

분광특성을 이용한 하·폐수시료 내 난분해성 유기물 농도 및 분포 예측

이보미 · 박민혜 · 이태환 · 허진[†] · 양희정^{*}

세종대학교 지구환경학과
^{*}국립환경과학원 한강물환경연구소

Prediction of the Concentrations and Distributions of Refractory Organic Matters in Wastewater using Spectroscopic Characteristics

Bomi Lee · Min-Hye Park · Tae-Hwan Lee · Jin Hur[†] · Heejung Yang^{*}

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University

^{*}Han-River Environment Research Center

(Received 13 March 2009, Revised 25 May 2009, Accepted 9 June 2009)

Abstract

Treated or untreated wastewater may be a major source of refractory organic matters (R-OM) in drinking water sources. For this study, spectroscopic characteristics of wastewater OM were investigated using the samples from 20 wastewater treatment plants, which are located at the upstream of the lake Paldang, to suggest a estimate index for R-OM in wastewater. R-OM was quantified by measuring total organic carbon (TOC) concentration of the wastewater samples remaining after 28-day dark incubation. Among the traditional OM indices such as chemical oxygen demand (COD) and initial TOC, CODMn showed the lowest correlation coefficients with R-TOC of the samples. The ratios of carbonaceous biochemical oxygen demand (CBOD) to COD_{Cr} had a better correlation with the percent distribution of R-OM than BOD/COD_{Cr} ratios. terrestrial humic-like fluorescence (THLF) exhibited the highest correlation coefficient with R-TOC among the indices obtained from the synchronous fluorescence spectra of the samples. Milori index, one of the humification indices, showed a good correlation with the percent distribution of wastewater. This study demonstrated that fluorescence properties might be a better indices to estimate the concentrations and the distributions of wastewater OM compared to the specific UV absorbance (SUVA) values. Some useful formulas based on OM spectroscopic characteristics were finally suggested to predict R-OM in wastewater.

keywords : Fluorescence spectroscopy, Humification index, Refractory organic matter, UV absorbance

1. 서론

최근 한강 수계 내 BOD(Biochemical oxygen demand) 농도는 유지 또는 감소하는 반면 COD(Chemical oxygen demand) 농도는 지속적으로 증가하는 추세를 보이며 수계의 난분해성 물질 유입 증가가 이에 대한 주요 원인으로 제기되고 있다(국립환경과학원, 2005; 김재구 등, 2007). 수계 내 난분해성 유기물의 증가는 상수처리시설에서 소독부산물 발생시키고 고도처리 중 막 오염현상을 일으켜 수처리 공정 추가 설비 및 응집제 추가 투입 등으로 인한 상수 처리 비용을 증가시킨다. 또한 상수원 내 난분해성 물질은 장기적 탄소원으로 작용하여 조류 대증식 등의 2차 오염 원인이 될 수 있다(Kim et al., 2000).

수계로 유입되는 난분해성 유기물에 대한 오염원은 다양할 수 있지만 계절과 관계없이 지속적인 유입원이 되는 상류 지역 하수처리장 방류수가 하나의 오염원이 될 수 있다.

Imai 등(2002)은 일본의 Kasumigaura호에서 외부에서 유입되는 난분해성 물질이 건기 시 더 증가한다는 점에 유의하여 외부 유입 난분해성 유기물의 주요 원인으로 상류지역의 하폐수 처리장의 방류수를 지적한 바 있다. 실제로 Imai 등(2002)의 결과에 따르면 조사한 하폐수 처리장의 방류수에서 상당한 수준의 소수성 유기물질이 관찰되었다.

하수 내 유기물은 수없이 다양한 물질로 구성되어 있기 때문에 개별 유기화합물 분석만으로는 그 농도 및 성상을 파악하기는 사실상 불가능하다(박민혜 등, 2009). 예를 들어 하수 내에는 다양한 범위의 분자량을 가진 각종 유기화합물 뿐 아니라 휴믹산, 펠릭산, 단백질, 핵산, 유기산, 스테로이드, 효소, 다당류 등의 여러 형태의 자연유기물질이 존재한다(Barker and Stuckey, 1999). 또한 하수 내 유기물 성상은 공정 내에서 변화하기도 하는데 일부 생분해성 유기물은 생물학적 공정 내에서 난분해성 물질로 전환된다는 연구결과도 발표되고 있다(Jarustthirak and Amy, 2006). 따라서 보다 합리적인 하수 내 난분해성 물질 정량화 방법은 개별 유기물 분석보다는 전체 유기물의 농도와 특성을 바탕으로 하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다. Servais 등

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

(1999)에 의하면 하수 시료를 28일간 암실 배양한 후 남은 총 유기탄소 농도(TOC)를 측정하여 난분해성 물질 농도(R-TOC)로 정의하였다. 그러나 암실배양법에 의한 난분해성 물질 정량화는 부패하기 쉬운 현장 하수 시료를 실험실로 옮겨야 하며 이후에도 28일의 배양시간이 필요하기 때문에 현장에서 실시간으로 편리하게 사용할 수 있는 난분해성 물질 측정법으로는 적합하지 않다. 따라서 난분해성 물질 농도 및 분포를 예측하는데 암실배양법을 대체할 수 있는 쉽고 편리한 지표가 필요할 것으로 판단된다. 흡광도 및 형광 측정법은 분석에 필요한 시료의 양이 적고 측정이 신속할 뿐 아니라 전처리 과정이 거의 없기 때문에 실시간 모니터링 측정법으로 사용할 수 있다(Hudson et al., 2007; Hur and Kong, 2008). 또한 유기물의 흡광도와 형광 특성은 많은 문헌을 통해 유기물 내 성상을 파악할 수 있는 좋은 지표로 제시되고 있다(Baker and Spencer, 2004; Senesi et al., 1991; Yamashita and Tanoue, 2003). 본 연구의 목적은 (1) 하수처리장 유입수와 방류수 내 난분해성 물질 농도를 파악하고 (2) 유기물의 다양한 분광특성을 활용하여 유기물 내 난분해성 물질 농도 및 분포를 예측하는 지표를 제시하는 것이다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

