAK)	SD	9.5	15.4	0.3	339.5	6.4	21.5	2.8	0.013	0.214
Sam-Jeong	Mean	1.6	2.7	2.0	56.2	2.3	12.1	1.8	0.042	0.160
(SAJ)	SD	0.3	0.2	1.2	27.0	1.0	2.3	0.5	0.012	0.061
Doo-Wang	Mean	29.0	50.3	13.8	1988.1	39.4	50.2	7.7	0.174	0.040
(DOW)	SD	5.2	9.1	1.4	83.2	20.5	10.4	1.5	0.033	0.051
Cheong-Ryang	Mean	1.3	2.9	1.1	22.5	2.4	10.1	1.4	0.035	0.492
(CHR)	SD	0.8	0.7	0.6	6.3	0.9	1.9	0.3	0.004	0.513

<sup>1</sup>PLF : protein-like fluorescence intensity.

<sup>2</sup>FLF : fulvic-like fluorescence intensity.

<sup>3</sup>TLF : terrestrial humic-like fluorescence intensity.

<sup>4</sup>Standard deviation is based on four samples collected at different times.

질상태를 보였으며 반천천의 경우 8월을 제외하고 BOD 1.0~3.0 mg/L의 2급수 수질을, 시례천은 2월을 제외하고 BOD 3.0~6.0 mg/L의 3급수 수질을 유지하였다. 명촌천은 8월에만 3급수 수질상태를 보이고 나머지 3차례의 채집 시기에서는 BOD 6.0~8.0 mg/L의 수질을 유지하였다. 마지막으로 두왕천은 계절적인 영향과 상관없이 5급수 이상의 수질상태를 보였다. 이들 5개 소하천의 평균 synchronous 형광스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 하천의 종류에 따라 2~4개의 다양한 형광피크를 보이지만 파장 280~300 nm 사이와 파장 350 nm 근처에서는 하천과 상관없이 공통적인 피크를 관찰할 수 있다. Hur 등(2007b)는 표준 자연유기물질과 호수수의 다양한 현장 시료를 대상으로 synchronous 형광스펙트럼에서 관찰되는 4가지 형광 특징인 단백질계, 펠빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 형광특징을 사용하여 댐 저수지 내 유기물질의 공간적 분포를 파악하고자 하였다. 비록 시료의 종류에 따라 다양한 패턴의 synchronous 형광스펙트럼이 관찰되지만 파장 300 nm 이하 구간에서 단백질계 형광특징과 파장 350 nm에서 펠빅산계 형광특징이 하천과 호수를 포함한 많은 현장 시료에서 공

통적으로 관찰되었다(허 등, 2006). 본 연구에서도 각 수질 급수를 대표하는 5개의 하천수에서 파장 280~300 nm 사이 파장 범위와 350 nm 근처 파장에서 각각 하나의 공통적인 형광피크를 관찰할 수 있었다. 수질이 악화될수록 하천수 내 유기물 농도가 증가하고 이에 따라 synchronous 형광 스펙트럼의 전체 형광세기는 전체적으로 증가하였다(Fig. 2). 특히 수질악화에 따른 단백질계 형광피크의 증가 추세는 더 뚜렷하였다. 예를 들어 3급수인 시례천의 경우 2급수 반천천보다 수질이 나쁨에도 불구하고 펠빅산계 형광세기는 더 감소한 반면 단백질계 형광피크 세기는 BOD 급수별 증가추세를 그대로 따랐다. 이러한 관찰은 최근 synchronous 형광스펙트럼 중 펠빅산계 형광세기와 단백질계 형광세기를 이용하여 하수 처리수 방류수의 영향을 받는 도시 하천 BOD 예측을 시도했던 허 등(2007b)의 연구 결과와도 잘 일치한다. 허 등(2007b)의 연구에 따르면 13개 하천 시료를 대상으로 한 실험에서 단백질계 형광세기가 펠빅산계 형광세기보다 BOD 농도와 더 높은 상관관계를 보여준 바 있다.

