

# 하·폐수 처리시설 내 유입수 특성이 유기물 처리효율에 미치는 영향

이태환 · 박민혜 · 이보미 · 허진<sup>†</sup> · 양희정<sup>\*</sup>

세종대학교 지구환경과학과  
<sup>\*</sup>국립환경과학원 한강물환경연구소

## Effects of the Characteristics of Influent Wastewater on Removal Efficiencies for Organic Matters in Wastewater Treatment Plants

Tae-Hwan Lee · Min-Hye Park · Bomi Lee · Jin Hur<sup>†</sup> · Heejeoung Yang<sup>\*</sup>

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University  
<sup>\*</sup>Han-River Environment Research Center

(Received 13 March 2009, Revised 3 August 2009, Accepted 12 August 2009)

### Abstract

Characteristics of organic matters (OM) in wastewater and the removal efficiencies were investigated using the influent and the effluent samples collected from 21 wastewater treatment plants. The OM characteristics investigated included biodegradability, humic content, specific UV absorbance (SUVA), the distribution percentage of refractory OM (R-OM), and synchronous fluorescence spectra. The types of wastewater (sewage, livestock waste/night soils, industrial waste) were easily distinguished by comparing the synchronous fluorescence spectra of the influent wastewater. The prominent peak of protein-like fluorescence (PLF) was observed for livestock waste/night soils whereas sewage exhibited a unique fluorescence peak at a wavelength of 370 nm. Irrespective of the wastewater types, the distribution percentage of R-OM increased from the influent to the effluent. Livestock waste/night soils showed the highest removal efficiency among all the three types of wastewater. There was no statistical difference of the removal efficiency between a traditional activated sludge and biological advanced treatment processes. Removal efficiency based on dissolved organic carbon DOC presented good correlations with the distribution percentage of R-OM and fulvic-like fluorescence (FLF) of the influent. The prediction for DOC removal efficiency was improved by using multiple regression analyses based on some selected OM characteristics and mixed liquid suspended solid (MLSS).

**keywords** : Fluorescence, Multiple regression analysis, Specific UV absorbance, Treatment efficiency, Wastewater organic matter

## 1. 서론

수계 내 유기물에 대한 대표적인 점오염원은 하폐수 처리장 방류수이다. 현재 수계 내 유기물 관리 및 부하량에 대한 평가는 주로 화학적 산소요구량(COD) 농도에 의해 결정되고 있다. 그러나 COD 농도가 수계 내 유기물 관리 기준이 되는 경우 처리장 내 유기물 제거효율을 관리 평가 하거나 처리장 방류수 수질을 수계와 연계할 필요가 있을 때 많은 한계를 보일 수 있다. 우선 COD 산화율은 수계 및 하폐수 내 유기물 성상에 따라 크게 달라질 수 있으며 그 성상 또한 매우 복잡한 것으로 알려져 있다. 예를 들어 Dignac 등(2000)은 하폐수 내 유기물의 50% 이상이 분석 불가능한 복잡한 형태의 유기물질로 구성되어 있다고 보고한 바 있다. 생물학적 공정 내에서 생분해성 유기물은 제

거되지만 난분해성 물질은 방류수에 그대로 잔류하는 경향을 보인다(Imai et al., 2002). 최근 물 부족 문제를 극복하기 위한 방안으로 제기되고 있는 하수 재이용에 대한 수요 증가 및 의무화 강화 추세로 인해 기존 COD 농도 분석만으로는 유기물 관리에 한계를 가질 수밖에 없으며 하수 유기물에 대한 보다 심도 있는 분석이 필요한 실정이다(Shon et al., 2006).

하수 내 유기물에 대한 농도 분석방법으로는 전통적으로 BOD나 COD 농도를 사용해 왔다. 그러나 이러한 전통적인 유기물 항목만으로는 공정 내에서 변화하는 유기물의 복잡한 성상에 대한 정보를 얻기 어렵다. 가장 기본적인 유기물 성상에 대한 정보로는 유기물 내 방향족 탄소성분을 대표하는 고유흡광도(specific UV absorbance)가 있다. 그러나 최근 유기물 내 아미노산/단백질, 휴믹물질 등 다양한 정보를 쉽게 얻을 수 있는 형광분석법이 관심을 모으고 있다. 현재까지 유기물 형광분석에 대한 많은 연구가 이루어져 왔지만 수계 시료에 대한 연구가 대부분이었으며 하수 유

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
jinhur@sejong.ac.kr

기물에 적용한 사례는 드물다(Baker, 2001; Hur et al., 2008; Janhom et al., 2009). 유기물 형광측정은 소량의 시료만 사용하며 간단하고 신속한 측정이 가능하기 때문에 실시간으로 하수 내 유기물 성상에 대한 정보를 구하고자 할 때 매우 유용하게 사용할 수 있다.

한편 현재까지 생물학적 처리 공정에 기반을 둔 처리장 내 유기물에 대한 처리공정은 유입수의 COD 농도 감소에 중점을 두어 왔으며 그 처리효율은 주로 부유 미생물 농도 (MLSS), 슬러지 체류 시간(SRT) 등 다양한 공정변수와 깊은 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 공정변수 외에 생물학적 제거효율과 관련한 유입수 내 유기물 특성으로는 생분해도, 유기물 입자 크기 등이 있을 수 있다(Dignac et al., 2000).