팔당호 상류에 위치한 비교적 처리용량이 큰 환경기초시설 중 생활하수가 유입되는 17곳과 농공단지 하수가 유입되는 3곳을 선택하였다. 환경기초시설의 유입수와 방류수의 채취 시기는 강우의 영향을 배제하기 위해 선행건기일수가 5일 이상인 6월과 10월 중 날짜를 선택하여 채취하였다. 실험을 위해 유입수와 방류수 각각 1 L 이상을 채취하였으며 시료 내의 유기물의 부패와 변화를 막기 위해 4°C 이하에서 냉장 보관하여 실험실로 옮겼다. 비교적 큰 고형물을 제거하기 위해 0.1 mm 체를 사용하였다.

2.2. 난분해성 물질 분석 방법

난분해성 물질 분석은 하천과 하폐수 시료에서 가장 많이 사용하는 Servais 등(1999)의 방법을 이용하였다. 우선 시료를 0.1 mm 체를 이용하여 걸러 비교적 큰 고형물을 제거한 뒤 배양 플라스크에 넣어 매일 충분히 흔들어서 시료 내 산소가 부족하지 않은 상태로 20°C 온도에서 28일간 암실배양을 하였다. 난분해성 물질 농도 및 분포는 28일 배양 후 남은 용존성 및 입자성 유기탄소 농도를 사용하여 정의하였다.

2.3. 기존 유기물 항목 및 기타 수질조사

시료의 BOD는 BOD meter(YSI model 58)를 이용하여 20°C 암조건 항온 배양기에서 5일간 배양한 초기와 중기 용존 산소 변화량으로 산정하였다. 한 시료에 대해 최소 두 번의 배양을 실시하여 그 평균값을 BOD 농도로 정하였다. 탄소성 BOD(Carbonaceous BOD, CBOD)를 얻기 위해

TCMP(2-chloro-6-(trichloro-methyl) pyridine)을 첨가하여 BOD와 같은 방법으로 실험하였다. COD_{Mn}의 경우 수질공정시험법에 있는 과망간산칼륨법을 사용하고 COD_{Cr}은 HACH DRB200 장비를 사용하여 측정하였다. 시료를 미리 450°C에서 태운 GF/F 필터(Whatman Westchester, PA)에 여과시킨 여액은 총 유기탄소 분석기(Shimadzu V-series, TOC-CHP)를 사용하여 용존 유기탄소 농도를 구하였고 입자성 유기탄소 농도는 이 여과지를 데시케이터에 넣어 무기탄소를 제거한 후 주석 호일에 싸서 CHN 원소분석기(Flash EA1112)를 사용하여 분석하였다.

2.4. UV-visible 흡광 스펙트럼 분석

고유 흡광도(specific ultraviolet absorbance, SUVA)는 시료를 GF/F 필터로 여과시킨 후 여과된 시료에 대해 흡광도계(Evolution 60, Thermo Scientific)를 사용하여 파장 254 nm에서 측정된 흡광도 값에 DOC로 나누어 준 값을 취하였다. 분광기울기(S)의 경우 흡광도계를 이용하여 파장 275~295 nm 범위와 350~400 nm 범위의 흡광도를 측정하여 자연로그를 취한 값의 기울기를 이용하였다(Helms et al., 2008). 기울기 비율(Slope ratio, Sr: S₂₇₅₋₂₉₅/S₃₅₀₋₄₀₀)은 두 분광기울기의 비율로 나타내었다(Helms et al., 2008).

2.5. Synchronous 형광 스펙트럼 분석

준비된 시료는 inner-filter correction 과정을 생략하기 위해 GF/F 필터(Whatman Westchester, PA)로 여과한 후 UV 254nm에서 측정된 흡광도가 0.1이하가 되도록 희석하였다(Baker, 2001). 이 희석액을 1N HCl용액으로 pH를 약 3.0으로 조절하여 입자성 유기물 및 용존성 유기물에 영향과 증감속의 영향을 최소화 하였다(Westerhoff et al., 2001). 측정 시 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS50B)의 여기파장과 방출파장을 조절하는 슬릿을 각각 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등의 외부 조건에 따라 변동이 있을 수 있으므로 0.05 M sulfuric acid를 용매로 quinine sulfate dehydrate 100 µg/L를 제조하여 형광 측정 시 여기파장과 방출파장이 각각 350 nm와 450 nm에 해당하는 형광세기를 시료의 형광세기 값에 대해 나누어 줌으로서 모든 시료의 형광세기의 단위를 quinine sulfate equivalents(QSE)로 표준화 하였다(Chen et al., 2007). Synchronous 형광 스펙트럼은 여기파장과 방출파장의 차이를 30 nm로 고정하여($\Delta\lambda = 30$ nm) 파장 200 nm에서 600 nm까지 측정하였다. 한 시료에 대해 반복 측정한 결과 형광세기 및 흡광도는 1% 미만의 오차를 보여주었다.

2.6. 휴믹화 지표

모든 휴믹화 지표는 앞서 형광 스펙트럼 측정과 같은 방법으로 GF/F 필터로 필터한 후 희석하고 pH 조절 후 형광분광계를 사용하여 구하였다. 휴믹지표는 유기물의 휴믹화 정도에 따라 형광세기가 장파장으로 갈수록 증가한다는 것에 기초를 두고 있다. 본 연구에서는 가장 일반적으로 사용되는 세 가지 형광지표를 사용하였다. Zsolnay 지표는 여

기파장을 254 nm에서의 방출 스펙트럼 파장 300 nm에서 480 nm까지의 형광세기 합에서 앞의 1/4에 해당하는 부분과 마지막 4/4에 해당하는 부분의 비율을 구한 것으로 토양이다(Zsolnay et al., 1999). Milori 지표는 18개 토양시료의 휴믹화 지수를 구하기 위해 여기파장 465 nm에서의 방출형광스펙트럼 중 485 nm와 550 nm 사이의 형광세기 합을 사용하여 얻은 값이다(Milori et al., 2002). Kalbitz 지표는 synchronous 형광스펙트럼($\Delta\lambda = 18$ nm)에서 여기파장 400 nm와 360 nm에서의 형광세기 비율을 지표로 제시하였다. Kalbitz 지표는 높을수록 유기물 성상이 방향족 탄소구조가 많으며 고분자의 단단한 탄소구조로 이루어져 있음을 나타낸다(Kalbitz et al., 2000).