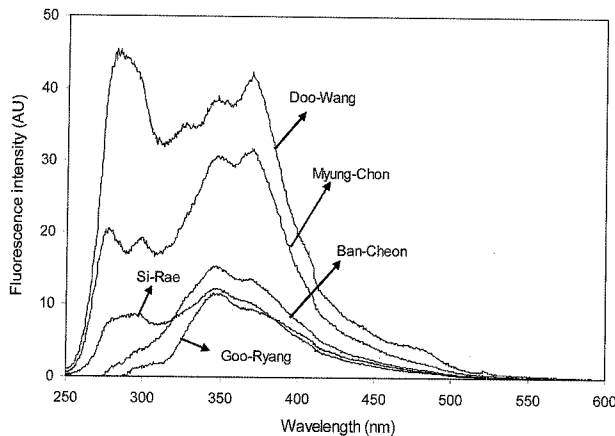


Fig. 2. Synchronous spectra of the representative samples for the Ulsan area. The data are based on the average values of four-time sampling.

### 3.3. 수질항목과 분광특성과의 상관관계

현장 시료의 분광특성과 수질항목 간에 상관성이 있음을 보여 주는 일부 선행 연구가 있었다(Baker et al., 2004). 단백질계 형광 특성의 원인물질인 tryptophan, tyrosine 등의 아미노산 및 단백질 형광유기물질은 미생물의 활성도에 따라 그 농도가 증가하기 때문에 미생물의 산소소모량과 관련이 있다(Baker, 2001). 단백질계 형광특성은 3차원 형광 EEM(excitation-emission matrix)을 통해서 더 확연히 구분할 수 있는데 Lee 등(2004)은 하수처리장 내에서 생산되는 하수의 COD 농도와 형광 EEM에서 관찰되는 단백질계 형광세기와 좋은 상관관계가 있음을 보여 준 바 있다. 파장 254 nm에서의 흡광도는 수중 유기물질 농도와 관련이 있으며 파장 220 nm은 질산염 농도를 1차 평가하는데 사용될 수 있다(APHA, 2005). 본 연구에서는 BOD, COD, TN, TP의 네 가지 기본 수질항목과 단백질계, 펠빅산계, 육질성 휴믹산계 형광특성, 파장 254 nm에서의 흡광도, 파장 220 nm과 254 nm에서의 흡광도 차이 등을 포함하는 5가지 분광특성 사이의 상관관계를 비교하였다(Table 2). 비록

파장 220 nm에서의 흡광도를 질산염 농도를 평가하는 1차 도구로 제시되고 있지만 유기물질의 농도에 따라 흡광도에 차이가 있을 수 있기 때문에 유기물질의 파장 220 nm에서의 흡광도를 부분적으로 배제하기 위해 254 nm에서의 흡광도를 차감하여 TN과의 상관관계를 구하였다.

BOD와 가장 높은 상관관계를 보인 분광특성은 예상대로 단백질계 형광특성이었다( $r=0.784$ ;  $p=6.2\times 10^{-38}$ ). 반대로 유기물질이 배제된 분광특성인 파장 220 nm와 254 nm 사이의 흡광도 차이에서는 가장 낮은 상관관계를 나타내었다. 본 연구에서 보여 준 BOD와 단백질계 형광특성과의 상관관계는 대전 지역 갑천 유역에서 갈수기 때 실시한 Hur 등(2007c)의 결과( $r=0.935$ ;  $p=5.5\times 10^{-33}$ )와 크게 다르지 않은 것이다. 연중 계절적 변화가 반영되었음에도 불구하고 본 연구에서 단백질계 형광특성은 BOD와 여전히 좋은 상관관계를 보여 주고 있으며 이것은 단백질계 형광특성이 시공간적으로 많은 농도 범위를 가지는 유역의 BOD 예측에도 잘 활용될 수 있음을 시사한다. 단백질계 형광특성은 COD와도 가장 높은 상관관계를 보였는데 이것은 COD가 생분해성 유기물질뿐만 아니라 전체 유기물 농도를 반영한다는 예상과는 다른 결과이다. 단백질계 형광특성과 COD와의 상관관계는 수중 유기물 농도 평가에 가장 흔하게 사용되고 있는 254 nm 파장 흡광도이나 펠빅산계 형광특성보다 더 높게 나타났다(Fig. 3). 이러한 비교 결과는 COD 측정 방법 자체가 난분해성 유기물이 충분히 산화시키지 못하기 때문으로 사료된다.

