

하천수 BOD 예측을 위한 용존 자연유기물질의 synchronous 형광 스펙트럼 분석

허진* · 박민혜

세종대학교 지구환경과학과

Examining Synchronous Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter for River BOD Prediction

Jin Hur* · Min-Hye Park

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

(Received 23 January 2007, Accepted 26 February 2007)

Abstract

Fluorescence measurements of dissolved organic matter (DOM) have the superior advantages over other analysis tools for the applications to water quality management due to their rapid analysis. It is known that protein-like fluorescence characteristics are well correlated with microbial activities and biodegradable organic matter. In this study, potential biochemical oxygen demand (BOD) predictor were explored using the fluorescence peak intensities and/or the integrated fluorescence intensities derived from synchronous fluorescence spectra and the first derivative spectra of river samples. A preliminary study was conducted using a mixture of a river and a treated sewage to test the feasibility of the approach. It was demonstrated that the better BOD predictor can be derived from synchronous fluorescence spectra and the derivatives when the difference between the emission and the excitation wavelengths ($\Delta\lambda$) was large. The efficacy of several selected fluorescence parameters was examined by comparing the correlation coefficients with the BOD values of thirteen river samples collected from two urban rivers in Seoul. The fluorescence parameters exhibited relatively good correlation coefficients with the BOD values, ranging from 0.59 to 0.90. Two parameters were suggested to be the optimum BOD predictors, which were a fluorescence peak at a wavelength of 283 nm from the synchronous spectrum at the $\Delta\lambda$ value of 75 nm, and the integrated fluorescence intensity of the first derivatives of the spectra at the wavelength range between 245 nm and 280 nm. Each BOD predictor showed the correlation coefficients of 0.89 and 0.90, respectively. It is expected that the results of this study will provide important information to develop a real-time efficient sensor for river BOD in the future.

keywords : BOD, Dissolved organic matter, Synchronous fluorescence spectrum, Treated sewage, Urban river

1. 서론

하천으로 유입되는 오염물 부하 정도를 체계적으로 평가하고 돌발적인 하천 수질 악화에 대처하기 위해서는 수질 현장 모니터링 기반 확충이 필요하다. 자동 수질모니터링 기술은 현장 시료를 실험실로 옮겨 전처리 후 일정시간을 측정하는 해야 하는 불편함을 해소하여 많은 시간과 비용을 절감할 수 있을 뿐 아니라 연속적이고 막대한 현장 수질 자료를 실시간으로 제공함으로써 향후 정확한 수질상황을 파악할 수 있도록 해 준다. 현재 하천 수질관리에서 가장 많이 사용되는 수질항목은 생물학적 산소 요구량 (Biochemical Oxygen Demand: BOD)으로서 5일간 일정 온도에서 시료 내 호기성 미생물의 산소 소모량을 용존산소 측정기로 측정하여 그 농도를 정량화하고 있다. 그러나 가장 흔하게 사용해 온 이 전통적인 측정방법은 몇 가지의

한계점을 지니고 있다. 우선 시료를 회석하는 과정에서 생분해 유기물과 미생물의 농도가 감소하면서 전체 산소 소모속도에 영향을 줄 수 있다. 또한 시료 내의 존재할 수 있는 소량의 독성물질이 미생물 활성도를 감소시켜 BOD 농도를 변화시킬 수 있다. 마지막으로 5일간의 배양 과정 때문에 최종 결과를 얻기까지 많은 노력과 시간이 소요된다.

최근 BOD 측정에서 얻어지는 한계와 불편을 해소하기 위한 많은 on-line BOD 자동 측정 센서 연구가 있었다 (Bourgeois et al., 2001). BOD 자동 측정 센서 개발은 크게 바이오 센서와 광학센서의 두 가지 방향으로 발전해 왔다. 가장 일반적인 형태의 바이오 센서는 고정화된 미생물 막을 사용하며 생분해되는 유기물량에 따라 변하는 전류 세기를 측정하여 BOD를 정량화하는 원리를 가지고 있다 (Bourgeois et al., 2001). 추가적으로 BOD 측정 민감도를 높이기 위해 특정 미생물 종을 사용하거나 시료를 측정 전 간단히 전처리하는 연구방법 등 보고된 바 있다 (Hyun et al., 1993; An et al., 1998; Chee et al., 1999). BOD 센서 연구의 또 다른 방향은 광학센서로서 바이오센서보다 더

* To whom correspondence should be addressed.

jinhur@sejong.ac.kr

오랜 역사를 가지고 있다. 광학센서의 장점은 적은 비용으로 신속하게 측정 가능하면서도 시료 선택의 제약성이 적다는 것이다. 그러나 시료 내 존재하는 공기방울 혹은 부유물질 등에 의한 빛 산란효과는 측정 시 주요 제약점으로 작용할 수 있다(Bourgeois et al., 2001). BOD 자동측정 기기로서 가장 주목받는 기본 장비는 UV 흡광광도계와 형광광도계이다. Reynolds 등(1997)은 하수처리장 유입수 및 방류수 시료 BOD와 254 nm 파장에서의 UV 흡광도 사이에 1차 상관관계가 있음을 보고한 바 있다. 파장 254 nm에서의 UV 흡광도는 하천과 호수수 내 자연유기물질 중 방향족 성분과 관련 있음이 보고되었다(Chin et al., 1994). 그러나 자연유기물질 중 방향족 성분은 BOD에서 측정되는 생분해성 유기물보다 난분해성 유기물에 더 풍부하게 존재하기 때문에 시료에서 측정되는 UV 흡광도는 생분해성 유기물 성분보다는 전체 유기물 총량과 더 관련이 있을 수 있다. 또한 일반 시료 내 존재하는 음이온 중 빛을 흡수하는 질산염 등은 UV 흡광도에 영향을 주기 때문에 BOD 자동 측정 센서로서의 UV 흡광광도계는 한계점을 가지고 있다. 이에 반해 형광광도계는 UV 흡광광도계에 비해 간접인자가 적으면서도 자연유기물질 내 tryptophan과 tyrosine 등과 같은 방향족 아미노산 및 단백질 성분을 측정함으로써 자연유기물질 내 일부 생분해성 유기성분을 선택적으로 정량화할 수 있다(Ahmad et al., 1999; Baker et al., 2004). 또한 형광광도계는 UV 흡광광도계에 비해 감도가 뛰어나며 들어오는 빛 뿐 아니라 방출되는 형광에 대해서도 파장별로 선택할 수 있기 때문에 분석하려는 대상물질에 대한 선택성이 매우 뛰어난 것으로 알려져 있다(Leenheer et al., 2004). 하수처리장 시료에 대해서 아미노산/단백질계 형광세기와 BOD 사이의 상관관계를 토대로 Ahmad 등(1999)은 이미 형광측정을 이용한 BOD 자동 측정장치를 제안한 바 있다.