3. 결과 및 고찰

3.1. 하폐수 내 난분해성 유기물질 농도 및 분포

조사한 하폐수 처리장의 유입수와 방류수 내 난분해성 물질의 평균농도를 비교하였다(Table 1). 용존성(R-DOC)과 입자성(R-POC) 모두 유입수가 방류수에 비해 높은 농도를 보였다. 유입수 유형별로 비교했을 때 생활하수의 농도는 농공단지 폐수보다 더 넓은 범위를 보였고 방류수의 경우 두 시설에서 서로 유사한 범위를 보였다. 유입수 R-DOC와 R-POC 농도 모두 시설별로 뚜렷한 평균 농도의 차이가 관찰되었다(각각 $p = 0.001, 0.024$). 그러나 방류수에서는 두 시설간에 유의한 차이가 관찰되지 않았다.

유입수와 방류수의 난분해성 물질 분포는 생활하수와 농공단지 폐수 모두 방류수가 유입수보다 더 높은 것으로 나타났다(Table 1; $p = 0.007$). 이것은 조사한 처리장이 모두 생물학적 처리공정을 기반으로 하고 있어서 처리과정 중 생분해성 유기물이 선택적으로 제거되었기 때문으로 판단된다. 처리과정 과정에서 난분해성 물질 분포 증가는 용존성과 입자성 유기물 모두에서 관찰되었다. 생활하수 방류수의 경우 농공단지 폐수에 비해 난분해성 물질 분포의 편차

가 크게 나타나는데 이것은 다양한 도시 패턴을 반영하는 유입수 하수 내 유기물 성상의 변화가 상대적으로 크며 이를 처리하는 다양한 공정이 포함되어 있기 때문으로 사료된다.

3.2. 기존 유기물 수질항목과 난분해성 물질 농도 및 분포 상관관계 비교

COD와 TOC 등 기존 유기물 수질 항목이 하폐수 내 시료의 난분해성 물질 농도를 반영하는지 조사하기 위해 이들 항목과 용존성 난분해성 물질 탄소 농도(R-DOC) 및 총 난분해성 물질 탄소 농도(R-TOC) 사이의 상관성을 비교하였다(Table 2). 그 결과 R-DOC와 R-TOC 농도에 대해 조사한 모든 유기물 항목은 양의 상관관계를 가졌으며 R-TOC 농도에 대하여 모두 0.7 이상의 상관계수를 나타냈다. COD_{Mn} 농도와와의 상관계수도 R-DOC와 R-TOC에 대하여 각각 0.806, 0.745로 좋은 상관성을 나타냈으나 R-TOC 농도 기준으로 상관성을 비교한 경우 COD_{Mn}보다는 COD_{Cr}과 TOC가 더 좋은 상관관계를 보였다(Table 2, Fig. 1). 이러한 결과는 하수 내 난분해성 물질 농도를 반영하는데 일반적으로 사용되는 COD_{Mn}에 비해 COD_{Cr}과 TOC 농도가 더 유용하다는 것을 의미한다. 이는 COD_{Mn}의 경우 COD_{Cr}과 TOC에 비해 산화율이 낮고 유기물의 성상에 따른 산화율의 차이가 크기 때문으로 판단된다. 또한 일반적 하수 난분해성 유기물 지표인 R-COD의 경우 COD_{Cr}의 상관관계 보다 낮은 것으로 나타났다.

기존 유기물 항목이 하폐수 내 난분해성 물질 분포를 반영할 수 있는지를 조사하였다. 이를 위해 하폐수에서 생분해도 지표로서 가장 많이 사용하고 있는 BOD/COD_{Cr} 비율을 포함하여 전체 유기물 기준 BOD 혹은 CBOD 농도의 상대적인 비율과 R-DOC/DOC 및 R-TOC/TOC 비율과의 상관관계를 비교하였다(Table 2). 난분해성 물질 분포와 전체 유기물 농도 기준 BOD 농도 비율과는 예상대로 음의 상관관계를 보여 주었다. 난분해성 물질 분포 R-TOC/TOC

Table 1. Statistical summary for the concentrations (mg C/L) and the percent distribution of refractory organic matter (R-OM) for the influent and the effluent for the wastewater treatment plants investigated

	Sewage (n=17)		Industrial wastes (n=3)	
	Influent	Effluent	Influent	Effluent
R-DOC	4.9~10.7 (6.81±1.62) ^a	1.3~7.9 (3.47±1.55)	4.8~5.4 (5.01±0.30)	3.0~5.0 (4.15±1.03)
R-POC	3.3~39.0 (13.7±9.9)	0.4~2.6 (1.38±0.69)	3.5~9.3 (6.13±2.94)	0.7~2.3 (1.40±0.82)
R-TOC	8.6~48 (20.5±10.4)	2.7~8.5 (4.85±1.52)	8.8~14.1 (11.1 ±2.70)	4.3~7.3 (5.55±1.58)
R-DOC/DOC	17.8~66.5 (41.0±15.8)	26.9~100 (64.0±27.8)	23.9~46.2 (31.7±12.6)	83.7~85.1 (85.5±2.06)
R-POC/POC	16.2~62.0 (34.5±12.7)	28.2~100 (65.0±20.9)	25.3~39.0 (33.0±6.99)	39.5~47.7 (42.9±4.28)
R-TOC/TOC	16.8~54.2 (37.0±9.9)	35.8~100 (64.5±21.8)	24.6~43.1 (32.8±9.41)	62.1~76.6 (69.3±7.27)

^a Parentheses indicate the mean and the standard deviation.