TN의 경우 예상과는 달리 220 nm와 254 nm 파장 흡광도 차이에서는 좋은 상관관계가 관찰되지 않았다. 일부 고농도 TN에도 불구하고 220 nm와 254 nm 파장 흡광도 차이는 크지 않았다(Fig. 3(d)). 대부분의 경우 질산염이 TN의 가장 많은 부분을 차지하지만 산업폐수와 축산폐수 및 생활오수의 영향을 받는 하천의 경우 암모니아와 유기질소의 함량이 큰 아미노산 및 단백질이 상대적으로 많이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다(Mvungi et al., 2003). Singh

Table 2. Correlation coefficients (r) between water-quality parameters and spectroscopic characteristics of rivers (n=176)

	Protein-like fluorescence	Fulvic-like fluorescence	Terrestrial humic-like fluorescence	UV absorbance at 254 nm	Differential UV absorbance <sup>2</sup>
BOD	0.7844 (6.2E-38) <sup>1</sup>	0.7023 (1.8E-27)	0.6407 (1.0E-21)	0.6089 (3.1E-19)	0.1860 (1.2E-02)
COD	0.7787 (4.6E-37)	0.6975 (5.6E-27)	0.6422 (7.6E-22)	0.6113 (2.06E-19)	0.2016 (7.3E-03)
TN	0.6177 (6.8E-20)	0.5658 (2.8E-16)	0.4992 (1.8E-12)	0.4132 (1.2E-08)	0.3923 (7.2E-08)
TP	0.7327 (6.8E-31)	0.6433 (6.1E-22)	0.6154 (1.1E-19)	0.5713 (1.2E-16)	0.1022 (1.8E-01)
TN <sup>*3</sup>	0.2943 (7.5E-04)	0.1140 (2.0E-01)	0.0808 (3.6E-01)	0.0712 (4.3E-01)	0.7843 (6.7E-28)
TN <sup>**4</sup>	0.5453 (7.4E-05)	0.4783 (6.7E-04)	0.4243 (3.0E-03)	0.5935 (1.1E-05)	0.0276 (8.5E-01)

<sup>1</sup>p-values.

<sup>2</sup>Difference of UV absorbance at between 220 and 254 nm.

<sup>3</sup>The samples with protein-like fluorescence higher than 5.0 were excluded (n=128).

<sup>4</sup>The samples with protein-like fluorescence lower than 5.0 were excluded (n=29).