가장 일반적으로 사용하는 자연유기물질 형광측정법으로는 여기파장을 일정파장에 고정시키고 스캔하는 방출스펙트럼, 여기/방출 파장 차이를 일정 값에 놓고 여기파장 별로 스캔하는 synchronous 형광스펙트럼, 여기파장과 방출파장을 일정 구간별 각각 스캔하는 형광 EEM(excitation-emission matrix)이 있다. 이 중에서 형광 EEM은 파장구간 내에 모든 형광특징을 보여줌으로써 가장 다양한 정보를 제공할 수 있지만 하나의 시료에 대해 수 십 번의 스캔이 요구되기 때문에 자동측정기 센서 개발로서 시간적인 제약이 따른다. 이에 반해 synchronous 형광스펙트럼 측정은 1회 스캐닝으로 형광 EEM에서 나타나는 아미노산/단백질계 형광세기 영역 뿐 아니라 펠빅산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계 등의 다양한 자연유기물질 형광특징을 모두 얻을 수 있다(허 등, 2006).

비록 형광측정을 이용한 BOD 예측 및 센서 개발 연구가 과거 일부 소개된 바 있지만 대부분의 연구가 고농도 BOD 범위를 가진 하수 처리장 시료를 대상으로 한 것이었고 일반 하천수와 같이 낮은 BOD 농도 범위를 사용한 예는 드물다. 단지 최근 Baker 등(2004)이 약 3000 km²의 집수면

적을 가진 영국의 Tyne 강의 유역의 총 62개 현장 시료를 대상으로 여기파장 248 nm와 방출파장 340 nm에서의 형광세기와 BOD 농도 사이에 0.85의 상관관계(r)가 있음을 보고한 바 있다. 형광측정이 향후 BOD 예측을 위한 광학센서 개발 선행연구로서의 높은 가치를 가졌음에도 불구하고 체계적이고 다양한 접근법을 사용하여 형광스펙트럼 특징을 분석하고 그것에 기초한 최적의 BOD 예측자를 제시한 연구는 아직 없었다. 따라서 본 연구에서는 일반 도시 하천수의 현장시료를 대상으로 형광 스펙트럼을 측정하고 다양한 형광분석법을 동원하여 일반 하천수 BOD를 예측할 수 있는 최적 형광 스펙트럼 예측자를 도출하고자 노력하였다. 형광 측정 후 일반 synchronous 형광스펙트럼 분석 뿐 아니라 1차 미분유도(1st derivatives) 분광 스펙트럼을 추가적으로 분석하였다(Hur et al., 2006). 연구에 포함시킬 BOD 예측 인자로는 형광 스펙트럼 및 1차 미분 유도 값에서 나타나는 형광 피크 세기와 아미노산/단백질 형광파장 내 형광세기 합을 포함하였고 시료의 BOD 값과 선택된 예측인자 사이의 상관관계 값을 비교하여 최적의 예측자를 유도하였다. 미분값의 추가는 보다 다양한 형광특징을 얻기 위해서이며 이 연구의 목적은 비균일성의 자연유기물질 성분 분석이 아니라 하천수 BOD와 가장 상관관계를 가진 형광특성을 도출하는데 있다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

일반적으로 도시 하천 수질에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있기 때문에(이 등, 2006) 예비 실험에서는 하수처리장 방류수와 방류수의 영향을 받지 않는 중랑천 상류 지점에서 채집한 두 가지 시료를 사용하였다. 농도에 의한 영향을 배제하기 위해 방류수와 하천수 시료의 농도가 각각 1 mg C/L가 되도록 희석한 후 방류수/하천수 부피 비율이 각각 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10, 100:0이 되도록 7가지 혼합시료를 준비하였다. 또한 혼합시료의 신뢰성을 높이기 위해 순수 방류수 및 순수 하천시료를 제외하고 각 혼합비율당 3개의 같은 시료(triplicate sample)를 만들었다.

본 실험을 위한 시료는 2006년 7월에서 10월 사이에 서울지역 도시 하천 중 중랑천 4개 지점과 청계천 상류 1개 지점(CK)에서 채집한 총 13개 현장시료를 대상으로 하였다. 중랑천의 경우 하수처리장 방류수(TW), 방류수의 영향을 받지 않는 상류 지점(JR1), 방류수와 하천이 만나는 혼합 지점(JR2) 그리고 방류수 영향을 받는 하류 지점(JR3)을 포함하여 다양한 BOD 농도 범위를 반영하도록 하였다.