Table 2. Correlation coefficients of several organic matter concentrations with the R-OM concentrations, and the biodegradability and the R-OM distributions of the influent and the effluent for the wastewater treatment plants investigated (n=40)

	R-DOC	R-TOC
COD _{Mn}	0.806 (3.3×10 ⁻¹⁰)*	0.745 (3.6×10 ⁻⁸)
COD _{Cr}	0.752 (2.3×10 ⁻⁸)	0.912 (3.0×10 ⁻¹⁶)
R-COD**	0.488 (0.001)	0.784 (2.1×10 ⁻⁹)
DOC	0.637 (1.0×10 ⁻⁵)	0.743 (4.1×10 ⁻⁸)
TOC	0.672 (2.1×10 ⁻⁶)	0.904 (1.4×10 ⁻¹⁵)

BOD/COD _{Mn}	-0.573 (1.1×10 ⁻⁴)	-0.633 (1.2×10 ⁻⁵)
BOD/COD _{Cr}	-0.545 (2.7×10 ⁻⁴)	-0.616 (2.4×10 ⁻⁵)
CBOD/COD _{Mn}	-0.564 (1.5×10 ⁻⁴)	-0.635 (1.1×10 ⁻⁵)
CBOD/COD _{Cr}	-0.557 (1.9×10 ⁻⁴)	-0.679 (1.5×10 ⁻⁶)
CBOD/TOC	-0.450 (0.004)	-0.604 (3.6×10 ⁻⁵)

* Parentheses indicate p values.

** COD_{Cr}-BOD_U (based on k_{influent}=0.148, k_{effluent}=0.082, Choi et al., 1994).

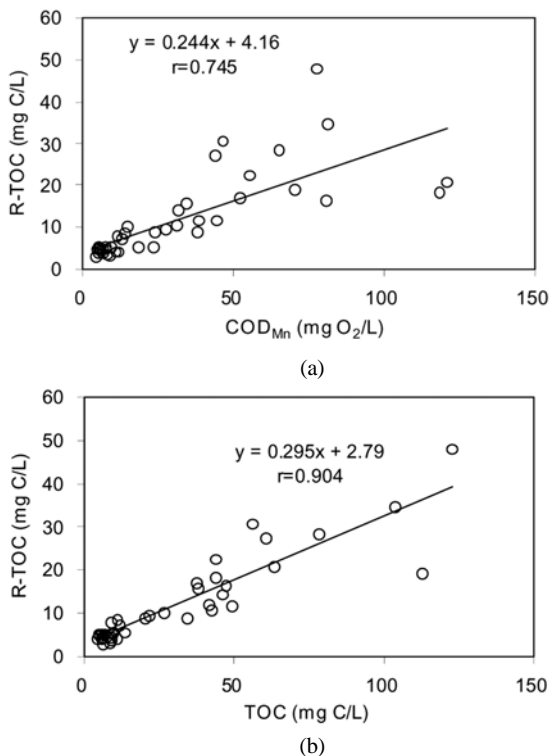


Fig. 1. Relationships between (a) R-TOC and COD_{Mn} and between (b) R-TOC and TOC concentrations of the influent and the effluent for the wastewater treatment plants investigated.

와 가장 높은 상관관계를 보인 변수는 CBOD/COD_{Cr}으로 -0.679 (p<0.0001)의 상관계수를 나타냈다. 이 결과는 BOD/COD_{Cr} 비율과의 상관계수인 -0.616보다 더 큰 것으로 CBOD 농도가 BOD 농도보다 하폐수 내 생분해성 물질을 더 잘 반영할 것이라는 일반적인 기대와 잘 일치하였다. 하수 내 BOD 측정값은 질산화 과정의 산소 소모가 포함된 것으로 따라서 실제 시료 내 생분해성 물질 농도를 과대평가할 수 있다. 하폐수 내 CBOD 농도와 BOD 농도 사이에 관찰되는 차이는 이전 문헌에 잘 기술되어 있다(장세주 등, 2007).

3.3. UV-visible 흡광 특성을 이용한 난분해성 물질 농도 및 분포 예측

수계 및 하수의 SUVA 값은 유기물 내 방향족 탄소 성분 혹은 UV를 흡수하는 이중결합 탄소구조 분포와 비례하는 것으로 알려져 있다(Chin et al., 1997). 또한 방향족 탄소구조가 많을수록 분자량이 크고 소수성이 높아질 수 있다(정철우 등, 2007). 이러한 특징은 유기물의 생분해도를 감소시키는 요인이 될 수 있다. 한편 SUVA 값이 254 nm라는 하나의 흡광파장 값을 반영하는데 비해 분광기울기(Spectral slope)는 흡광스펙트럼의 보다 넓은 파장 범위에서 나오는 유기물 정보를 얻을 수 있는 장점이 있다. SUVA 값과 비교하여 분광기울기가 가지는 또 하나의 장점은 유기탄소 농도의 측정이 불필요하다는 것이다. Twardowski 등(2004)은 분광 기울기가 분자량과 상관성이 있다는 사실에 주목하여 용존 유기물질의 분광형 모델의 주요한 인자로 분광기울기를 포함한 바 있다(Twardowski et al., 2004).