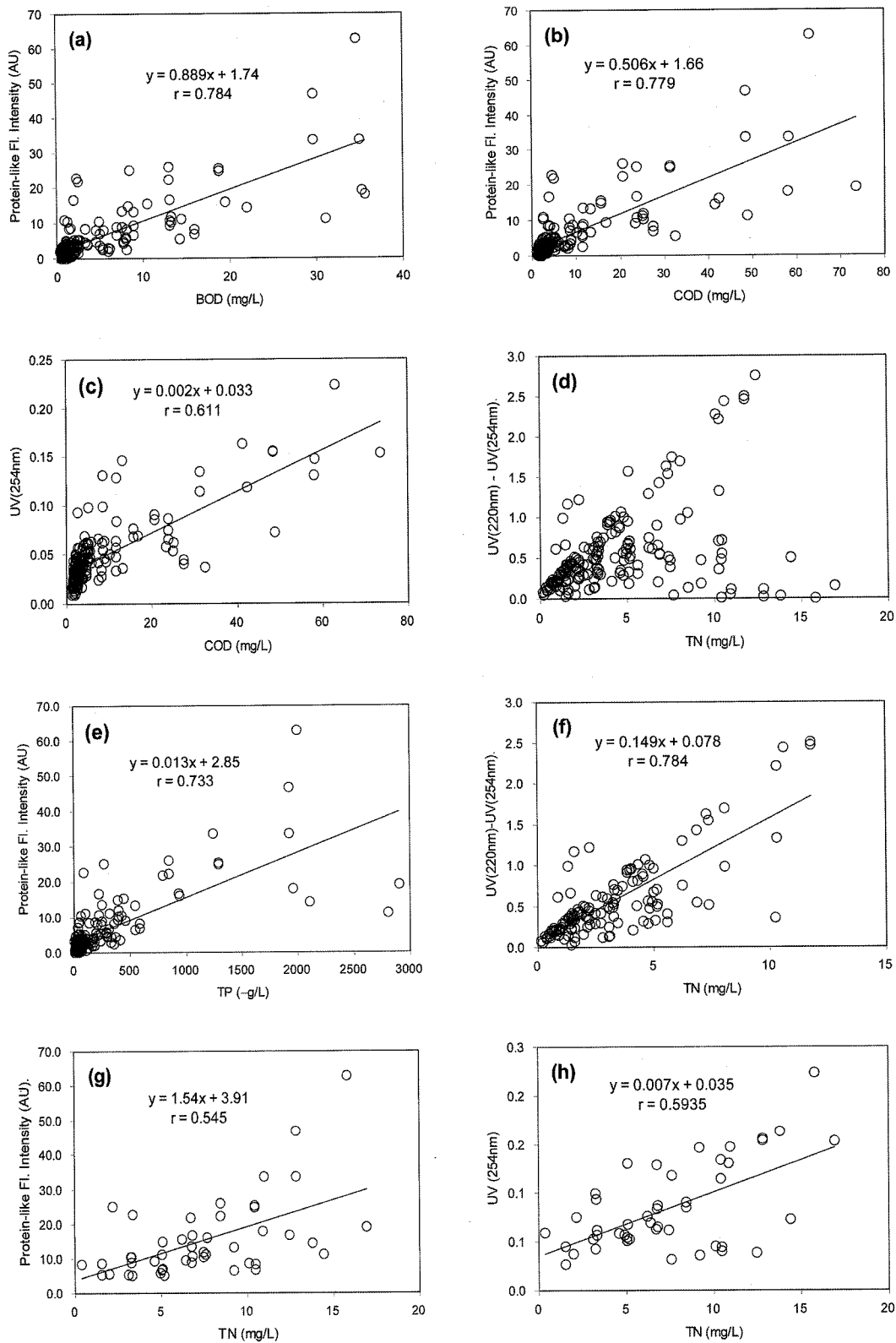


Fig. 3. Correlations between spectroscopic characteristics and general water quality parameters.

등(2005)은 도심지 및 산업지역의 영향을 받는 도시 하천의 광범위한 수질 결과를 다변량분석법을 통해 분석한 결과 암모니아와 유기질소를 포함하는 total kjeldahl nitrogen (TKN) 농도에 생활하수 및 산업폐수가 약 61% 이상 기여함을 보고했다. 실제로 우리나라 대전 갑천 유역의 경우 높은 BOD 및 COD 농도를 가진 하천 시료에서 암모니아와

유기질소 농도도 크게 나타났다(이 등, 2006). 비록 본 연구에서는 유기질소 분석을 직접 실시하지는 않았으나 단백질계 형광세기를 이용하여 유기질소 농도를 1차적으로 평가하는 지표로 사용하고자 하였다. 최근 단백질계 형광세기와 유기질소 사이에 양성 상관관계가 있음이 연안환경 내 시료를 사용한 연구논문을 통해 보고되고 있다. 예를 들어

Yamashita 등(2003)은 단백질계 형광세기와 총 아미노산 농도 사이에서, Maie 등(2007)은 특정 분자량 범위를 가진 유기물의 단백질계 형광세기와 유기질소 농도 사이에 통계적으로 유의한 양성 상관관계를 가짐을 보여준 바 있다.

