

색도 측정방법의 적합성 평가

Conformity Assessment of Color Measurement Methods

정관조[†] · 조범수* · 송만식 · 박 현 · 이종규 · 최영준

Gwanjo Jeong[†] · Bumsu Jo* · Mahnshik Song · Hyeon Park · Jonggyu Lee · Youngjune Choi

서울특별시 상수도연구원 · *대호 이엠이

Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government · *DaeHo EME

(2013년 1월 11일 접수, 2013년 6월 3일 채택)

Abstract : There are two approaches in measuring colors (or chromaticity) in water, i.e., visual comparison method and spectrophotometric method. The color of sample was determined by comparing with that of platinum-cobalt standard solution in the visual comparison method. Single or multiple wavelengths are used for the spectrophotometric method. As the accuracy and precision of visual comparison method depend on the eye sight of the analyzer, the results are not so reliable and representative. In addition, it is hard to measure chromaticity less than 5 TCU. Single wavelength approach in spectrophotometric method, can be applied for ground-water or surface water with natural organic matter (i.e., humic substances) while it's hard to measure the color of wastewater which includes anthropogenic chemical compounds. The measurements with multiple wavelengths approach resulted in reliable data regardless of the source of sample water, i.e., surface water and wastewater. As dozens of measurements and complicated calculations for one sample were required for the multiple wavelengths approach, the approach could not be applied for field measurement. In the present study, the authors tested efficient method which could measure the color of water sample accurately and precisely regardless of the source of water. With the colorimeter with multiple wavelengths and calculation program, the colors of water samples could be measured within 3~4 seconds with accuracy and precision.

Key Words : Chromaticity, Visual Comparison Method, Spectrophotometric Method, Colorimeter

요약 : 물속의 색도 측정방법에는 비색법과 분광학적방법이 있다. 비색법은 농도가 알려진 백금-코발트 표준용액과 시료의 색을 비교하여 색도를 측정하는 방법이며 분광학적 색도 측정방법은 단일 또는 다중파장을 선택하여 색도를 측정하는 방법이다. 그러나 비색법의 경우, 분석자의 시력에 의한 단순 비교를 통해 색도를 측정하는 방법으로 측정결과와 신뢰성과 재현성이 우수하지 못할 뿐만 아니라 5 TCU 이하의 색도 측정이 불가능하다. 분광학적 색도 측정방법 중 단일파장법은 주로 색도 성분이 천연유기물질(휴믹물질)인 지표수나 지하수에만 적용이 가능한 것으로 나타났으며 하수와 같이 인위적인 화학적 색도 성분이 함유될 경우 색도 측정이 불가능하였다. 다중파장법은 지표수, 하수 등 다양한 시료에 대해 우수한 색도 측정결과를 나타냈으나 1개의 시료에 대해 수십 번의 측정과 복잡한 계산으로 실제 현장 적용에 어려움이 있었다. 따라서 본 연구에서는 지표수, 정수, 하수 등 다양한 시료에 대해 신속하고 정확한 색도 측정방법을 비교하였다. 그 결과, 다중파장 프로그램이 내장되어 3~4초 이내에 지표수, 하수 등 다양한 시료에 대해 신속하고 정확하게 색도 측정이 가능한 색도계 색도 측정방법이 가장 적합한 것으로 나타났다.

주제어 : 색도, 비색법, 분광학적방법, 색도계

1. 서론

자연수나 지표수에서 색은 용존성 휴믹물질의 유용한 지표이며 대부분의 사람들이 인식할 수 있는 하나의 심미적인 특성이다. 색은 그 자체가 상수도에서 심미적인 문제를 야기할 뿐만 아니라 물의 염소처리와 관련하여 잠정적으로 해로울 수 있는 유기성분의 존재를 나타낸다.¹⁾ 지표수나 지하수와 같은 자연수의 색은 주로 천연유기물질, 즉 수중의 휴믹물질에 기인하며 휴믹물질은 휴믹산과 펠빅산으로 구성된다.^{2,3)} 하수나 산업폐수의 경우, 색도 발생의 주요 원인 물질은 자연수와 다르게 염료 색소, 탄닌과 같이 색상을 띠는 유기·무기화합물에서 기인하는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} 이와 같이 색 유발물질은 자연수나 하수 중에 다양한 물질 형태로 존재하며 먹는물에서 심미적 이유와 소독부산물질