본 연구에서는 SUVA 값과 분광기울기 값이 난분해성 물질 분포를 파악하는데 주요한 지표가 될 수 있는지 조사하기 위해 이들 변수와 R-DOC/DOC 및 R-TOC/TOC와의 상관계수를 비교하였다(Table 3). 그 결과 SUVA 값이 분광기울기와 비교해서 하폐수 내 난분해성 물질 분포와 상관성이 더 높은 것으로 나타났다. 그러나 그림에서 확인할 수 있듯이 고농도를 가지는 하나의 자료를 제외하면 그 상관계수는 TOC 기준으로 0.623에서 0.531 (p=5.0×10⁻⁴)으로 감소했다(Fig. 2). 한편 SR 값과 난분해성 물질 분포와는 유의한 음의 상관계수를 보였다(p < 0.01) 유기물의 분자량이 증가할 때 SR 값이 감소하는 경향을 보인다는 이전 문헌결과를 고려할 때 하폐수 내 난분해성 물질에 고분자성 유기물이 많이 포함되어 있을 가능성이 큰 것으로 사료된다(Helms et al., 2008). 본 연구결과를 통해 SR 값은 하수

Table 3. Correlation coefficients between SUVA, SR and refractory organic carbon distributions for the influent and the effluent from 20 wastewater treatment plants (n=40)

	SUVA	S ₂₇₅₋₂₉₅	S ₃₅₀₋₄₀₀	S _R
R-DOC / DOC	0.569 (1.3×10 ⁻⁴)*	0.372 (0.018)	-0.302 (0.058)	-0.421 (0.007)
R-TOC / TOC	0.623 (1.7×10 ⁻⁵)	0.460 (0.003)	-0.360 (0.022)	-0.509 (0.001)

* Parentheses indicate p values.

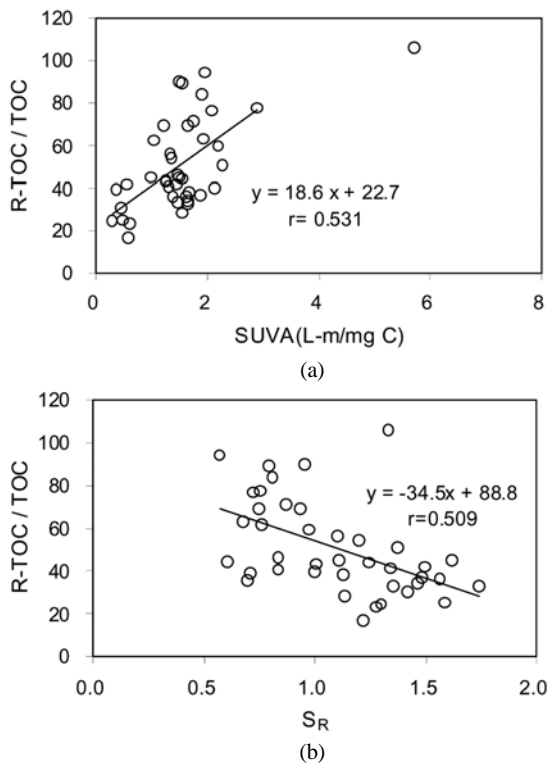


Fig. 2. Relationships between (a) SUVA and R-TOC/TOC, and between (b) S_R and R-TOC/TOC for the influent and the effluent in the wastewater treatment plants investigated.

내 난분해성 물질 분포를 나타내는 지표로서 유용할 것으로 판단되며 실지로 유기물의 특성을 나타내는 주요 지표 중 하나인 SUVA 값과 비슷한 유용성을 갖는 것으로 나타났다. 특히 분광 기울기는 오직 흡광도 측정만으로 그 값을 얻을 수 있기 때문에 추후 더 많은 분석을 통해 하수 내 난분해성 물질 분포를 실시간으로 모니터링 지표로 이용 가능할 것으로 보인다.

3.4. Synchronous 형광스펙트럼 특성을 이용한 난분해성 물질 농도 및 분포 예측

하폐수 내 난분해성 물질을 반영할 수 있는 형광 특성을 조사하기 위해 유입수 및 방류수에 대해 원 시료와 28일 배양 후 남은 난분해성 물질의 synchronous 형광 스펙트럼을 서로 비교하였다(Fig. 3). 일반적으로 느슨한 저분자 탄소구조는 단파장의 형광세기와 단단한 고분자 탄소구조는 장파장의 형광세기와 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Chen et al., 2003). 형광스펙트럼에서 파장 300 nm 이하에서 나타나는 형광 피크는 아미노산/단백질계 형광특징(PLF)으로, 파장 350 nm에서 나타나는 넓은 피크 영역은 펠릭산(FLF), 그리고 파장 450 nm에서의 형광세기를 육질성 휴믹산계 형광(THLF)으로 정의할 수 있다(허진 등, 2006). 유입수의 경우 암실배양 전에는 PLF의 형광특징이 크게 나타나며 파장 370 nm 부근에서 뚜렷한 하나의 피크가 관찰되었다. 난분해성 물질의 형광스펙트럼과 비교했을 때 앞서 정의한 PLF, FLF, THLF 중 PLF가 평균적으로 가장 많이 감소하

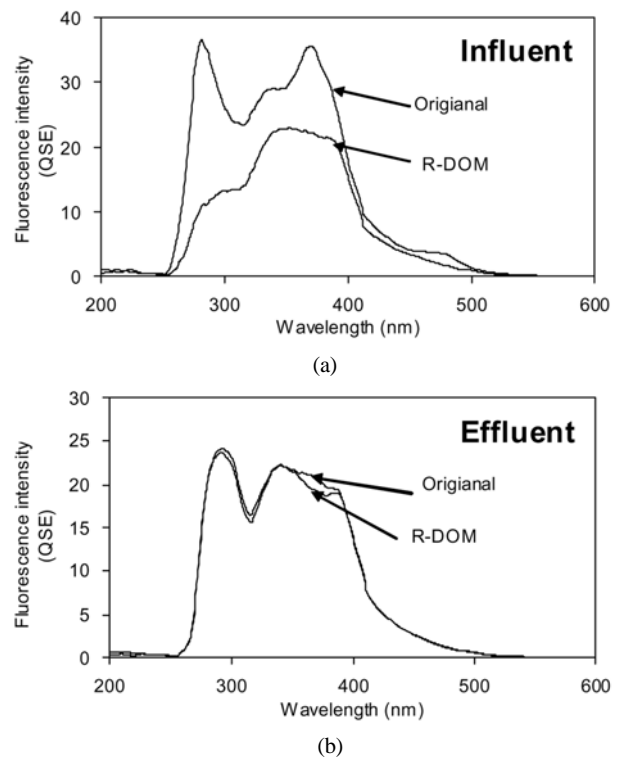


Fig. 3. Comparison of the synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter for the refractory and the original dissolved organic matters from the sewage (a) influent and (b) effluent.