본 연구에서는 비교적 고농도의 단백질 및 아미노산계 유기물질이 TN 농도에 크게 기여하여 TN과 파장 흡광도 사이의 상관관계에 영향을 미칠 수 있다는 가정과 높은 단백질계 형광세기를 가진 하천 시료에서 암모니아와 유기질소가 많이 함유되어 있을 것이라는 전제 하에서 단백질계 형광세기가 일정 수준(5.0)을 초과하는 시료를 제외한 총 126개 시료에 대해 다시 TN과 흡광도 차이와의 상관관계를 계산하였다(Table 2). 그 결과 상관계수는 0.392에서 0.784로 증가하였고 앞서 전체 시료를 대상으로 했을 때 추세선에서 많이 벗어나 있던 자료점들이 상당수 배제되었음을 관찰할 수 있었다(Fig. 3(f)). 한편 단백질계 형광세기가 5.0을 초과하는 시료 29개에 대해서는 단백질계 형광특징이 TN과 0.545의 비교적 좋은 상관계수를 나타내었다. 파장 254 nm 흡광도 역시 29개 대상 시료에 대해 TN과 좋은 상관관계를 보였다. 이것은 선별된 29개 시료의 총질소 농도 중 유기질소가 차지하는 부분이 클 수 있다는 것을 시사한다. 우리의 연구결과는 파장 220 nm와 254 nm 흡광도 차이를 하천 TN 모니터링 지표로 사용할 때 단백질계 형광세기가 적용 가능 시료를 구분하는 훌륭한 선별 도구로 활용될 수 있음을 보여준다.

총인은 단백질계 형광세기와 가장 좋은 상관관계를 보여 주었다. 부유물질이 많지 않은 대부분의 시료에서 인산염 농도가 전체 총인 농도를 좌우한다고 볼 때 우리의 연구결과는 Baker 등(2004)의 연구결과와 잘 일치하고 있다. Baker 등(2004)은 영국 Tyne 강 유역 소하천 시료를 대상으로 형광 EEM과 각종 수질항목 사이의 상관관계를 조사한 결과 인산염과 단백질계 형광특징 사이에 좋은 양성 상관관계( $r = 0.80$ )가 있음을 보고한 바 있다.

### 3.4. 단백질계 형광특징을 이용한 하천 수질급수 평가

총 144개 시료를 대상으로 BOD를 기준으로 1급수에서 5급수 이상의 수질로 구분하고 이러한 BOD 기준 하천 수질급수를 단백질계 형광특징 측정만으로 구분이 가능한지에 대한 타당성 조사를 하였다. BOD 농도 1 mg/L 이하를 유지하는 1급수 하천 시료는 54개였으며 이들 대상 시료의 평균 단백질계 형광세기는 1.91이었다. 2급수에서 5급수 이

상으로 수질급수가 올라갈수록 평균 단백질계 형광세기도 각각 3.70, 5.23, 7.07, 11.8, 20.8로 증가하였다(Table 3). 단백질계 형광세기 측정만으로 수질급수 구분이 가능한지에 대한 통계적인 검정을 위해 근접한 수질 급수를 가진 시료 그룹의 단백질계 형광세기에 대해 단측검정을 실시하였다(Table 3). 그 결과 유의수준 0.05에서 1급수와 2급수, 2급수와 3급수, 5급수와 5급수 이상의 수질급수 구분이 가능하였다. 같은 급수를 가진 시료 그룹 간 단측검정을 통해 p값을 서로 비교했을 때 3급수와 4급수 사이의 p 값이 가장 크게 나타나 단백질계 형광세기를 사용한 두 급수 수질 구분이 가장 어려움을 보여 주었다.