비록 공정변수에 의한 유기물 처리효율 변화가 가장 클 것으로 판단되지만 최근 유입수 유기물 성상이 전체 유기물 처리효율에 영향을 준다는 보고가 있었다(Munz et al., 2009). 특히 합류식 하수관거를 통해 유입되는 하폐수의 경우 강우기에 따른 빗물의 유입으로 유입수 내 유기물 성상은 계절적 변화를 보일 수 있으며 생활패턴에 따른 하수 성상의 시간적 변화도 예상할 수 있다. 이러한 유기물 성상의 변화는 전체 유기물 처리효율에도 영향을 줄 것으로 판단된다. 그러나 현재까지 유입수 유기물 성상과 전체 제거효율과의 관련성을 체계적으로 조사한 연구는 많지 않았다. 특히 현장 활용 가능한 유기물 형광분석 결과를 토대로 전체 유기물 제거효율과의 연관성을 논한 연구는 현재까지 전무하다. 본 연구에서는 (1) BOD와 COD 농도 등 전통적인 유기물 농도 기준 처리효율 외에 보다 합리적인 유기물 정량화 방법인 총 유기탄소(TOC) 농도를 기준으로 유입수 유형별로 그 처리효율을 비교하고, (2) 형광특성을 포함한 유입수 유기물 특성이 처리장 처리효율에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 연구지점 및 시료 채취

본 연구에서 조사한 처리장은 총 21개소이다. 시료채취는 시설의 유입수와 방류수를 대상으로 하였으며 2008년 6월과 10월 중 3일간 선행강우가 없는 시점에 실시하였다. 그 중 유입수 대상이 생활하수인 하수처리장은 16개소, 축산폐수 및 분뇨처리장은 2개소, 그리고 농공단지 폐수 처리장은 3개소였다. 축산폐수/분뇨처리장은 모두 액상부식법을 사용하고 있으며 농공단지의 경우 2개소는 활성슬러지법을 나머지 1개소는 가압부상법을 채택하고 있다. 하수처리장 중 3개소는 전통적인 처리방법인 활성슬러지법을 나머지는 질소/인을 추가로 제거하는 생물학적 고도처리법을 사용하고 있다. 조사에 포함된 처리장의 생물학적 고도처리법의 종류에는 B3, DNR 등 다양한 공법이 포함될 수 있도록 처리장을 선정하였다(Table 1).

### 2.2. 유기물 농도 분석

탄소성 BOD(Carbonaceous BOD, CBOD) 측정은 일반 BOD 분석과 동일한 배양 플라스크에 질산화균 억제제인 TCMP(2-chloro-6-(trichloro-methyl) pyridine)를 최종 농도 10 mg/L가 되도록 첨가하고 5일간 암실배양 후 DO 농도를 측정하여 구하였다(Standard method, APHA, 2005). COD<sub>Cr</sub>은 HACH DRB200 장비를 사용하여 측정하였으며 COD<sub>Mn</sub>은 수질공정시험법의 과망간산칼륨법을 이용하여 측정하였다.

용존성 유기탄소(DOC) 농도는 시료를 미리 450도에 태워놓은 GF/F 필터(Whatman Westchester, PA)에 여과시킨 다음 총 유기탄소 분석기(Shimadzu V-series, TOC-CHP)를 사용하여 측정하였다. 이 때 유기탄소 분석은 non-purgeable organic carbon (NPOC) 방법을 사용하였고 한 시료에

**Table 1.** List of the types of the influent, the treatment type, and the description of the process investigated

Influent	Sample number	Process type	Sample number	Process name	Sample number
Sewage	16	Conventional treatment	3	Activated sludge	1
				Extended aeration process	2
	Biological advanced treatment	13		B3 <sup>a)</sup>	2
				DNR <sup>b)</sup>	2
				BNR <sup>c)</sup>	2
				Denipho	2
				PID <sup>d)</sup>	1
				SBR <sup>e)</sup>	1
				HBR <sup>f)</sup>	1
				NPR <sup>g)</sup>	1
SBF <sup>h)</sup>	1				
Livestock waste /Night soils	2	Advanced treatment	2	Yaek sang corrosion	2
Industrial waste	3	Conventional treatment	2	Activated sludge	2
		Biological advanced treatment	1	Dissolved air flotation	1
				Total	21

<sup>a)</sup>B3 : Bio-Best-Bacillus sp., <sup>b)</sup>DNR : Daewoo Nutrient Removal, <sup>c)</sup>BNR : Biological Nutrients Removal, <sup>d)</sup>PID : Phased Isolation Ditch, <sup>e)</sup>SBR : Sequencing Batch Reactors, <sup>f)</sup>HBR : Hanmee Bio-Reactor, <sup>g)</sup>NPR : Nitrogen & Phosphorus Removal, <sup>h)</sup>SBF : Super clean Bio Filter

대해 3번 측정을 실시하여 평균 오차를 구해본 결과 측정된 모든 시료에 대해 오차는 5% 이내였다.

입자성 유기탄소(particulate organic carbon, POC) 농도는 DOC실험에서 입자성 물질들이 걸러진 GF/F 필터를 데시케이터에 넣어 무기탄소를 충분히 제거 후 tin foil에 여과지를 싸서 CHN 원소분석기(Flash EA1112)를 사용하여 측정하였다. POC의 경우 대표 시료에 대해 3번 측정된 결과 상대 평균오차가 5% 이내로 나왔다. 시료 내 총 유기탄소(total organic carbon, TOC) 농도는 DOC와 POC를 합한 농도로 하였다. 난분해성 용존 유기탄소(Refractory-Dissolved Organic Carbon, R-DOC)농도는 시료를 멸균된 플라스크에 넣고 파라필름으로 막은 후 28일간 인큐베이터 안에서 20°C와 암실조건을 유지하며 하루 한번 플라스크를 공기중에서 흔들어 주어 생분해를 유도하였다. 그 후 남은 용존 유기탄소 농도로 정의하였고 난분해성 총 유기탄소(Refractory-Total Organic Carbon, R-TOC)농도는 같은 방법으로 배양한 시료를 총 유기탄소를 분석하는 방법을 이용하여 정량하였다.