전구물질로 반드시 제거되어야 하며 산업적인 측면에서도 유용한 물을 만들기 위해서 제거되어야 한다. 그러므로 색의 시각적인 느낌을 객관적으로 기술할 수 있는 측정방법을 갖는 것이 필수적이며 이에 물속의 색의 정도를 평가하기 위한 다양한 측정방법이 개발되었다. 현재 우리나라를 비롯한 대부분의 나라에서는 먹는물 색도 측정기준을 하젠측정방법(Hazen method)에 기초하고 있으며 하젠방법은 유럽표준화협회(ECS) 및 국제표준화협회(ISO), 세계보건기구(WHO), 미국공중보건협회(APHA) 등에 의해 색도 표준 측정방법으로 채택되어 있다.^{1,6)} 색도 단위로는 color unit (CU), true color unit (TCU), hazen (H) 등을 주로 사용하며 우리나라와 일본의 경우, 도(°)를 색도 단위로 사용하고 있어 과학 학술분야의 색도 표시나 국제화에 따른 분석결과와의 표시 등에 제약을 초래하므로 이에 대한 대책이 요구된다.

[†] Corresponding author E-mail: jgj730@seoul.go.kr Tel: 02-3146-1751 Fax: 02-3146-1874

현재 전 세계적으로 널리 사용되고 있는 물속의 색도 측정 방법으로는 비색법과 분광학적 색도 측정방법이 있다. 비색법은 사람의 육안에 의한 비교 방법으로 색도 측정방법 중 가장 단순한 측정방법이며 우리나라의 경우, 먹는물수질공정시험기준에 먹는물에서의 색도 측정방법과 위생안전기준 공정시험방법에 수도용 자재 및 제품에 대한 색도 측정방법으로 채택되어 있다. 비색법에 있어 표준용액은 대부분의 자연수의 색조와 유사한 염산에서 6염화백금-코발트로 만들어지며 물속의 색도 측정에서 일반적으로 사용되는 가장 오래된 측정방법 중의 하나로, 색의 값은 표준용액 중의 백금(Pt) 농도 즉, 1 mg Pt/L = 1 TCU로 주어진다. 그러나 비색법은 시험자의 육안에 의한 단순 비교방법으로 실험실 환경과 시험자의 주관에 의해 측정값에 영향을 줄 수 있으므로 정확하고 신뢰성 있는 분석결과를 얻기 힘든 단점이 있다. 또한 비색법에 의한 색도 측정에 있어 대부분의 시험자들은 5 TCU 이하의 색은 구별하지 못하는 것으로 보고되었으며¹⁾ 일반적으로 실험실간 비교에서 색도 측정 표준편차도 거의 5 TCU에 가까운 것으로 보고되고 있다.^{1,3)} EU나 USA의 먹는물 표준방법에 따르면 이러한 비색법의 불확실성(불확도)에서 허락된 최대 색 측정 오차가 25~33%로 비색법은 10%보다 더 작은 정밀도를 요구하는 EU의 요구를 충족하지 못하는 실정이다.¹⁾ 따라서 색도 측정에 있어 더 정밀한 측정방법이 요구되었으며 이를 위해 분광학적 측정방법인 단일파장-색도 측정방법(단일파장법)과 다중파장-색도 측정방법(다중파장법)이 개발되었다. 이 분광학적인 측정방법은 전통적인 비색법에 비해 쉽고 정확하며 색 성분의 광학적 특성과 화학적 검출방식을 이용한 현대적인 측정방법으로 비색법과 같은 전통적인 측정방법을 대체하고 있다. 단일파장법은 색을 유발하는 주요 원인물질에 해당하는 한 개의 파장을 선택하여 색도를 측정하는 방법으로 주로 390 nm(일본), 400 nm(영국), 450 nm(미국), 456 nm (STD methods) 파장에서 색도를 측정하며 측정방법의 간편성으로 물속의 색도 측정에 자주 이용되고 있다. 그러나 단일파장법은 자연수와 같이 색의 주요 유발물질이 천연유기물질, 즉 휴믹물질인 경우에는 적합한 색도 측정방법이나 하수와 같이 색의 유발물질이 다양한 파장의 유기·무기화합물질에 기인하는 경우, 색도 측정에 적용하기에 적합하지 않은 방법이라 판단된다. 다중파장법은 크게 10분할법과 30분할법이 있으며 단일파장법과는 다르게 물속에서 색을 유발하는 다양한 유기·무기화합물질에 해당하는 파장을 선택, 흡광의 원리를 이용하여 색도를 측정하는 방법으로 자연수, 정수, 하수 등 다양한 시료의 색도 측정에 적합한 방법으로 알려져 있으며^{7,8)} 우리나라의 경우, 수질오염공정시험기준에서 다중파장법을 채택하고 있다. 그러나 다중파장법으로 1개의 시료에 대해 색도를 측정할 경우, 10 또는 30분할법은 X, Y, Z축에 대해 각각 30회, 90회 파장을 측정해야 하며 측정 후에도 복잡한 계산을 실행해야 하므로 실제로 색도 측정에 적용하기에는 많은 어려움을 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 우리나라와 일본에서 사용하고 있는