### 3.5. 수질 모니터링에의 응용 및 향후 연구방향

본 연구결과에서 본 바와 같이 동일 유역 내에서도 시공간적으로 광범위한 수질 정도를 나타내었다. 이것은 체계적인 하천 수질관리를 위해서는 보다 연속적이며 광범위한 수질모니터링이 요구됨을 반증한다. 본 연구에서 제시된 바와 같이 대상 유역에 대해 1차적인 수질 및 분광 자료를 사용하여 두 변수 사이의 상관관계식을 확보하고 나면 단백질계 형광세기와 흡광도 등의 분광특징을 수질항목을 대체하는 수단으로 사용하거나 혹은 수질범위를 1차적으로 평가하는 현장지표로 활용하여 실험실 수질분석이 필요한 시료 수를 줄이는 등 전체 수질 모니터링 비용을 획기적으로 절감할 수 있을 것으로 기대한다. 형광 EEM과 비교하여 synchronous 형광스펙트럼이 가진 장점은 1번의 스캔으로 보다 짧은 시간 내에 하천수 형광특징을 보여 줄 수 있다는 것이다. 그러나 형광 EEM에서 나타나는 다양한 형광특징과 수질항목 간의 상관관계는 더 규명할 필요가 있다. 또한 단백질계 형광세기에 영향을 줄 수 있는 환경 인자를 규명하여 간접인자 배제를 통해 수질항목 간의 상관관계를 개선할 수 있는지에 대한 연구를 추후에 실시할 필요가 있다. 이를 위해 하천 시료 내에서 tryptophan과 tyrosine 등 단백질계 형광 유기물질을 직접 분석하고 이들 농도와 단백질계 형광세기를 직접 비교하는 것을 향후 연구에 포함할 예정이다.

## 4. 결론

울산지역 태화강, 회야강 등 유역 내 소하천의 수질은 시공간적으로 다양한 분포를 보였다. BOD 기준 수질급수는

**Table 3.** Comparison of protein-like fluorescence and BOD-based water quality levels

Level	BOD (ppm)	N	Protein-like fluorescence intensity			p-value <sup>1</sup>
			Mean	Standard error	95% CL	
1	<1	54	1.91	0.22	1.47 - 2.35	
2	1-3	74	3.70	0.46	2.76 - 4.62	0.0003 (level 1 vs. 2)
3	3-6	14	5.23	0.71	3.70 - 6.76	0.0413 (level 2 vs. 3)
4	6-8	7	7.07	1.37	3.72 - 10.42	0.1305 (level 3 vs. 4)
5	8-10	7	11.8	2.56	5.55 - 18.07	0.0687 (level 4 vs. 5)
>5	>10	20	20.8	3.25	14.03 - 27.61	0.0201 (level 5 vs. >5)

<sup>1</sup>Based on t-test of the means for  $\alpha=0.05$  using a one-tailed t-distribution



하천별로 1급수에서 5급수 이상의 수질 분포가 관찰되었다. 하천수 분광특성 중 synchronous 형광스펙트럼에서 구해진 단백질계 형광세기는 BOD, COD 그리고 TP와 가장 높은 상관관계를 보였으며 상관계수는 각각 0.784, 0.779, 0.733이었다. 일반적으로 유기물 농도를 평가하는 분광특성인 파장 254 nm에서의 흡광도는 COD 농도와 0.611의 상관계수를 가지며 단백질계 형광세기에서 얻은 상관계수보다 오히려 낮았다. TN 농도는 단백질계 형광세기가 5.0 이하의 범위를 가진 시료에서 파장 220 nm와 254 nm 흡광도 차이와 좋은 상관관계를 보였다( $r=0.784$ ). 단백질계 형광세기가 5.0 이상인 시료에 대해서는 파장 254 nm 흡광도가 TN과 가장 좋은 상관관계를 나타내었다. 총 176개의 하천수에 대해 BOD 기준 6개 수질급수로 나누고 단백질계 형광세기만을 가지고 수질급수를 구분할 수 있는지 통계 검정을 한 결과 1급수와 2급수 하천과 2급수와 3급수 하천 그리고 5급수와 5급수 이상의 하천을 유의수준 5% 내에서 구분 가능함을 보여 주었다. 이 결과는 다양한 오염원을 가진 소하천 수질 모니터링에 있어서 단백질계 형광세기가 BOD, COD, TP를 대체하는 분광특성으로 쓰일 수 있으며 BOD 기준 수질급수를 현장에서 1차 평가하는 기술로 사용 가능함을 시사한다. 추가적으로 단백질계 형광세기는 파장 220 nm와 254 nm 사이의 흡광도 차이를 사용하여 하천수 TN을 예측할 때 예측 가능한 시료를 선별하는 기준으로 활용할 수 있었다. 본 연구결과에서 제시된 하천수 분광특성과 1차 선별기준 등은 향후 광범위한 수질 자료가 필요한 소하천 수질 실시간 모니터링 시스템 구축에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대한다.