형광측정 시 간접인자로 작용할 수 있는 산란효과를 배제하기 위해 형광 측정 전 모든 시료를 450°C에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 여과시켜 입자성 물질을 제거하였다. 또한 일반 하천수 pH 조건에서 수중에 존재할 수 있는 금속이온이 용존 자연유기물질의 산성 작용기에 결합하여 고유 형광스펙트럼을 방해하는 간

섭효과를 배제하기 위해 1 N HCl 용액을 사용하여 모든 시료의 pH를 3.0으로 조절하였다(허 등, 2006). 이와 같이 전처리한 후 시료를 4°C 냉장 보관함으로써 형광측정 전에 생분해 유기물의 부패하거나 성분이 변하는 것을 최소화하였다. 형광측정은 시료 현장 채취 후 24시간 이내에 실시하였다.

2.2. 형광 분석방법

시료의 용존 자연유기물질 농도와 형광측정에는 각각 총유기탄소 분석기(TOC Analyzer, Tekmar Dohrman, Phocemix 8000)와 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS50B)를 사용하였다. 측정 시 형광분광계의 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿 slit을 각각 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등의 외부조건에 따라 측정시간 별로 변동이 있을 수 있으므로 이러한 조건에 따른 영향을 배제하기 위하여 3차 중류수의 라만(Raman) 스펙트럼 중 500 nm 여기파장과 500 nm 방출파장에 해당하는 형광세기를 측정 시 매번 기록하여 시료의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로써 모든 시료에 대해 표준화(standardized)된 형광세기를 사용하였다. 또한 시료 내 유기물질 고유형광을 얻기 위해 별도로 3차 중류수 형광측정을 실시하여 실지 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다.

Synchronous 형광 스펙트럼 측정 조건에 따른 결과 비교를 위해 예비 실험에서는 방출파장과 여기파장 차이($\Delta\lambda$)를 30 nm와 60 nm로 고정하고 본 실험에서는 25 nm, 50 nm 그리고 75 nm의 세 가지 조건으로 고정하여 파장 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차 랠리 산란(Raleigh scattering) 효과로 용존 자연유기물질 형광특징 분석에 지장이 있을 수 있으므로 측정 시 290 nm 파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 일반적으로 용존 자연유기물질의 농도가 높으면 자체에서 흡수되는 빛 때문에 이에 대한 보정(inner-filter correction)이 필요하지만 본 실험에 사용된 현장 시료의 용존 유기탄소 농도가 5 mg C/L 이하의 낮은 농도였기 때문에 별도의 보정을 실시하지 않았다. 한 시료에 대해 반복 측정된 결과 형광세기는 1% 미만의 측정오차를 보여 주었다. Synchronous 스펙트럼의 일차 미분 유도값(1st derivative)은 Origin (Microcal, version 6.0) 프로그램을 사용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Synchronous 형광 스펙트럼을 통한 자연유기물질 성분 분석

일반 하천수 및 하수 방류수의 경우 synchronous 형광 스펙트럼은 일반적으로 크게 2 혹은 3개의 피크 영역을 보인다(Fig. 1). 파장 300 nm 이하에서 나타나는 형광 피크는 아미노산/단백질 계 형광특징으로 알려져 있으며 이 영역은 방류수의 영향을 많이 받는 하천일수록 더 크게 나타나

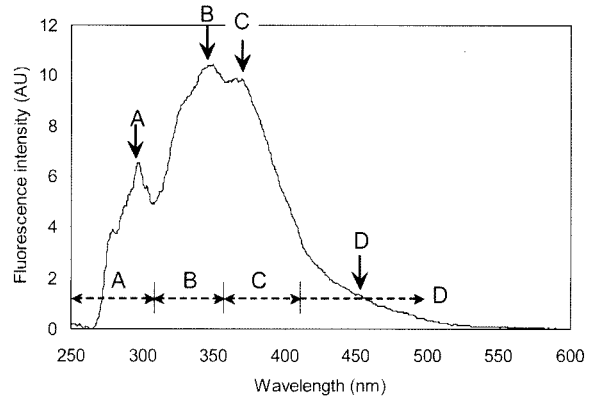


Fig. 1. General characteristics of synchronous fluorescence spectrum of a river sample ($\Delta\lambda=30$ nm). The solid and dotted arrows indicate fluorescence peak and the wavelength range, respectively. A: amino acid/protein-like fluorescence, B: fulvic-like fluorescence, C: aquatic humic-like fluorescence, D: terrestrial humic-like fluorescence.

고 생분해성 유기물 성분과 관련이 있는 것으로 보고되고 있다(허 등, 2006). 파장 350 nm에서 나타나는 넓은 피크 영역은 하천수에서 공통적으로 관찰되며 용존 자연유기물질 성분 중 가장 풍부하게 존재하는 펠빅산과 관련이 있다(Jaffé et al., 2004; Hur et al., 2006). 350 nm 이상의 파장 영역에서 나오는 형광세기는 휴믹산과 관련이 있는 것으로 알려져 있고 파장이 커질수록 수질성에서 육질성에 가까운 휴믹산 성분이 많은 것으로 보고된다(허 등, 2006). 따라서 BOD 예측에 사용할 수 있는 형광 스펙트럼은 300 nm 이하의 파장에서 나타나는 형광특징으로 볼 수 있다.