### 2.3. 유기물 분광 특성

고유흡광도(SUVA)값은 시료를 GF/F 필터로 여과한 후 흡광광도계(Evolution 60, Thermo Scientific)를 사용하여 파장 254 nm에서 측정된 흡광도 값을 DOC값으로 나누어 구하였다. 일반적으로 높은 SUVA 값은 유기물 내 방향족 탄소성분이 많다는 것을 의미하며 대체적으로 유기물질의 소수성과 분자량은 SUVA 값과 비례한다고 알려져 있다(Chin et al., 1997).

시료의 형광측정에는 형광분광계(luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS50B)를 사용하였다. 측정 시 형광분광계의 여기파장과 방출파장 형광세기를 조절하는 슬릿(slot)을 각각 10 nm로 고정하여 사용하였다. 형광세기는 습도 등의 외부조건에 따라 측정시간 별로 변동이 있을 수 있으므로 이러한 조건에 따른 영향을 배제하기 위하여 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). 또한 시료 내 유기물질 고유형광을 얻기 위해 별도로 3차 증류수 형광측정을 실시하여 실지 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다. 기본적인 Synchronous 형광 스펙트럼을 구하기 위해 방출파장과 여기파장 차이( $\Delta\lambda$ )를 30 nm으로 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 실험

에서는 시료의 254 nm에서의 흡광도가 0.1을 초과할 경우 그 이하가 되도록 시료를 희석하여 사용함으로써 농도에 의한 형광특성 영향을 최소화하였다(Baker, 2001). 한 시료에 대해 반복 측정한 결과 형광세기는 1% 미만의 측정오차를 보여 주었다. 분광 측정 전에 모든 시료를 450°C에 미리 태운 GF/F 필터(Whatman, West Chester, PA)에 여과시켜 입자성 자연유기물질을 제거하고 1N HCl 용액으로 pH를 약 3.0으로 조절하였다. pH를 조절하는 이유는 pH가 높을 때 수중에 존재할 수 있는 금속이온이 용존 자연유기물질의 산성 작용기에 결합하여 고유 형광스펙트럼을 간섭할 수 있기 때문이다(Westerhoff et al., 2001).

본 연구에서의 유기물 시료 내 휴믹물질 분리는 국제휴믹학회(IHSS) 및 Imai 등(2002)의 방법을 따랐다. 모든 시료는 XAD 레진 분리에 앞서 6N HCl을 이용하여 pH를 2.0 이하로 조절한 후 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시설별 유입수 및 방류수 내 유기물 특성 비교

각 하폐수 처리장의 유입수와 방류수를 시설별로 분류하여 유기물의 특성을 비교하였다(Table 2). 하수처리장 유입수의 경우 SUVA 값은 0.4~2.3의 범위를, 축산폐수/분뇨 처리장과 농공단지 처리장은 각각 0.7~1.1과 0.3~1.3의 범위를 나타냈다. 평균 SUVA 값을 살펴보면 유입수와 방류수 모두 하수처리장이 다른 처리장에 비해 약간 높은 값을 나타내었으며 축산/분뇨와 공단 폐수의 SUVA 값의 차이는 관찰되지 않았다. 시설 유형과 관계없이 방류수의 SUVA 값은 유입수에 비해 높아져 방류수에서 방향족 탄소구조 분포가 많아지는 것으로 해석할 수 있으며 이것은 이전 연구 결과와 잘 일치한다(Musikavong and Wattanachira, 2007).

하수 내 생분해도 지표인 CBOD/COD<sub>Cr</sub>와 난분해성 물질 분포(R-DOC/DOC, R-TOC/TOC)에 대한 분산 분석을 실시한 결과 세 시설유형에서 ANOVA p 값이 0.06 이상으로 통계적으로 유의한 시설별 차이는 관찰되지 않았다. 세 시설에 대해 CBOD/COD<sub>Cr</sub>은 유입수에 비해 방류수에서 더 낮은 값을 보였으며 그 감소폭은 유입수 내 생분해성 물질이 가장 많을 것으로 예상되는 축산폐수/분뇨 처리장에서 가장 크게 나타났다. 반대로 난분해성 물질 분포는 유입수에 비해 방류수에서 더 크게 나타났다. CBOD/COD<sub>Cr</sub>와 난분해성 물질 분포 결과 모두 생물학적 공정 내에서 예상되는 유기물 성장 추이대로 나타났다.

유입수 휴믹물질 분포에서 하수는 6.6~37.5%의 분포를, 공단폐수는 19.7~24.8%의 분포를 보여주었다. 축산폐수/분뇨의 경우 예상 외로 84%의 높은 휴믹물질 분포를 나타내었다. 이 결과는 앞에서 낮은 난분해성 물질 분포를 보인 것과 비교해 그 경향이 일치하지 않는데 유기물 내 상당량의 아미노산/단백질 및 탄수화물이 휴믹물질과 결합한 형태로 존재할 수 있다는 Volk 등(1997)의 보고에 주목할 필요가 있다. 실지로 하수 내에는 많은 생분해성 탄수화물이 존재하며 그 중 상당 부분이 휴믹물질과 결합한 형태로서

**Table 2.** The characteristics of SUVA, refractory organic matter distribution, synchronous fluorescence spectra from Influent