색도 단위인 도(°)와 국제적으로 사용하고 있는 색도 단위인 CU, TCU, H와의 상관관계를 비교하여 합리적인 색도 단위를 도출하고 지표수, 하수 등 다양한 시료를 대상으로 색도 측정방법에 따른 적합한 색도 측정방법을 제시하며 수질인자와의 상관성을 검토하고자 본 연구를 실시하였다.

2. 실험방법

비색법은 농도가 알려진 백금-코발트 표준용액과 시료의 색을 분석자의 시력에 의한 단순 비교 방법으로 색도를 측정하는 방법으로 측정결과의 신뢰성이 우수하지 못하다. 분광학적 색도 측정방법 중 단일파장법은 색을 유발하는 다양한 물질 중에서 주요한 색 유발물질에 해당하는 한 개의 파장을 선택하여 색도를 측정하는 방법으로 주로 색상 성분이 천연유기물질(휴믹물질)인 자연수나 지표수에서의 색도 측정에 사용된다. 다중파장법은 가시광선 파장 범위에서 여러 개의 파장을 측정, 흡광도를 합하여 색도를 측정하는 방법으로 자연수 뿐만 아니라 색상 유발물질을 다양하게 포함하는 하수, 지류천수의 색도 측정에 사용되고 있다.

2.1. 기간 및 대상

2011년 1월부터 12월까지 1년 동안 색도 측정을 위해 서울시 취수원수, 한강·팔당호 지류천, 중랑 및 구리물재생센터 유입수와 방류수를 채취하였다. 시료는 주요 색 유발물질이 휴믹물질로 예상되는 6개 취수장(팔당, 암사, 구의, 자양, 풍납, 강북) 원수를 채수하였으며, 다양한 유기·무기화합물질을 함유하여 색의 유발성분이 유기·무기화합물질일 것으로 예상되는 한강·팔당호 지류천인 왕숙천, 경안천 등 6지점에서 시료를 채취하였다. 또한 다량의 유기물질이 함유된 중랑 및 구리물재생센터 유입수와 방류수를 채취하여 색도 측정방법 중 가장 적합한 색도 측정방법 도출 및 수질인자와의 상관성을 검토하였다.