3.2. 하수 방류수와 하천수 혼합 시료를 이용한 BOD 예측자 도출

예비 실험에 사용된 하수 방류수와 하천수의 BOD는 각각 24.5 mg/L와 2.0 mg/L이었으며 혼합시료를 만들기 위해 원시료의 유기탄소 농도를 1 mg C/L로 희석한 후에는 그 희석 비율에 따라 방류수와 하천수 BOD가 각각 6.5 mg/L와 1.7 mg/L로 계산되었다. 방출파장과 여기파장의 차이($\Delta\lambda$)를 30 nm로 고정시켰을 때 혼합시료의 synchronous 형광 스펙트럼은 Fig. 2(a)와 같다. 같은 유기탄소 농도에도 불구하고 하수처리장 방류수 스펙트럼 형광세기가 하천수에 비해 전체 파장 범위에서 높아서 형광물질 성분이 일반 하천수보다 방류수에 더 풍부하다는 것을 알 수 있었다. 하수처리장 방류수와 하천수의 전체적인 스펙트럼 형태는 이전의 결과와 잘 일치하였다(Westerhoff et al., 2001; 허 등, 2006). 방류수의 비율이 높아짐에 따라 가장 큰 변화를 보이는 영역은 예상대로 아미노산/단백질 형광특징 영역인 250~310 nm 파장 사이 범위로 300 nm 파장 부근에서 뚜렷한 피크를 보였다. 이것은 활성슬러지 공법에 의해 처리된 방류수 내에 호기성 미생물의 대사활동에 의한 각종 생분해성 유기물이 풍부하기 때문으로 사료된다. Westerhoff 등(2001)은 하천에서 추출한 펠빅산(Suwanee River fulvic

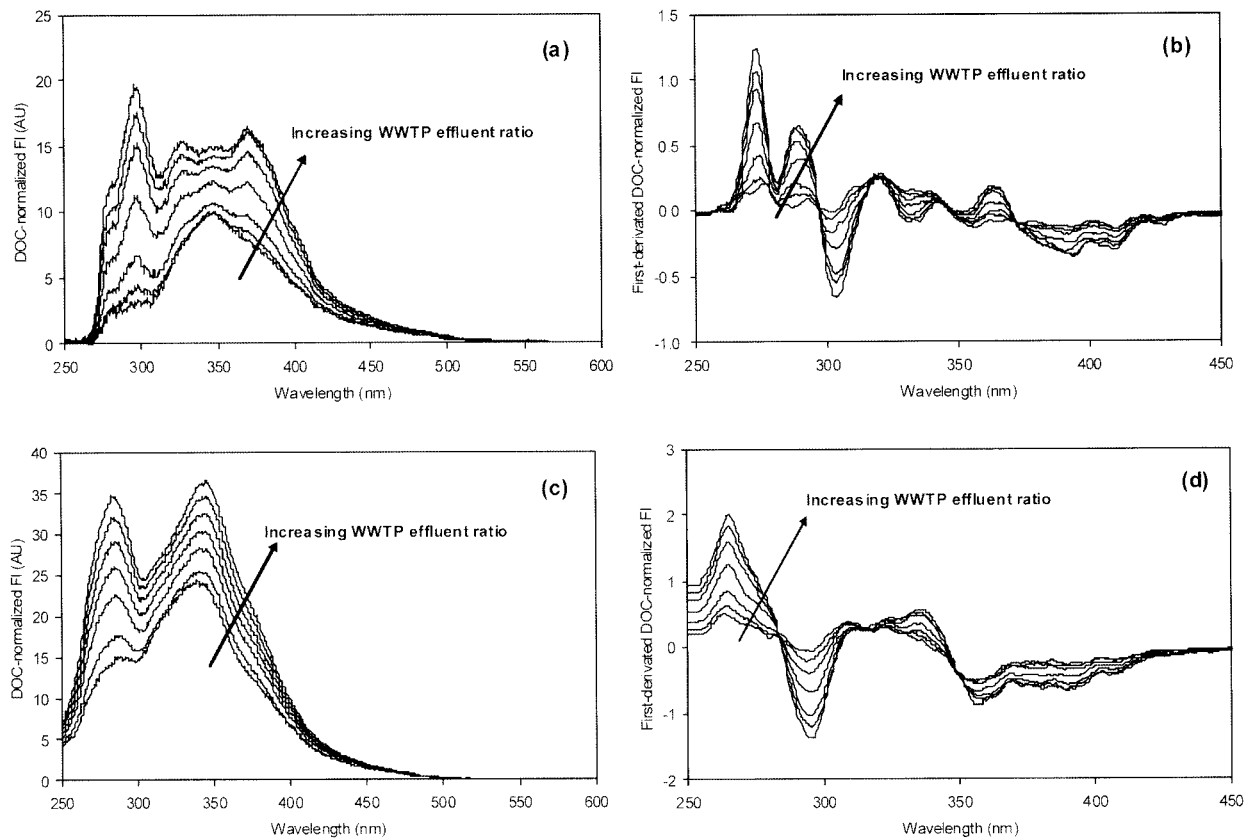


Fig. 2. Normal synchronous fluorescence spectra and the first derivatives of the synchronous spectra of the mixture of a river and a treated sewage samples. (a) Normal synchronous spectra at $\Delta\lambda=30$ nm, (b) The first derivatives of the synchronous spectra at $\Delta\lambda=30$ nm, (c) Normal synchronous spectra at $\Delta\lambda=60$ nm, (d) The first derivatives of the synchronous spectra at $\Delta\lambda=60$ nm.