였으며(63.2%) FLF와 THLF는 각각 24.6%와 15.0%로 감소함을 관찰할 수 있었다. 이에 반해 방류수의 경우에는 초기 유기물 대비 난분해성 물질에서의 감소폭이 거의 관찰되지 않았다. 이러한 관찰 결과는 생분해 과정 중 다른 형광스펙트럼 특징에 비해 THLF 특징의 보존성이 높다는 것을 시사하며 난분해성 물질 농도 및 분포의 지표로서 사용할 수 있음을 보여 준다.

Synchronous 형광 스펙트럼 분석을 통해 얻은 PLF, FLF 및 THLF 값과 난분해성 농도와의 상관관계 비교한 결과 전반적으로 R-TOC 값보다는 R-DOC 값과의 상관관계가 더 높았다. 이것은 형광 측정 시 입자에 의한 산란을 방지하기 위해 용존성 물질의 형광스펙트럼만 측정했기 때문으로 사료된다. 실지로 조사한 형광특징 중 THLF가 가장 높은 상관관계를 보였으며 R-TOC보다는 R-DOC와의 상관성이 더 높았다($r=0.641$ $p<0.0001$). 추후에는 하수 내 입자성 물질의 대부분이 유기물이라는 점을 고려하여 비록 산란의 효과가 추가되더라도 필터 없이 측정된 시료의 THLF 세기를 R-TOC 농도 예측에 적용할 필요가 있는 것으로 사료된다. 실지로 Lee and Ahn(2004)은 유기물 형광스펙트럼 특징과 하폐수 내 부유물질의 농도와 상관성이 높은 형광 세기를 결합한 다중 회귀분석을 통해 하수 내 COD 농도에 대한 예측식을 제시한 바 있다.

앞에 제시한 형광스펙트럼 특성을 DOC 농도로 나누면 유기탄소 당 형광세기 분포를 파악할 수 있으며 이 특징은 난분해성 물질 농도보다는 그 분포와 관련성이 있을 것으

Table 4. Correlation coefficients between various spectroscopic intensities and refractory organic matter concentrations, and various spectroscopic indices and R-OM distributions for the influent and the effluent from 20 wastewater plants (n=40)

	R-DOC	R-TOC
PLF	-0.078 (0.632)*	0.038 (0.816)
FLF	0.513 (0.001)	0.464 (0.003)
THLF	0.641 (8.4×10 ⁻⁶)	0.564 (1.5×10 ⁻⁴)
PLF / DOC	-0.115 (0.481)	-0.068 (0.679)
FLF / DOC	0.714 (2.3×10 ⁻⁷)	0.779 (3.2×10 ⁻⁹)
THLF / DOC	0.716 (2.0×10 ⁻⁷)	0.742 (4.4×10 ⁻⁸)
FLF / PLF	0.476 (0.002)	0.504 (0.001)

* Parentheses indicate p values.

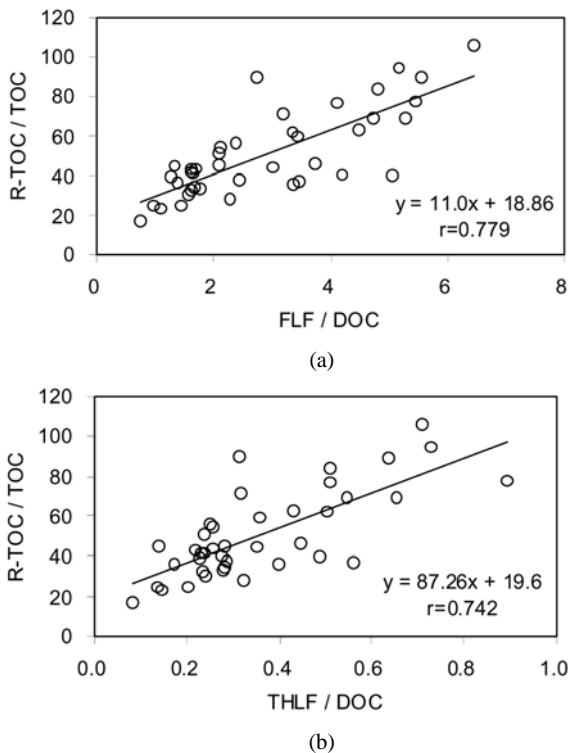


Fig. 4. Relationships between (a) R-TOC/TOC and FLF/DOC, and between (b) R-TOC/TOC and THLF/DOC for the influent and the effluent in the wastewater treatment plants investigated.

로 판단된다. 본 연구에서는 DOC로 나눈 형광세기와 난분해성 물질 분포와의 상관관계를 조사하였다. 가장 높은 상관관계는 FLF/DOC로서 R-DOC/DOC와 R-TOC/TOC에 대해 각각 그 상관계수가 0.714와 0.779로 나타났다(p<0.0001). 또한 THLF/DOC에서도 0.7 이상의 높은 상관계수를 보였

다(Table 4, p<0.0001). 두 형광특성 모두 용존 유기물을 반영함에도 불구하고 R-TOC/TOC에서 오히려 더 높은 상관관계를 보였다. 이것은 시료 내 입자성 및 용존성 유기물의 난분해성 물질 분포에 서로 큰 차이가 없기 때문으로 사료된다. 실지로 본 연구결과에서 농공단지 처리장의 방류수 시료를 제외하고 용존성 시료와 입자성 시료 내 난분해성 물질 분포에서 큰 차이가 관찰되지 않았다(Table 1).