2.2. 표준용액 조제

1.264 g K_2PtCl_6 (potassium chloroplatinate, analytical grade) 그리고 1.00 g 고체 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (cobaltous chloride, analytical grade)를 100 mL 진한 염산(hydrochloric acid, HCl)을 포함한 탈이온수에 녹이고 탈이온수를 첨가하여 1,000 mL로 한다. 이 표준원액은 500도(°) 색도를 나타내며(1차 표준물질) 자연수, 음용수, 가정하수 및 산업 폐수에 적용 가능하다. 이 표준원액을 단계별로 탈이온수에 희석하여 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50, 100도(°) 표준용액을 조제한다. 조제된 표준용액은 사용하지 않을 때 4°C 암실에 보관하며 1개월간 사용이 가능하다.

2.3. 분석기기

단일파장을 이용한 색도 측정을 위해 탁도-색도계(Turbidity-

Colorimeter, Nippon Denshoku, WA2200K, Japan, TCU 단위)와 분광광도계(UV/Vis spectrophotometer, Thermospectronics, Thermospectro UV500, USA)를 사용하였으며, 390 nm, 400 nm, 456 nm에서 색도를 측정하였다. 다중과장법은 10 및 30분할법을 응용한 다중과장 색도 측정방법이 프로그램 되어 3~4초 이내에 측정이 가능한 색도계(Colorimeter, Hach Lange GmbH, LICO 500, Germany, H 등 다양한 단위)를 이용하여 측정하였다. pH는 pH meter (Thermo, Orion 520A⁺, USA), total organic carbon (TOC)는 TOC-analyzer (Sievers, TOC-820, USA)를 사용하여 측정하였으며, total dissolved solid (TDS)는 다중분석기(Hach, HQ40d, USA)를 사용하여 측정하였다.

2.4. 시료채취 및 전처리

색도 측정을 위해 서울시 6개 취수원수, 한강·팔당호 지류천, 중랑 및 구리물재생센터 유입수와 방류수를 채취하였다. 채취 후 시료의 pH가 5~10을 벗어날 경우, 황산(sulfuric acid, H₂SO₄)과 가성소다(sodium hydroxide, NaOH)를 이용하여 시료의 pH를 7.0~7.2로 조정하였다. 또한 미생물에 의한 색도 성분의 변화를 막기 위해 시료 채취 후 0.45 μm 여과지를 사용하여 500 mL를 여과하였으며 즉시 시험을 실시하였다. 특히, 시료 여과시 사용하는 진공펌프의 고진공으로 인하여 여과지에서 크기 1 μm 이하의 물질이 떨어져 나와 시료 중 TDS 농도를 증가시켜 색도 값에 영향을 미칠 수 있으므로 여과단계에서 진공펌프의 압력을 낮은 진공(-0.2 bar)으로 조정하여 여과하였다. 시료 채취 용기로는 산으로 행군 호박 유리병 또는 빛 차단이 되는 플라스틱 용기를 사용하였다. 시료를 채취하기 전에 시료를 이용하여 채수 용기를 1~2회 헹구며 1,000 mL 정도의 시료를 채취하였다. 측정 전까지 시료를 4℃ 정도로 유지하고 측정 시에는 상온에서 측정하였다.

2.5. 수질인자

진색도 측정에서 색의 주요 유발물질은 대부분 시료 중의 유기·무기화합물질에 기인하므로 시료의 수질인자 농도 변화는 색도에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상되었다. 이에 색도에 영향을 미칠 것으로 예상되는 주요 수질인자와 색도 사이의 상관성 조사가 요구되었다. pH와 TOC는 시료의 유기물질 특성 변화에 영향을 주며 TDS는 분광광도계나 색도계처럼 분광학을 이용하는 기기분석에서 주요한 간섭물질로 작용하므로 색도 측정 시 영향을 미칠 것으로 예상되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 색도 단위별 상관성

색도 단위별 상관성을 검토하기 위해 조제된 백금-코발트(Pt-Co) 표준원액 500도(°)를 탈이온수에 단계별로 희석하여

Table 1. The results of color measurement by each unit

STD solution	Tur-Colorimeter (390 nm)	Colorimeter (380~720 nm)
1 (°)	1 TCU	1 H
2 (°)	2 TCU	2 H
3 (°)	3 TCU	3 H
4 (°)	4 TCU	4 H
5 (°)	5 TCU	5 H
10 (°)	10 TCU	10 H
20 (°)	20 TCU	20 H
50 (°)	50 TCU	50 H
100 (°)	100 TCU	100 H