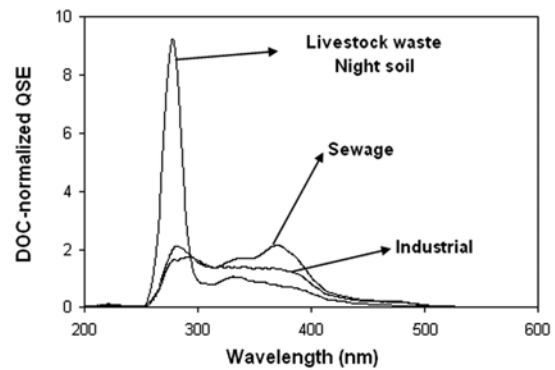
Organic matter characteristic	Sewage (n=16)		Livestock/Night soils (n=2)		Industrial waste (n=3)	
	Influent	Effluent	Influent	Effluent	Influent	Effluent
SUVA (L/mgC)	0.4~2.3 (1.2±0.6) <sup>a)</sup>	1.3~5.7 (2.1±1.0)	0.7~1.1 (0.9±0.3)	0.8~2.2 (1.5±1.0)	0.3~1.3 (0.7±0.5)	1.1~2.1 (1.5±0.6)
CBOD/COD <sub>Cr</sub> (%)	33.1~78.5 (56.6±12.1)	1.4~38.8 (13.8±10.4)	44.1~46.7 (45.4±1.9)	0.0~1.3 (0.7±0.9)	28.2~60.1 (44.3±16.0)	10.2~16.7 (12.6±3.6)
R-DOC/DOC (%)	17.8~66.5 (40.3±16.0)	26.9~103.9 (66.1±27.9)	13.2~18.3 (15.8±3.5)	93.9~94.0 (93.9±0.1)	23.9~46.2 (31.7±12.6)	83.7~87.8 (85.5±2.1)
R-TOC/TOC (%)	16.8~54.2 (36.4±10.0)	35.8~105.6 (66.4±22.3)	16.8~19.2 (18.0±1.7)	94.1~94.7 (94.4±0.5)	24.6~43.1 (32.8±9.4)	62.1~76.6 (69.3±7.3)
humic content (%)	6.6~37.5 (17.2±8.8)	6.4~41.0 (26.3±11.3)	83.9	15.9	19.7~24.8 (21.5±2.9)	18.2~30.5 (25.3±6.4)
PLF/DOC (QSE-L/mgC)	1.00~4.97 (1.96±0.89)	0.43~51.75 (5.61±12.71)	6.18~11.92 (9.05±4.07)	0.32~0.61 (0.47±0.20)	1.01~2.41 (1.66±0.70)	1.35~2.17 (1.65±0.45)
FLF/DOC (QSE-L/mgC)	0.75~2.46 (1.65±0.44)	2.38~6.47 (4.20±1.18)	0.70~1.33 (1.02±0.44)	2.09~7.78 (4.93±4.02)	0.97~1.62 (1.39±0.36)	3.37~5.31 (4.26±0.98)
THLF/DOC (QSE-L/mgC)	0.08~0.33 (0.22±0.06)	0.25~0.89 (0.50±0.18)	0.08~0.13 (0.10±0.03)	0.07~0.62 (0.35±0.39)	0.14~0.24 (0.20±0.06)	0.50~0.65 (0.55±0.09)

<sup>a)</sup>Mean±standard deviation

방향족 탄소구조를 가지고 있다고 알려져 있다(Chefetz et al., 2006). 그러나 축산폐수/분뇨 레진 분리 시 고농도의 시료가 사용되었기 때문에 고농도의 유기물이 레진분리 결과에 영향을 미칠 수 있는지 희석된 축산/분뇨 시료를 사용하여 이를 다시 검증해 볼 필요가 있다. 축산폐수/분뇨 방류수의 휴믹물질 분포는 31%로서 유입수에 비해 크게 감소하였다. 이것은 축산/분뇨 폐수 내 휴믹물질과 결합한 형태의 탄수화물 및 단백질이 생물학적 공정 내에서 상당수 제거될 수 있음을 시사한다.

**3.2. 유입수 내 시설별 유기물 형광스펙트럼 비교**

허진 등(2006)은 수계 시료의 synchronous 형광스펙트럼 중 여기파장 300 nm 이하에서 형광 피크를 단백질계 형광 특성(protein-like fluorescence, PLF), 파장 350 nm 부근에서의 피크를 펄빅산계 형광특성(fulvic-like fluorescence, FLF), 파장 370 nm 부근에서의 피크를 휴믹산계 형광특성(humic-like fluorescence, HLF), 그리고 파장 450 nm에서의 형광피크를 육질성 휴믹산계(terrestrial humic-like fluorescence, THLF) 형광특성으로 정의하여 유기물 성상을 파악한 바 있다. Synchronous 형광스펙트럼 중 PLF는 tryptophan과 tyrosine과 같은 방향족 아미노산 및 단백질성분의 생분해성 유기물 성분과 관련이 있다고 알려져 있다(Baker, 2001; Hur et al., 2008). 또한 단과장에서의 형광특성은 저분자 탄소구조와 관련이 있고 장과장으로 갈수록 고리형태의 단단한 고분자 탄소구조와 관련이 있다(Chen et al., 2003). 본 연구에서도 같은 형광특성으로 시설별 유입수를 구분하기 위하여 각 시설 유형별 유입수의 평균 synchronous 스펙트럼을 비교하였다(Fig. 1). 그 결과 모든 유입수에서 파장 300 nm 이하 PLF에 해당하는 피크가 공통적으로 관찰되었으며 축산폐수/분뇨의 피크는 다른 유입수에 비해 월등히 크게 나타났다. 생활하수의 경우 370 nm 파장



**Fig. 1.** Synchronous fluorescence spectra of the influent from the three types of treatment plants.

에서의 HLF 피크가 유일하게 관찰되었다. Janhom 등(2009)은 세 지점의 하수처리장 시료를 대상으로 3차원 형광 분석을 실시한 결과 본 연구결과에서 나타난 형광피크와 동일한 피크가 공정과 상관없이 유입수와 방류수에서 공통적으로 나타남을 관찰하였다. 이 피크는 하수처리장 내 시료의 고유한 형광특성으로 판단된다. 유사한 연구로서 Hur 등(2008)은 하수처리장 방류수의 영향을 받는 하천의 경우 파장 370 nm에 해당하는 피크가 관찰된 반면 방류수의 영향을 받지 않는 상류나 지류에서는 동일한 형광피크가 발견되지 않음을 보고한 바 있다.