3.5. 휴믹지표를 이용한 하폐수 내 난분해성 유기물 질 분포 예측

유기물의 휴믹지표는 그 값이 높을수록 휴믹화가 많이 진행된 것으로 해석할 수 있다. 휴믹화 정도가 높을수록 유기물 내 생분해성 성분은 감소하고 전체적으로 그 분자량이 증가한다(Kalbitz et al., 2003). 비록 현재까지 유기물 휴믹지표와 난분해성 물질 분포와의 상관관계를 규명한 연구는 없지만 이전 문헌에서 보고된 휴믹지표에 따른 일반적인 유기물 성장 변화 경향에 따르면 휴믹지표와 난분해성 물질 분포와는 관련이 깊을 것으로 예상된다. 예를 들어 Hur and Kim(2009)은 퇴적물 내 휴믹물질의 휴믹지표가 높을수록 휴믹물질의 분자량과 소수성이 커진다고 보고한 바 있다(Hur and Kim, 2009).

본 연구에서는 하폐수 시료의 휴믹지표와 R-DOC/DOC, R-TOC/TOC의 상관관계를 구하였다. 예상과 일치하게 휴믹지표와 난분해성 물질 분포는 서로 양의 상관성을 나타내었다. 조사한 휴믹지표 중 Milori 지표가 가장 높은 상관관계를 보였다(R-DOC/DOC와 R-TOC/TOC에 대해 각각 r=0.741과 0.751; Fig. 5). 이러한 결과는 최근 Fuentes 등(2006)의 결과와도 잘 일치한다. Fuentes 등(2006)은 하수슬러지와 축산폐수를 포함한 다양한 기원에서 얻은 유기물 시료를 대상으로 그 휴믹성분과의 상관성을 분석하여 Milori 지표가 다른 휴믹지표에 비해 유기물 내 휴믹 물질을 더 잘 반영함을 보고하였다. 휴믹물질은 대표적인 유기물 내 난분해성 물질로 알려져 있다. 그러나 실용적인 측면을 고려했을 때 비록 Zsolnay 휴믹지표가 Milori보다 낮은 상관성을 가지더라도 Milori 휴믹지표가 보여 준 상관성과 크게 차이 나지않고 Milori 지표와는 달리 별도의 유기탄소 농도 측정이 불필요하다 점을 고려할 때 하폐수 내 난분해성 물질 분포를 신속하게 모니터링하는 지표로서는 더 유용하게 사용될 수 있다.

Table 5. Correlation coefficients between humidification indices, and refractory organic carbon distributions for the influent and the effluent from 20 wastewater treatment plants (n=40)

	Zsolnay	Milori	Kalbitz
R-DOC / DOC	0.551 (2.3×10 ⁻⁴)*	0.741 (4.5×10 ⁻⁸)	0.265 (0.099)
R-TOC / TOC	0.619 (2.1×10 ⁻⁵)	0.751 (2.4×10 ⁻⁸)	0.242 (0.132)

* Parentheses indicate p values.

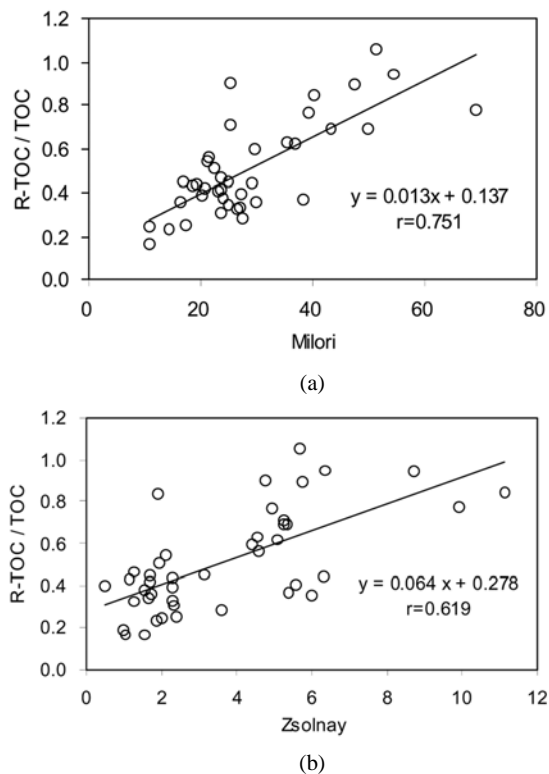


Fig. 5. Relationships between (a) Milori and R-TOC/TOC, and between (b) Zsolnay and R-TOC/TOC for the influent and the effluent in the wastewater treatment plants investigated.

4. 결론

측정된 하폐수 시료에 대해 COD와 TOC 등 기존 유기물질 수질 항목은 R-DOC와 R-TOC 농도에 대해 양의 상관관계를 보였으며 특히 R-TOC에 대해 COD_{Mn} 보다 COD_{Cr} 과 TOC이 더 높은 상관성을 나타냈다. 난분해성 물질 분포는 전체 유기물 농도(COD_{Mn} , COD_{Cr} , TOC) 대비 BOD 혹은 CBOD 농도와 서로 음의 상관관계를 나타냈으며 그 중 CBOD/ COD_{Cr} 가 가장 좋은 상관관계를 보였다. 분광특성과 난분해성 물질 농도와의 상관성 비교에서는 THLF가 가장 높은 상관성을 보였다. SUVA값은 상대적으로 난분해성 물질 분포와 좋은 상관성을 보이지 않았다. Synchronous 형광스펙트럼 특성 중에는 FLF/DOC와 THLF/DOC가, 휴믹지표에서는 Milori 지표가 난분해성 물질 분포와 가장 좋은 상관관계를 나타냈다. 또한 유기물 농도와 무관한 분광특성인 SR 값과 Zsolnay 휴믹지표는 난분해성 물질 분포와 비교적 높은 상관관계를 나타내어 향후 실시간 모니터링에 유용할 것으로 기대된다. 본 연구결과 분광특성을 이용하여 생활하수 및 농공단지 폐수 내 난분해성 물질의 농도 및 분포를 예측하기 위해 다음의 식들을 제안할 수 있었다.