* Tur-colorimeter : Turbidity-colorimeter

1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50, 100도(°)로 조제하였다. 탁도-색도계를 이용하여 진색도(TCU) 단위로 색도를 측정하였으며, 색도계를 이용하여 하젠(H) 단위로 색도를 측정하였다. Table 1에 색도 단위별 측정결과를 나타내었다.

색상성분이 포함되어 있지 않은 탈이온수를 이용하여 조제한 표준용액을 시료로 단위별 색도를 측정한 결과, Table 1과 같이 동일한 색도 값을 나타냄을 확인할 수 있었다. 즉 1 mg Pt/L = 1 TCU [CU] = 1 H = 1 (°)임을 확인하였다. 따라서 향후 국내·외 과학 학술분야의 색도 표시 등의 제약을 극복하기 위해서 우리나라의 색도 단위인 도(°)와 동일한 값으로 표시되는 국제단위인 TCU 및 H 단위를 공용하여 사용 가능함을 확인할 수 있었다.

3.2. 색도 측정방법의 적합성

3.2.1. 비색법

비색법은 농도가 알려진 표준용액과 시료의 색 비교에 의해 색도를 측정하는 방법으로 표준용액으로는 백금-코발트(Pt-Co) 색상용액을 사용한다. 이 측정방법은 자연수, 음용수에는 적용 가능하지만 색도가 상대적으로 높은 하수 및 산업폐수 시료의 측정에는 적합하지 않다. 그러나 비색법은 진색도, 겉보기색도 측정이 모두 가능하며 현대에 이르러서도 그 방법의 간편성으로 여전히 다양한 시료의 색도 측정에 사용되고 있다.^{9,10)} 색도 측정을 위해 조제된 색도 표준용액을 50 mL 네슬러 튜브(Nessler tubes, matched, 50 mL, tall form)에 옮겨 담는다. 시료는 채취 즉시 0.45 μm 여과지를 사용하여 여과를 실시하였으며 이때의 진공펌프의 압력은 여과지에 의한 시료 중의 TDS 증가의 영향을 방지하기 위해 -0.2 bar 이내의 낮은 진공으로 조정하였다. 여과된 시료는 pH가 5~10 범위를 벗어날 경우, 황산이나 가성소다를 이용하여 pH를 7.0~7.2로 조정하였으며 색도 측정을 위해 네슬러 튜브에 옮겨 담았다. 비색법에 의한 색도 측정은 Fig. 1과 같이 표준용액이 담겨 있는 네슬러 튜브와 시료가 담겨 있는 네슬러 튜브를 흰색 종이 위에 올려놓고 시험자의 육안에 의해 네슬러 튜브 위에서 아래로 내려다보면서 색상 비교를 통해 색도를 측정한다. 그러나 비색법은 위에서 언급한 바와 같이 색도 측정에 있어 5 TCU 이하의 색은 구별하

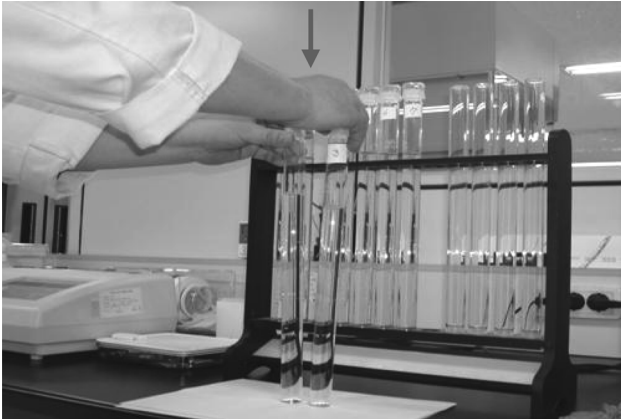


Fig. 1. Color measurement by visual comparison method.