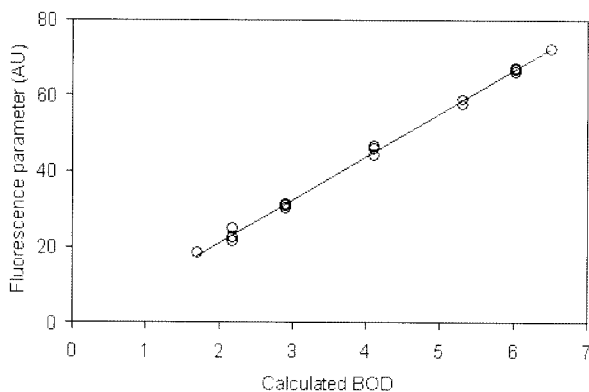
acid)과 하수 처리장 방류수와와의 혼합시료를 이용한 실험에서 synchronous 형광 스펙트럼 중 300 nm 파장 이하에서 관찰되는 형광세기와 혼합비율 사이에 뚜렷한 1차 상관관계가 있음을 보고한 바 있다. Synchronous 형광 스펙트럼의 1차 유도값(1st derivative)은 일정 파장 구간에서 정상 스펙트럼보다 더 많은 형광세기 피크를 보여 주었다(Fig. 2(b),(d)). 예를 들어 $\Delta\lambda$ 가 30 nm인 경우 아미노산/단백질 형광특징 영역인 250~310 nm 파장 구간 중 273 nm와 290 nm에서 형광세기 1차 유도값 피크를 보였으며 $\Delta\lambda=60$ nm에서는 265 nm와 296 nm에서 각각 양성 피크와 음성 피크를 나타내었다. $\Delta\lambda=60$ nm인 정상 형광스펙트럼의 경우 285 nm와 350 nm의 두 파장에서 피크를 보였다. 이 중 285 nm 파장은 아미노산/단백질 계 형광특징 영역에 해당 되었고 방류수의 비율이 높아질수록 그 변화폭이 350 nm 파장에 비해 더 컸다.

BOD 값을 예측할 수 있는 가장 적절한 형광특징을 찾기 위해 각 형광스펙트럼에서 얻어진 다양한 특징들과 하천수 및 방류수 혼합시료 비율에서 계산된 BOD 값과의 상관관계를 구하여 비교하였다(Table 1). 스펙트럼에서 얻어진 형광특징으로는 형광세기 피크뿐 아니라 아미노산/단백질계 형광 파장영역의 형광세기 합을 포함시켰다. 예를 들어, $\Delta\lambda=30$ nm인 정상 synchronous 스펙트럼에서는 아미노산/단

백질계 형광 특징 영역에서 피크를 보이는 파장 298 nm와 펠릭산 및 수질성 휴믹산계 형광특징 영역에서 각각 피크를 보이는 350 nm와 370 nm 형광 세기 그리고 아미노산/단백질계 형광피크 전체 영역을 포함하는 285~310 nm 파장영역에서의 형광세기 합을 포함시켰다. 또한 $\Delta\lambda=30$ nm인 synchronous 형광 스펙트럼 미분 유도값에는 273 nm, 290 nm, 304 nm에서의 형광세기 피크와 아미노산/단백질계 형광특징 영역(260~290 nm)에서의 형광세기 합을 포함시켰다. 이상 선택된 형광특징과 혼합비율에 의해 계산된 BOD 농도 사이의 r 값은 모두 0.97 이상으로 높은 상관관계를 보여 주었다. 그 중에서 1차 미분 스펙트럼에서 얻어진 아미노산/단백질 영역 형광세기 합은 두 $\Delta\lambda$ 값에서 모두 BOD 농도와 0.999 이상의 r 값을 보여 $\Delta\lambda$ 값과 상관없이 최적의 BOD 예측자가 될 수 있음을 보여 주었다. 그 외에도 $\Delta\lambda=60$ nm인 정상 synchronous 형광스펙트럼 중 아미노산/단백질계 파장영역에서의 형광세기 합과 $\Delta\lambda=60$ nm인 synchronous 형광 스펙트럼 미분값에서 296 nm에서의 피크에서도 0.999 이상의 상관관계를 보였다. 이상 혼합시료를 사용한 간단한 예비 실험을 통해 아미노산/단백질계 파장영역에서의 형광세기 합과 그 영역에서 구해진 형광 스펙트럼의 1차 미분 유도값을 좋은 BOD 예측자로 사용할 수 있음을 보여주었다. 가장 높은 상관관계를 보인

Table 1. Comparison of correlation coefficients between fluorescence peak intensity/area and the predicted BOD values based on the mixing ratios of river and treated sewage samples

$\Delta\lambda=30$ nm, Original				
Wavelength (nm)	298 nm	350nm	370nm	285~310 nm
r value	0.998	0.994	0.997	0.998
$\Delta\lambda=30$ nm, 1st derivatives				
Wavelength (nm)	273 nm	290 nm	304 nm	260~296 nm
r value	0.997	0.982	0.995	0.999
$\Delta\lambda=60$ nm, Original				
Wavelength (nm)	285 nm	350 nm	285~310 nm	
r value	0.997	0.998	0.999	
$\Delta\lambda=60$ nm, 1st derivatives				
Wavelength (nm)	265 nm	296 nm	337 nm	255~283 nm
r value	0.998	0.999	0.977	0.999

**Fig. 3.** Plot of the selected fluorescence property against the calculated BOD values based on the mixture ratio of a river and treated sewage samples.

형광특징은 $\Delta\lambda=60$ nm인 synchronous 형광 스펙트럼 미분 유도값에서 얻어진 아미노산/단백질계 공장영역에서의 형광세기 합으로서 혼합시료에서 계산된 BOD농도와와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

3.3. 현장 하천 시료 BOD 농도범위와 형광 스펙트럼 특징

청계천 시료가 가장 낮은 BOD 농도 범위를 보였으며 (0.43~1.04 mg/L) 중랑천의 경우 하수처리장 방류수를 포함하여 3.4~31.5 mg/L의 BOD 농도를 보여 청계천보다 높은 농도를 나타내었다. 측정된 BOD 농도범위는 전형적인 도시 하천수인 대진 갑천의 농도범위와 잘 일치하였다(이 등, 2006). 따라서 조사된 현장시료가 일반 도시 하천수 BOD 농도범위를 잘 반영하고 있음을 보여 준다. 시기별로 반드시 일치하지는 않았지만 대체적으로 청계천 상류(CK), 방류수 상류지점(JR1), 혼합지점(JR2), 방류수 하류지점(JR3), 하수처리장 방류수(TW)의 순서로 높은 BOD 값을 나타내었다.