**3.3. 시설별 유기물 처리효율 비교**

하수처리장 시설별로 유입수와 방류수의 기존 유기물 지표에 대한 처리효율을 비교하였다(Fig. 2). CBOD농도 기준 처리효율은 시설에 관계없이 91%이상의 높은 처리효율을 보였다. COD<sub>Mn</sub> 농도 기준 처리효율은 하수와 공단폐수의 경우, 각각 82%와 72%의 평균 처리효율을 보인 반면, 축산/분뇨는 99.1~99.4%의 높은 처리 효율을 보였다. COD<sub>Cr</sub>

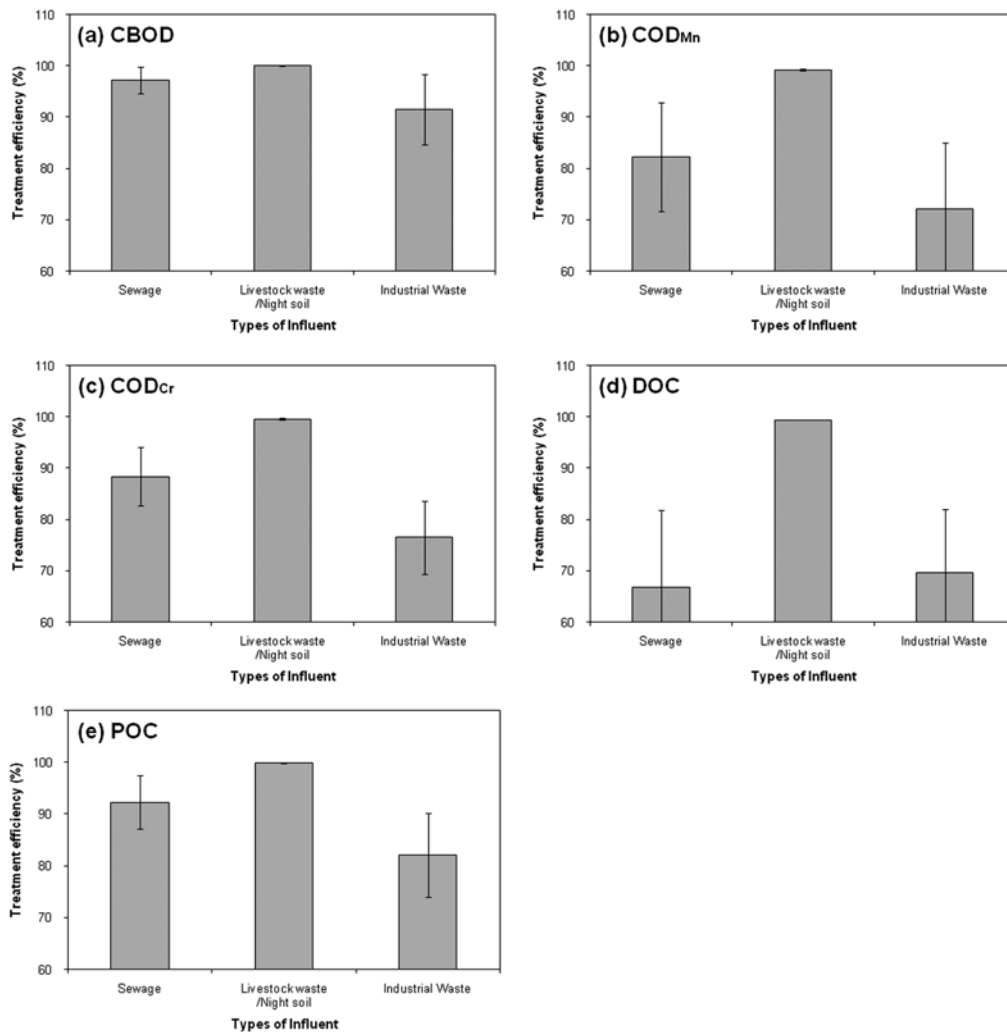


Fig. 2. Comparison of the treatment efficiencies (%) for the three types of the wastewater plants investigated based on the concentrations of (a) CBOD, (b) COD<sub>Mn</sub>, (c) COD<sub>Cr</sub>, (d) DOC, and (e) POC.

농도 기준 처리효율은 하수와 축산/분뇨의 경우 각각 70~95%와 99.5~99.7%의 범위를, 공단폐수는 72~85%의 처리효율을 보였다. CBOD에 비해서 COD<sub>Mn</sub>이나 COD<sub>Cr</sub>의 처리효율이 낮았으며 축산/분뇨의 처리효율이 다른 시설의 처리효율에 비해서 아주 높은 것으로 나타났다. 이는 축산/분뇨가 생활하수나 공단폐수보다 유입수 농도와 생분해성 유기물 분포 면에서 상대적으로 높기 때문으로 해석할 수 있다.

각 시설별 유기탄소 농도 기준 처리효율은 하수와 농공단지 처리장의 DOC 기준 처리 효율이 각각 25~87% ( $67 \pm 15\%$ )와 57~82% ( $70 \pm 13\%$ )로서 유사한 값을 보인 반면 축산폐수/분뇨 처리장은 99.3~99.4% ( $99 \pm 0.1\%$ )의 높은 처리효율을 보였다. 이것은 축산폐수/분뇨의 유입수 내의 난분해성 물질 분포가 낮았던 이전 결과와도 잘 일치한다. 모든 시설유형에서 입자성 유기탄소(POC) 기준 처리효율은 DOC보다 높게 나타났는데 이것은 처리공정 내에서 입자성 유기물이 용존성에 비해 더 많이 제거됨을 의미한다. 본 연구결과는 다양한 하수 시료를 대상으로 한 Servais 등 (1999)의 결과와 잘 일치한다. 유의수준 5% 수준에서 p값이 0.05 이하일 때 두 비교군의 평균값이 통계적으로 유의

한 차이가 있는 것으로 판단할 때 하수처리장과 축산/분뇨 처리장의 DOC 기준 처리효율은 통계적으로 유의한 차이( $p < 0.001$ )를 보였으나 하수와 농공단지 처리장과는 유의한 차이가 관찰되지 않았다( $p = 0.754$ ).