기 어렵고 시험자의 육안에 의한 단순 비교방법으로 정확하고 신뢰성 있는 분석결과를 얻기 힘들다.^{1,11)} 따라서 우리나라 먹는물수질기준에서 색도의 수질기준이 5도(°) 이하이고 정량한계가 1도(°)임을 고려할 때, 비색법은 실제 먹는물 시료(수돗물, 먹는샘물 등)의 색도 측정에 적용이 불가능할 것으로 판단되며, 향후 1도(°)까지 측정이 가능한 분광학적 색도 측정방법으로 변경이 필요함을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 분광학적 색도 측정방법

분광학을 이용한 색도측정방법에는 단일파장법과 다중파장법이 있으며 측정기기로는 Fig. 2와 같이 분광광도계, 탁도-색도계 및 색도계를 주로 사용한다.

3.2.2.1. 단일파장법

단일파장법은 시료의 색을 유발하는 다양한 물질 중에서 주요한 색 유발물질에 해당하는 한 개의 파장을 선택하여 색도를 측정하는 방법으로 일반적으로 390 nm, 400 nm, 450 nm, 456 nm의 파장에서 색도를 측정한다. 단일파장법에 의한 색도 측정을 위해 표준용액 1, 3, 5, 7, 10, 20도(°)를 조제하여 분광광도계와 탁도-색도계를 이용하여 390 nm, 400 nm, 456 nm 단일파장에서 색도를 측정하였으며, 색도계를 이용하여 다중파장에서 측정한 색도 측정결과와 비교하였다. Table 2에 분광광도계, 탁도-색도계 및 색도계를 이용하여 측정한 색도 분석결과를 나타내었다.

실험결과, Table 2에 나타난 바와 같이 색도 색상성분이 없는 탈이온수로 조제한 표준용액 1, 3, 5, 7, 10, 20°에 대해

Table 2. The results of color measurement to single & multi wavelengths

STD solution	Tur-colorimeter (390 nm)	UV/Vis		Colorimeter (380~720 nm)
		(400 nm)	(456 nm)	
1 (°)	1 TCU	1 (°)	1 (°)	1 H
3 (°)	3 TCU	3 (°)	3 (°)	3 H
5 (°)	5 TCU	5 (°)	5 (°)	5 H
7 (°)	7 TCU	7 (°)	7 (°)	7 H
10 (°)	10 TCU	10 (°)	10 (°)	10 H
20 (°)	20 TCU	20 (°)	20 (°)	20 H

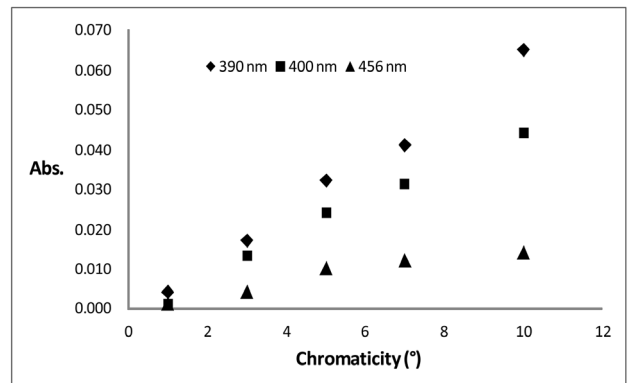


Fig. 3. Absorbance values by each wavelength.

분광광도계, 탁도-색도계 및 색도계에서 모두 동일한 색도 값을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 3과 같이 파장에 따라 흡광도 값이 서로 다르게 나타남을 알 수 있었으며 짧은 파장일수록 높은 흡광도 값을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 동일한 농도에 대한 파장별 다른 흡광도 값은 단일파장법에서 자연수가 아닌 한강 지류천이나 하수와 같이 색 유발물질이 다양한 유기·무기화합물질일 경우, 색도 측정값에 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상되어 이에 대한 추가적인 실험을 실시하였다. 실험을 위해 조제된 표준용액 5도(°)와 색상성분이 주로 유기·무기화합물질인 왕숙천, 경안천 시료를 채취하여 단일 및 다중파장에서 색도를 측정, 비교하였다.