중랑천과 청계천 현장 시료를 이용하여 $\Delta\lambda=25$ nm, 50 nm,

75 nm에서의 synchronous 형광 스펙트럼과 그 1차 미분 유도값 특징을 비교해 보았다(Fig. 4). $\Delta\lambda=25$ nm에서 더 많은 노이즈가 관찰되는 이유는 스캔선이 Rayleigh scattering line과 근접하기 때문으로 사료된다. 형광 스펙트럼은 $\Delta\lambda$ 값과 상관없이 청계천 상류(CK), 방류수 상류지점(JR1), 혼합지점(JR2), 방류수 하류지점(JR3), 하수처리장 방류수(TW)의 순서로 전 과정에서 그 형광세기가 증가하였다. 이러한 경향성은 앞서 관찰된 지점별 BOD 농도 증가 경향성과 잘 일치하여 현장 시료 적용 시에도 형광 특징이 좋은 BOD 예측인자가 될 수 있음을 보여 주었다. 선행연구 결과를 바탕으로 아미노산/단백질계 공장 영역에서 관찰되는 형광세기 피크와 그 공장 구간에서의 형광세기 합을 잠재적 BOD 예측자로 선택하였다(Fig. 4). 일반적으로 형광세기를 분석물질 정량과정에서 선택하지만 이 연구에서는 복합적으로 존재하는 아미노산/단백질계 형광 유기물질을 모두 정량화하여 BOD와 관련짓기 위해 일정 공장 구간의 형광세기의 합을 하나의 가능성 있는 BOD 예측자로 선택하였다.

3.4. 현장시료를 이용한 최적 BOD 예측자 도출

Table 2에서는 13개 현장시료를 바탕으로 synchronous 형광스펙트럼 및 그 미분 유도값에서 구해진 다양한 BOD 예측자를 제시하였고 그에 따른 BOD 농도 사이의 상관관계를 비교 분석하였다. 선택된 BOD 예측자와 BOD 농도 사이의 상관관계 r 값은 0.59~0.90의 범위로 대체로 좋은 상관관계를 보였다. 가장 높은 상관관계를 보이는 BOD 예측자는 $\Delta\lambda=75$ nm을 가진 synchronous 형광 스펙트럼 1차 미분 유도값 중 아미노산/단백질계 영역에 해당되는 245~280 nm 파장에서의 형광세기 합이었다($r=0.90$). 정상 synchronous 형광스펙트럼 파장 중에는 $\Delta\lambda=75$ nm이고 파장 283 nm에서의 형광세기 피크가 0.89의 높은 상관관계 값을 보였다. 정상 스펙트럼과 1차 미분값에서 유도한 형광 특징 중 현장시료 BOD 농도와 가장 높은 상관관계를