## 사 사

이 논문은 2005년 울산지역 환경기술개발센터의 지원을 받아 수행되었습니다(과제 05-2-30-33).

## 참고문헌

울산광역시, 2005년 환경백서 (2005).  
 이종원, 전경미, 장압, 유혜원, 조재원, 김인수, 질소화합물 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ )의 모니터링을 위한 마이크로 센서의 작동에 미치는 온도 영향, *한국물환경학회지*, **23**(1), pp. 33-37 (2007).  
 이흥수, 허진, 정선아, 황순진, 신재기 도시하천(갑천)유역에서 수질오염의 공간적 특성, *한국물환경학회지*, **22**(5), pp. 943-951 (2006).  
 허진, 신재기, 박성원, 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석, *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948 (2006).  
 허진, 김미경, 박성원, 상류 오염원 추적을 위한 용존 자연유기물질 synchronous 형광 스펙트럼 분석 연구, *대한환경공학회지*, **29**(3), pp. 317-324 (2007a).  
 허진, 박민혜, 하천수 BOD 예측을 위한 용존 자연유기물질의 synchronous 형광 스펙트럼 분석, *한국물환경학회지*, **23**(2), pp. 236-243 (2007b).

American Public Health Association (APHA), American Water Works Association, American Environment Federation, Standard methods for the examination of water & wastewater, 21st ed; *American Public Health Association*, Baltimore (2005).  
 Baker, A., Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 948-953 (2001).  
 Baker, A. and Inverarity, R., Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality, *Hydrological Processes*, **18**, pp. 2927-2945 (2004).  
 Bougeois, W., Burgess, J. E. and Stuetz, R. M., On-line monitoring of wastewater quality: a review, *J. Chem. Technol. Biotech.*, **76**, pp. 337-348 (2001).  
 Chee, G. J., Nomura, Y., Ikebukuro, K. and Karube, I., Development of highly sensitive BOD sensor and its evaluation using preozonation, *Anal. Chim. Acta*, **394**, pp. 65-71 (1999).  
 Hur, J., Schlautman, M. A., Karanfil, T., Smink, J., Song, H., Klaine, S. J. and Hayes, J. C., Influence of drought and municipal sewage effluents on the baseflow water chemistry of an upper Piedmont river, *Environ. Monit. Assess.*, **132**, pp. 172-187 (2007a).  
 Hur, J., Jung, N. C. and Shin, J. K., Spectroscopic distribution of dissolved organic matter in a dam reservoir impacted by turbid storm runoff, *Environ. Monit. Assess.*, **133**, pp. 53-67 (2007b).  
 Hur, J., Hwang, S. and Shin, J. K., Using synchronous fluorescence techniques as a water quality monitoring tool for an urban river, Submitted to *Water Air and Soil Pollution* (2007c).  
 Jaffé, R., Boyer, J. N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N. M. and Mock, S., Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis, *Mar. Chem.*, **84**, pp. 195-210 (2004).  
 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, *Wat. Sci. Technol.*, **50**, pp. 57-63 (2004).  
 Maie, N., Scully, N. M., Pisani, O. and Jaffé, R., Comparison of a protein-like fluorophore in a dissolved organic matter in coastal wetland and estuarine ecosystems, *Wat. Res.*, **41**, pp. 563-570 (2007).  
 Mvungi, A., Hranova, R. K. and Love, D., Impact of home industries on water quality in a tributaries of the Marimba river, Harare; Implications for urban water management, *Physics and Chemistry of the Earth*, **28**, pp. 1131-1137 (2003).  
 Singh, K. P., Malik, A. and Sinha, S., Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques - a case study, *Analytica Chimica Acta*, **538**, pp. 355-374 (2005).  
 Westerhoff, P., Chen, W. and Esparza, M., Fluorescence Analysis of a Standard Fulvic Acid and Tertiary Treated Wastewater, *J. Environ. Qual.*, **30**, pp. 2037-2046 (2001).  
 Yamashita, Y. and Tanoue, E., Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids, *Mar. Chem.*, **82**, pp. 255-271 (2003).