실험결과, Table 3에 나타난 바와 같이 표준용액 5도(°)에 대해서는 동일한 색도 값을 나타냈지만 왕숙천과 경안천 시료에 대해서는 단일파장법이 다중파장법에 비해 낮은 색도 값을 나타냈다. 이는 단일파장법의 경우, 자연수나 지표수와 같이 색상유발물질인 휴믹물질(휴믹산, 펠빅산)에 해당



(a) UV/Vis spectrophotometer



(b) Turbidity-colorimeter



(c) Colorimeter

Fig. 2. Spectrophotometric color measurement instrument.

Table 3. The results of color measurement by each wavelength

Samples	Tur-colorimeter (390 nm)	UV/Vis		Colorimeter (380~720 nm)
		(400 nm)	(456 nm)	
5 (°)	5 TCU	5 (°)	5 (°)	5 H
Wangsuk	3 TCU	3 (°)	3 (°)	5 H
Gyeongang	5 TCU	5 (°)	4 (°)	7 H

Table 4. Thirty-five wavelengths of colorimeter

NO	Wavelengths	Absorbance (when chromaticity is 24 TCU=H)
1	380	0,331
2	390	0,243
3	400	0,177
4	410	0,131
5	420	0,098
6	430	0,074
7	440	0,059
8	450	0,048
9	460	0,041
10	470	0,036
11	480	0,032
12	490	0,030
13	500	0,028
14	510	0,027
15	520	0,026
16	530	0,025
17	540	0,024
18	550	0,023
19	560	0,023
20	570	0,023
21	580	0,022
22	590	0,022
23	600	0,022
24	610	0,022
25	620	0,021
26	630	0,021
27	640	0,020
28	650	0,020
29	660	0,020
30	670	0,019
31	680	0,019
32	690	0,019
33	700	0,020
34	710	0,019
35	720	0,019

* Blank absorbance : 0,000

하는 파장 중 하나를 선택하여 측정하므로 낮은 색도 값을 나타냈으며 다중파장법의 경우, 색상성분이 휴믹물질 뿐만 아니라 유기·무기화합물질을 포함한 시료에 대해 **Table 4** 와 같이 390 nm, 400 nm, 450 nm, 460 nm 등을 포함하여 35개 파장에서 색도를 측정하므로 다중파장법이 더 적합한

것으로 판단된다.

3.2.2.2. 다중파장법

다중파장법에는 크게 10분할법과 30분할법이 있으며 단일파장법과는 다르게 물속에서 색을 유발하는 다양한 유기·무기화합물들에 해당하는 파장을 선택, 흡광의 원리를 이용하여 색도를 측정하는 방법이다. 따라서 다중파장법은 자연수, 정수, 하수, 폐수 등 다양한 시료의 색도 측정에 적용이 가능하다.^{1,3)} 그러나 다중파장법으로 1개의 시료에 대해 색도를 측정할 경우, 10 또는 30분할법은 X, Y, Z축에 대해 각각 30회, 90회 파장을 측정해야 하며 측정 후에도 복잡한 계산을 실행해야 하므로 실제 색도 측정에 적용하기 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 다중파장법을 응용한 색도 측정방법이 프로그램되어 3~4초 이내에 측정이 가능한 색도계를 이용하여 실험을 실시하였다.

실험을 위해 6개 취수장 원수, 한강·팔당호 지류천, 중랑 및 구리물재생센터 유입수와 방류수를 채취하였으며 색도계와 탁도-색도계를 이용하여 색도를 측정, 비교하였다. 아래 **Table 5**에 측정결과를 나타내었다.