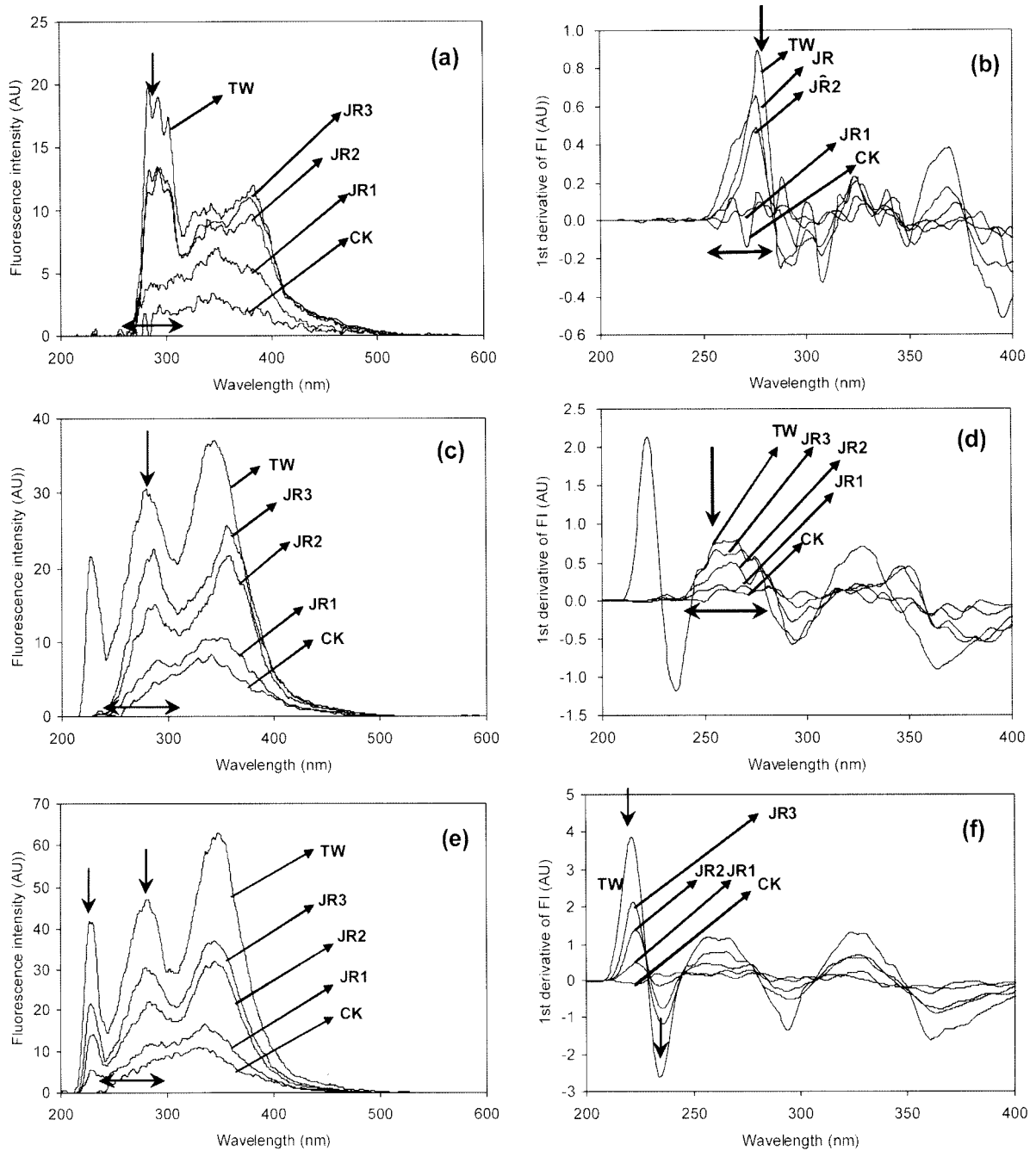


Fig. 4. Normal synchronous fluorescence spectra and the first derivatives of the synchronous spectra of field samples. (a) Normal synchronous spectra at $\Delta\lambda=25$ nm, (b) The first derivatives of the synchronous spectra at $\Delta\lambda=25$ nm, (c) Normal synchronous spectra at $\Delta\lambda=50$ nm, (d) The first derivatives of the synchronous spectra at $\Delta\lambda=50$ nm, (e) Normal synchronous spectra at $\Delta\lambda=75$ nm, (f) The first derivatives of the synchronous spectra at $\Delta\lambda=75$ nm. The solid and dotted arrows indicate fluorescence peak and the wavelength range, respectively.

보인 두 가지 예측자 사이의 상관관계식을 Fig. 5에 나타내었다.

3.5. 형광 측정을 이용한 BOD 예측의 한계점과 향후 연구

이 연구는 비교적 낮은 BOD 농도범위를 가진 하천을 대상으로 BOD를 예측할 수 있는 형광 예측자를 제시했다는 데 큰 의의가 있다. 자연유기물질 형광측정을 이용한 이전의 BOD 예측연구는 대부분 더 넓은 BOD 농도 범위를 가

진 하수처리장 내 시료를 대상으로 하였다. Ahmad 등 (1999)은 여기파장 248 nm와 방출파장 340 nm에서 측정된 형광세기를 BOD 예측자로 사용하여 분석하여 0.97의 상관관계 계수를 보고한 바 있지만 그 대상 시료의 BOD 농도범위는 10~340 mg/L이었다.

비록 synchronous 형광 스펙트럼 분석으로부터 최적의 BOD 예측자를 얻을 수 있었지만 현장 적용 가능한 일반적인 BOD 예측식을 얻고 향후 실시간 모니터링 기술로 개발하기 위해서는 다음과 같은 추가 연구가 필요하다고 판단

Table 2. Comparison of correlation coefficients between fluorescence peak intensity/area and the measured BOD values of river and treated sewage samples

$\Delta\lambda=25$ nm,		Original		1st derivatives	
Wavelength (nm)	283 nm	260~310 nm	277 nm	250~283 nm	
r value	0.879	0.871	0.810	0.856	
$\Delta\lambda=50$ nm,		Original		1st derivatives	
Wavelength (nm)	290 nm	245~310 nm	265 nm	240~280 nm	
r value	0.885	0.884	0.891	0.894	
$\Delta\lambda=75$ nm, Original					
Wavelength (nm)	230 nm	283 nm	245~300 nm		
r value	0.649	0.892	0.881		
$\Delta\lambda=75$ nm, 1st derivatives					
Wavelength (nm)	222 nm	235 nm	267 nm	245~280 nm	
r value	0.589	0.417	0.815	0.904	

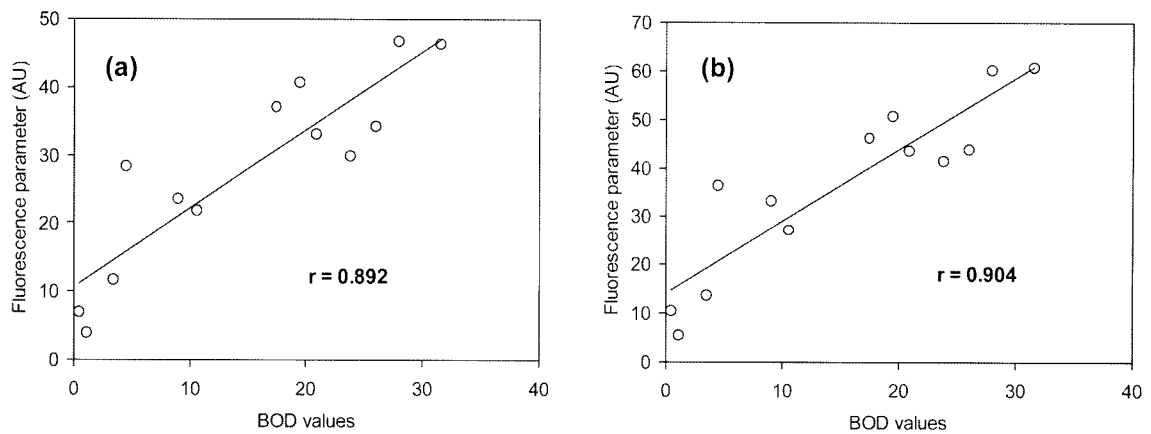


Fig. 5. Plot of the selected fluorescence properties against the calculated BOD values based on the mixture ratio of a river and treated sewage samples. (a) the fluorescence parameter: fluorescence peak at 283 nm from synchronous fluorescence spectra at $\Delta\lambda=75$ nm, $y=1.15x+10.76$ (b) the fluorescence parameter: the sum of fluorescence intensities at the wavelength range between 245 nm and 280 nm from the first derivatives of the synchronous fluorescence spectra at $\Delta\lambda=75$ nm, $y=1.49x+14.05$.