### 3.4. 공정별 처리효율 비교

처리공정 유형이 유기탄소 농도 기준 처리효율에 영향을 미치는지 조사하기 위해 유입수 유형이 동일한 16개 하수 처리장에 대해 전통적인 활성슬러지 처리방식과 생물학적 고도처리 방식의 두 가지로 구분하여 그 처리효율 차이를 비교하였다(Table 3). 그 결과 DOC와 POC 기준 모두 평균 처리효율에서 두 가지 공정별 차이를 발견할 수 없었다 ( $p > 0.3$ ). 이것은 고도처리를 위해 추가되는 무산소조 및 혐기조의 조건이 유기물을 처리하는데 영향을 미치지 못함을 의미한다. 활성슬러지와 생물학적 고도처리를 거친 방류수 내 유기물 성장 역시 서로 통계적으로 유의한 차이가 없었다. 다시 말해 두 가지 공정 유형에서 배출되는 방류수 내 난분해성 물질 분포, SUVA 값, 형광 특성은 서로 유사한 값을 보였다( $p > 0.5$ ). 따라서 본 연구에서 사용된

**Table 3.** Mean, standard deviation of treatment efficiency for conventional activated sludge versus advanced methods (n=16)

	Results		p-value
	Traditional	Advanced	
DOC	(70.5±11.1)	(66.0±16.0)	0.590
POC	(88.7±5.7)	(93.1±4.9)	0.300

제한된 처리장을 대상으로 비교할 때 생물학적 처리공정 내의 질소 및 인 추가 처리를 위한 생물학적 공정은 유기물 제거 효율에 영향이 없는 것으로 판단된다.

**3.5. 하수 유기물 특성이 처리효율에 미치는 영향**

유입수 유기물 특성이 처리효율에 미치는 영향을 보다 더 체계적으로 조사하기 위해 유입수 유기물의 다양한 특성과 처리효율 간의 상관관계를 구하였다(Table 4, Fig. 3). 그 결과 유기물의 SUVA, 휴믹관련 형광특성 및 난분해성 물질 분포가 DOC 기준 처리효율과 좋은 상관성을 보였다( $p < 0.001$ ). 생분해도 지표인 CBOD/COD<sub>Cr</sub> 비율과 휴믹물질 분포와는 DOC와 TOC 기준 모두 처리효율에 대해 유의한 상관성을 보이지 않았다. 이 결과는 예상과는 달리

유입수 특성 중 CBOD/COD<sub>Cr</sub>가 처리장의 처리효율을 평가하는 기준으로서 적절하지 못함을 시사한다. 가장 높은 상관관계는 난분해성 물질 분포와 DOC 기준 처리효율 사이에서 나타났다( $r = -0.869$ ). 따라서 난분해성 물질 분포가 높은 유입수일수록 공정 내에서 용존성 유기물의 제거가 어려운 것으로 해석할 수 있다.

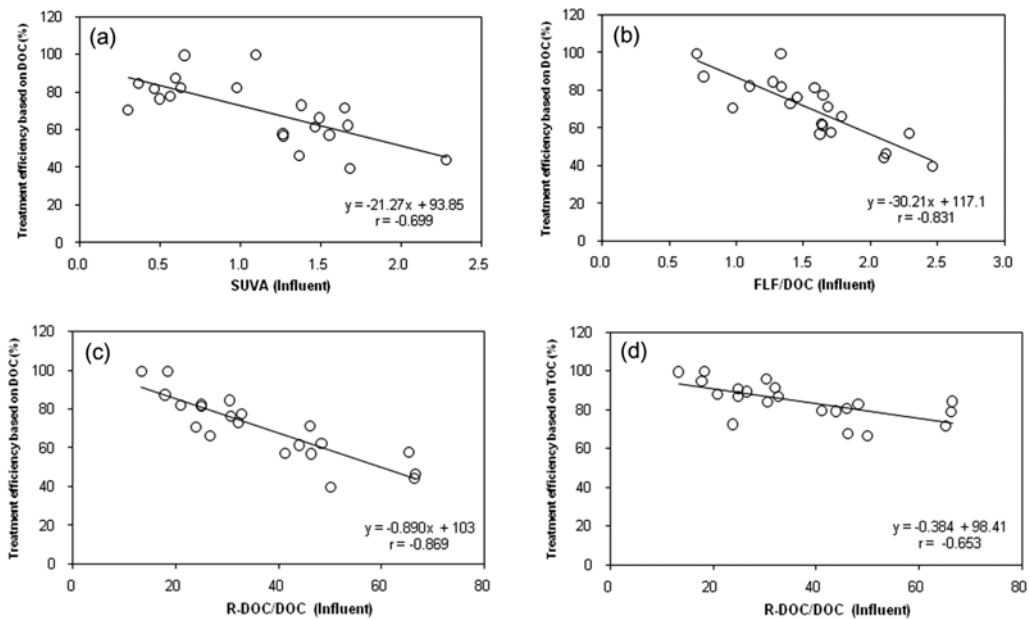
**3.6. 처리효율과 공정변수(MLSS)와의 상관관계**

하수 내 미생물에 의한 유기물 생성 및 제거는 두 가지 공정변수인 미생물 농도(mixed liquid suspended solids, MLSS)와 그 체류시간(Sludge retention time, SRT)과 관련이 깊다고 알려져 있다(Barker and Stuckey, 1999; Jaru-sutthirak and Amy, 2007). 예를 들어, 이찬형과 문경숙(2005)은 하수처리장의 운전조건들을 통계분석한 결과 MLSS와 BOD 및 COD 처리효율간의 유의한 상관관계를 보여 주었다. 또한, SBR 공정 내의 MLSS가 3,000 mg/L 농도 이상에서 COD 농도가 적절하게 처리될 수 있다는 연구결과가 보고된 바 있다(추태호 등, 2006). SRT 값이 공정 내 부유 미생물에 의한 난분해성 물질 생성에 기여할 수 있음은 bench-scale 규모의 실험에서는 잘 규명되고 있다. 하지만