$$R-DOC = 0.926 \times THLF + 1.99 \quad (r=0.641) \quad (1)$$

$$R-TOC/TOC = 11.0 \times FLF/DOC + 18.8 \quad (r=0.779) \quad (2)$$

$$R-TOC/TOC = 0.013 \times Milori + 0.137 \quad (r=0.751) \quad (3)$$

사 사

본 연구는 2008년 한강 수계 환경기초조사사업 「한강수계 난분해성 물질 증감요인 규명 및 관리방안 연구」의 일부로 수행되었습니다.

참고문헌

- 국립환경과학원(2005). 한강수계 오염총량관리 대상물질 연구사업. 한강수계관리.
- 김재구, 신명선, 장창원, 정성민, 김범철(2007). 한강수계 주요하천과 호수내 TOC와 DOC분포 및 BOD와 COD의 산화율 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(1), pp. 72-80.
- 박민혜, 이보미, 이태환, 허진(2009). 하수처리장 내 유입수와 방류수 유기물 특성 비교. *수질보전 한국물환경학회지*, 게재 예정.
- 장세주, 이성호, 박해식, 박철길(2007). 하수처리장 유출수의 NOD를 고려한 BOD 측정에 관한 연구. *수질보전 한국물환경학회지*, **23**(2), pp. 188-192.
- 정철우, 손희중, 신현준, 손인식(2007). 단신 : 막오염에 미치는 유기물 분자량 분포특성 및 화학적 구조특성. *한국화학공학회 화학공학*, pp. 669-676.
- 최승봉, 김범철, 최규열, 정의호(1994). 시료종류에 따른 BDD 탈산소계수(k)와 온도보정 계수(θ)에 관한 연구. *한국물환경학회 학술발표회 요지집*, pp. 114-121.
- 허진, 신재기, 박성원(2006). 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석. *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948.
- Baker, A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, **35**, pp. 948-953.
- Baker, A. and Spencer, R. G. M. (2004). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Science of the Total Environment*, **333**, pp. 217-231.
- Barker, D. J. and Stuckey, D. C. (1999). A Review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research*, **33**, pp. 3063-3082.
- Chen, W., Westeerhoff, P., Leenheer, J. A., and Booksh, K. (2003). Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, pp. 5701-5710.
- Chen, Z., Hu, C., Conmy, R. N., Muller-Karger, F., and Swarzenski, P. (2007). Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*, **104**, pp. 98-109.
- Chin, Y. P., Aiken, G. R., and Danielsen, K. M. (1997). Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science & Technology*, **31**(6), pp. 1630-1635.
- Fuentes, M., Conzalez-Gaitano, G., and Garcia-Mina, J. M. (2006). The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. *Organic Geochemistry*, **37**, pp. 1949-1959.
- Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., and Minor, E. C. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indi-

- cators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *American Society of Limnology and Oceanography*, **53**(3), pp. 955-969.
- Hudson, N. J., Baker, A., and Reynolds, D. (2007). Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters-a review. *Rivers Research*, **23**(6), pp. 31-49.
- Hur, J. and Kong, D. S. (2008). Use of synchronous fluorescence spectra to estimate biochemical oxygen demand (BOD) of urban rivers affected by treated sewage. *Environmental Technology*, **29**(4), pp. 435-444.
- Hur, J. and Kim, G. (2009). Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors. *Chemosphere*, **75**, pp. 483-490.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y. H., and Choi, K. S. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, **36**, pp. 859-870.
- Jarusutthirak, C. and Amy, G. (2006). Role of Soluble Microbial Products (SMP) in Membrane Fouling and Flux Decline. *Environmental Science & Technology*, **40**, pp. 969-974.
- Kalbitz, K., Geyer, S., and Geyer, W. (2000). A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. *Chemosphere*, **40**, pp. 1305-1312.
- Kalbitz, K., Schmerwitz, J., Schwesig, D., and Matzner, E. (2003). Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. *Geoderma*, **113**, pp. 273-291.
- Kim, B., Choi, K., Kim, C., Lee, U., and Kim, Y. (2000). Effects of the summer monsoon on the distribution and loading of organic carbon in a deep reservoir, Lake Soyang, Korea. *Water Research*, **34**(14), pp. 3495-3504.
- Lee, S. and Ahn, K. H. (2004). Monitoring of COD as an organic indicator in Wastewater and treated effluent by fluorescence excitation-emission (FEEM) matrix characterization. *Water Science and Technology*, **50**(8), pp. 57-63.
- Milori, D., Martin-Neto, L., Bayer, C., Mielniczuk, J., and Vagnato, V. (2002). Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, **167**(11), pp. 739-749.
- Senesi, N., Miano, T., Provenzano, M. R., and Brunetti, G. (1991). Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. *Soil Science*, **152**, pp. 259-271.
- Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., and Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluent. *Water Research*, **22**, pp. 3521-3531.
- Twardowski, M. S., Boss, E., Sullivan, J. M., Percy, L., and Donaghay, P. L. (2004). Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, **89**, pp. 69-88.
- Westerhoff, P., Chen, W., and Esparza, M. (2001). Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. *Environmental Quality*, **30**(6), pp. 2037-2046.
- Yamashita, Y. and Tanoue, E. (2003). Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Marine Chemistry*, **82**, pp. 255-271.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., and Saccomandi, F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. *Chemosphere*, **38**(1), pp. 45-50.