된다. (1) 통계적 신뢰성을 높이기 위해 다양한 시기와 지역을 포함하는 보다 많은 수의 시료에 대한 분석이 필요하다. (2) BOD 예측에 방해가 되는 간섭인자를 가려내어 적절한 시료 전처리를 검토해 볼 필요가 있다. 이 실험에서는 부유물질 제거를 위해 시료를 필터링하고 pH를 산성으로 조절했지만 그러한 간단한 전처리가 BOD 예측 향상에 어떤 영향을 미치는가에 대한 평가가 필요하다. (3) 2개 이상의 예측자를 사용하거나 현장 측정 가능한 탁도 및 전기전도도 등의 변수를 병행하는 다중 회귀분석을 실시하여 최종 BOD 예측도를 높이는 연구가 필요하다. 예를 들어, Lee 등(2004)은 형광 EEM 측정과 부유물질 농도 분석 결과를 바탕으로 한 다중 회귀분석을 통해 하수처리장 시료의 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand)의 예측도를 높인 바 있다. 향후 발표될 논문에서는 보다 많은 시료를 사용하여 시료 전처리에 따른 BOD 예측 변화를 조사하고 다중 회귀분석을 통한 BOD 예측도 개선을 검토하고자 한다.

4. 결론

Synchronous 형광스펙트럼에서 얻어진 형광 특징은 하천 시료 BOD 농도와 좋은 상관관계를 보임으로써 BOD 예측자로 쓰일 수 있음을 보여 주었다. 아미노산/단백질 계 형광 파장 영역에서 유도된 다양한 형광특징 중 여기파장과 방출파장의 차이를 75 nm로 유지한 조건에서 283 nm 파장에서의 형광세기 피크와 synchronous 형광 스펙트럼 1차 미분 유도값 중 245 nm와 280 nm 사이의 아미노산/단백질 계 파장에서의 형광세기 합이 최적의 BOD 예측자로 제시되었다. 상기 두 가지 예측자는 총 13개의 현장 하천 시료 BOD 농도와 각각 0.89와 0.90의 높은 상관관계 계수를 보였다. 비록 제한된 수의 시료를 바탕으로 얻은 결론이지만 이 연구결과는 하천 수질관리를 위한 실시간 BOD 모니터링 기술 개발에 있어 중요한 기초자료를 제공할 것으로 보인다. 본 연구에 소개된 synchronous 형광스펙트럼 분석법을 기초로 향후 추가적인 시료의 확보와 전처리 방법 개선

및 다중 회귀분석 등을 통해 다각적인 개선방법을 동원한다면 BOD 예측도를 더욱 높일 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

이 연구는 2006년도 세종대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 실험을 도와 준 세종대학교 장공주 양에게 감사한다.

참고문헌

- 이흥수, 허진, 정선아, 황순진, 신재기, 도시하천(갑천) 유역에서 수질오염의 공간적 특성, *한국물환경학회지*, **22**(9), pp. 943-951 (2006).
- 허진, 신재기, 박성원, 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석, *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948 (2006).
- Ahmad, S. R. and Reynolds, D. M., Monitoring of Water Quality Using Fluorescence Technique: Prospect of On-line Process Control, *Wat. Res.*, **33**(9), pp. 2069-2074 (1999).
- An, L. C., Niu, H. and Zeng, H., A New Biosensor for Rapid Oxygen Demand Measurement, *Wat. Environ. Res.*, **70**(5), pp. 1070-1074 (1998).
- 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).
- Bourgeois, W., Burgess, J. E. and Stuetz, M., On-line Monitoring of Wastewater Quality: a Review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **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 Prezonation, *Anal. Chim. Acta.*, **394**, pp. 65-71 (1999).
- Chin, Y.-P., Aiken, G. and O'Loughlin, E., Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances, *Environ. Sci. Tech.*, **28**, pp. 1853-1858 (1994).
- Hur, J., Williams, M. A. and Schlautman, M. A., Evaluating Spectroscopic and Chromatographic Techniques to Resolve Dissolved Organic Matter via End Member Mixing Analysis, *Chemosphere*, **63**, pp. 387-402 (2006).
- Hyun, C. K., Tamiya, E., Takeuchi, T. and Karube, I., A Novel BOD Sensor Based on Bacterial Luminescence, *Biotechnology and bioengineering*, **41**(11), pp. 1107-1111 (1993).
- 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 Wastewater and Treated Effluent by Fluorescence Excitation-Emission (FEEM) matrix Characterization, *Wat. Sci. Tech.*, **50**, pp. 57-63 (2004).
- Leenheer, J. A. and Croue, J. P., Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Tech.*, **37**(1), pp. 18A-26A (2004).
- Reynolds, D. M. and Ahmad, S. R., Rapid and Direct Determination of Wastewater BOD Values using a Fluorescence Technique, *Wat. Res.*, **31**, pp. 2012-2018 (1997).
- 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).