**Table 4.** Correlation coefficients between the treatment efficiencies and organic matter characteristic of the influent from waster treatment plants

n=21	SUVA	Humic content <sup>a</sup>	CBOD /COD <sub>Cr</sub>	PLF /DOC	FLF /DOC	THLF /DOC	R-DOC /DOC
DOC	-0.699 ( $<0.001$ )	0.32 (0.244)	-0.018 (0.937)	0.349 (0.121)	-0.831 ( $<0.001$ )	-0.714 ( $<0.001$ )	-0.869 ( $<0.001$ )
TOC	-0.398 (0.074)	0.228 (0.414)	-0.073 (0.752)	0.317 (0.161)	-0.581 (0.006)	-0.546 (0.011)	-0.653 (0.001)

<sup>a</sup>n=15



**Fig. 3.** Correlations (a) between DOC-based treatment efficiencies and SUVA values of the influent, (b) between DOC-based treatment efficiencies and FLF/DOC ratios, (c) between DOC-based treatment efficiencies and R-DOC/DOC ratios, and (d) TOC-based treatment efficiencies and R-DOC/DOC ratios from waste water treatment plants.

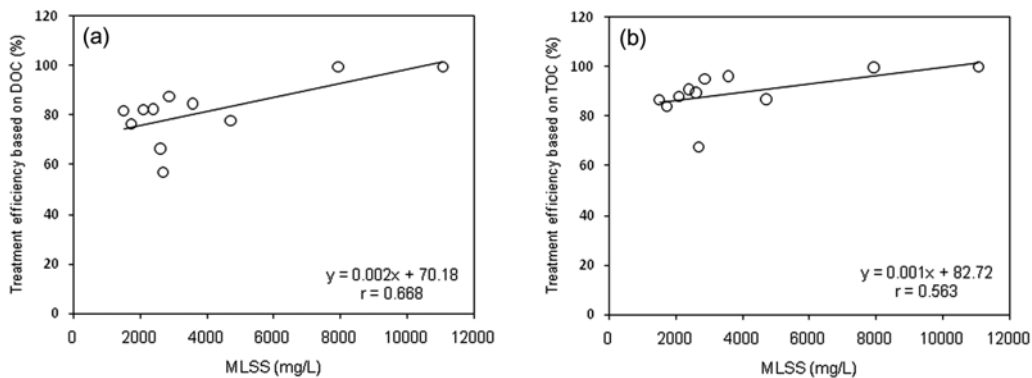


Fig. 4. Correlations (a) between DOC-based treatment efficiencies and MLSS, (b) between TOC-based treatment efficiencies and MLSS from 11 waste water treatment plants investigated.

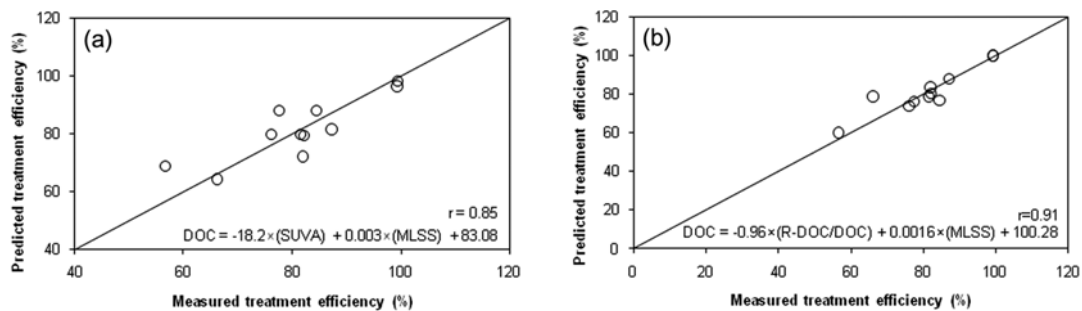


Fig. 5. Correlations between measured treatment efficiencies and predicted treatment efficiencies based on (a) SUVA and MLSS, and (b) R-DOC/DOC ratio and MLSS.

정확한 SRT 값 산정이 어려운 현장 처리장에 직접 평가하고 조사한 사례는 드물다(Barker and Stuckey, 1999). 그것은 SRT 값이 유입수/방류수 유량 뿐 아니라 다양한 공정 변수와 밀접한 관련이 있어 각 처리장 내 공정별 변수에 대한 정확한 측정 없이는 신뢰할 수 있는 값을 구하기 어렵기 때문이다. 이러한 한계점을 인식하고 본 연구에서는 시료 채취 당시 포기조로부터 직접 측정된 MLSS 농도만을 처리효율 예측에 필요한 추가 변수로 사용하였다(n=11). 본 연구에서 MLSS와 처리효율간의 상관계수는 DOC와 TOC 기준으로 각각 0.668(p=0.025)과 0.563(p=0.071)로 나타났다(Fig. 4).

### 3.7. 다중 회귀식을 통한 처리효율 예측

처리효율과 유의한 상관성을 보였던 유입수 유기물 특성과 MLSS 농도 자료(n=11)를 토대로 다중회귀분석을 실시하여 DOC 기준 처리효율에 대한 예측식을 구하였다(Fig. 5). 이를 위해 유입수 SUVA값과 MLSS, R-DOC/DOC 값과 MLSS를 예측변수로 사용하였다.

SUVA와 MLSS를 사용한 다중회귀식의 경우 예측 값과 DOC 기준 처리효율 사이의 상관계수는 0.85 (p = 0.001)로 단독 변수를 사용했을 때의 상관계수 값 범위인 0.6~0.7보다 크게 향상되었다. 또한 R-DOC/DOC값과 MLSS를 이용하여 얻은 DOC 기준 처리효율과 실측 처리효율 사이의 상관계수는 0.91 (p < 0.001)의 아주 높은 예측 결과를 보였다. 추후 연구에서는 입자성 유기물을 대표할 수 있는 유기물

특성까지 포함하여 전체 유기물 처리효율에 대한 예측식을 제시하고자 한다.

## 4. 결론

처리장 유입수의 SUVA, 생분해도 및 난분해성 물질 분포에서 시설별 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 시설 유형(생활하수, 농공단지 폐수, 축산폐수/분뇨)에 따라 유입수의 synchronous 형광스펙트럼은 뚜렷이 구분되었다. 모든 시설 유입수에서 공통적으로 PLF 피크가 관찰되었지만 축산폐수/분뇨에서 다른 처리장에 비해서 더 뚜렷한 피크를 보였다. 생활하수에서는 370 nm 파장에서의 형광 피크가 특징으로 나타났다. 방류수의 SUVA, 난분해성 물질 분포 및 휴믹물질 관련 형광특성은 유입수에 비해 높게 나타났다. 그러나 휴믹물질 분포에서는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 처리장 내 유기물 제거 효율은 축산/분뇨 처리장이 다른 시설에 비해 높았다. DOC 농도 기준 처리효율에서는 COD 등 다른 기존 유기물 지표 농도 기준에 비해 상대적으로 낮았으며 POC 기준 처리 효율이 DOC 기준 처리효율보다 높은 것으로 나타났다. 생물학적 고도 처리공정과 전통적인 활성슬러지 처리방식간의 유기물 제거효율 차이는 없었다. DOC 기준 처리효율은 유입수 유기물의 난분해성 물질 분포, SUVA 및 휴믹관련 형광특성과 좋은 상관성을 보였으며 그 중에서 난분해성 물질분포가 가장 높은 상관관계를 보였다. MLSS와 유입수 특성을 이용한 다중 회귀분석을

통해 DOC기준 처리효율에 대한 예측도를 높일 수 있었다.

## 사 사

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

## 참고문헌

- 이찬형, 문경숙(2005). 고도처리 하수처리장 운전조건의 통계 분석. *한국환경과학회지*, **14**(2), pp. 251-258.
- 추태호, 조용현, 이용두(2006). SRT공법에서 MLSS 농도에 따른 처리특성에 관한 연구. *한국수처리학회지*, **14**(3), pp. 51-58.
- 허진, 신재기, 박성원(2006). 하천 및 호소 수질관리를 위한 자연유기물질 형광특성 분석. *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948.
- APHA, AWWA, WEF (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th.
- Baker, A. (2001). Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science and Technology*, **35**(5), pp. 948-953.
- Barker, D. J. and Stuckey, D. C. (1999). A Review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research*, **33**(14), pp. 3063-3082.
- Chefetz, B., Iiani, T., Schulz, E., and Chorover, J. (2006). Wastewater dissolved organic matter: characteristics and sorptive capabilities. *Water Science and Technology*, **53**(7), pp. 51-57.
- 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 and Technology*, **37**(24), 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**(1-2), pp. 98-109.
- Chin, Y. P., Aiken, G. R., and Danielsen, K. M. (1997). Building of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science and Technology*, **31**(6), pp. 1630-1635.
- Dignac, M. F., Ginestet, P., Rybacki, D., Bruchet, A., Urbain, V., and Scribe, P. (2000). Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter. *Water Research*, **34**(17), pp. 4185-4194.
- Hur, J., Hwang, S. J., and Shin, J. K. (2008). Using synchronous fluorescence technique as a water quality monitoring tool for an urban river. *Water, Air and Soil Pollution*, **191**(1-4), pp. 231-243.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim Y. H., and Choi, K. (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, **36**(4), pp. 859-870.
- Janhom, T., Wattanachira, S., and Pavasant, P. (2009). Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis. *Journal of Environmental Management*, **90**(2), pp. 1184-1190.
- Jarusutthirak, C. and Amy, G. (2007). Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM). *Water Research*, **41**(12), pp. 2787-2793.
- Munz, G., De Angelis, D., Gori, R., Mori, G., Casarci, M., and Lubello, C. (2009). The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **164**(2-3), pp. 733-739.
- Musikavong, C. and Wattanachira, S. (2007). Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC, UV-254, SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds. *Environ Monit Assess*, **134**, pp. 489-497.
- Servais, P., Garnier, J., Demarteau, N., Brion, N., and Billen, G. (1999). Supply of organic matter and bacteria to aquatic ecosystems through waste water effluents. *Water Research*, **33**(16), pp. 3521-3531.
- Shon, H. K., Vigneswaran, S., and Snyder, S. A. (2006). Effluent organic matter(EfOM) in wastewater : Constituents, effects, and treatment. *Critical Reviews In Environmental Science and Technology*, **36**(4), pp. 327-374.
- Volk, C. J., Volk, C. B., and Louis, A. K. (1997). Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water. *Limnol Oceanogr*, **42**(1), pp. 39-44.
- Westerhoff, P., Chen, W., and Esparza, M. (2001). Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. *Journal of Environmental Quality*, **30**(6), pp. 2037-2046.