Table 5. The results of color measurement of various samples to single & multi wavelengths (unit: TCU (H))

Samples		Colorimeter (380~720 nm)	Tur-colorimeter (390 nm)	
Intake stations	Gwangam	3	3	
	Gangbuk	4	4	
	Amsa	3	3	
	Guui	4	4	
	Jayang	4	4	
	Pungnap	4	4	
Tributary streams	Wolmun - 1	4	3	
	- 2	3	1	
	Gungcheon - 1	4	3	
	- 2	3	2	
	Wangsuk - 1	5	4	
	- 2	9	6	
	- 3	9	6	
	- 4	7	5	
	Hongreung - 1	6	4	
	- 2	4	2	
	Deogpung - 1	7	5	
	- 2	4	2	
Gyeongang - 1	6	5		
- 2	6	4		
Sewage treatment centers	Jungrang	Influent - 1	24	17
		- 2	28	21
		Effluent - 1	5	3
	Guri	- 2	21	14
		Influent - 1	5	3
		Effluent - 1	6	5

실험결과, Table 5에 나타난 바와 같이 유기·무기오염물질을 적게 함유하는 6개 취수장의 경우, 색상성분이 대부분 휴믹물질로 단일 및 다중파장법에서 동일한 색도 값을 나타냈다. 그러나 색상성분이 유기·무기화합물질인 지류천과 하수처리수의 경우, 서로 상이한 측정값을 나타냈으며 390 nm를 포함하여 35개 파장에서 색도를 측정하는 다중파장법이 더 적합한 측정방법이라 판단되었다.

3.3. 수질인자와의 상관성 검토

3.3.1. 수소이온농도(pH)

시료의 pH 농도는 시료 중의 유기물질 특성 변화의 주요 인자로 색도 변화에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 특히 유기물질의 빛의 흡수는 pH에 크게 의존하므로^{3,5)} 분광학적 빛(파장)의 흡수원리를 이용하는 색도계를 사용하여 색도를 측정할 때 색도 변화와 pH의 상관성 검토는 매우 중요하다. Fig. 4에 지류천 및 하수처리수 8점을 대상으로 측정된 pH와 색도의 관계를 도시하였다. 그림에서 보듯이 pH가 7.5~8.0일 때 색도는 4~7 H로 유의한 상관성을 발견할 수 없었다. 그러나 Fig. 5(a)와 같이 경안천(색도 6 H, pH 7.7) 시료의 pH를 7.7~1.4로 변화시켰을 때 다중파장을 이용하여 측정된 색도는 6~4 H, 단일파장(390 nm)을 이용하여 측정된 색도는 5.0~3.6 TCU로 변화하였다. 특히 단일파장을 이용하여 측정된 색도의 경우, pH가 변할 때 색도 값도 함께 변화하였으나 다중파장의 경우, 측정된 색도는 pH가 7.7~5.4 사이에서 변화할 때 색도는 6 H로 변화가 없었다. 또한 Fig. 5(b)와 같이 경안천(색도 6 H, pH 7.7) 시료의 pH를 7.7~13.0으로

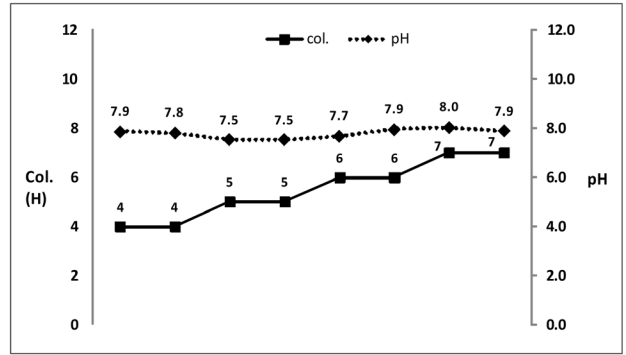


Fig. 4. Correlation between chromaticity and pH. (Col.: chromaticity).

로 변화시켰을 때 색도는 6~16 H로 변화하였으나 pH가 7.7~9.6 변화할 때 색도는 6 H로 변화가 없었다. 따라서 시료의 pH 변화는 색도 값에 영향을 미치는 것으로 나타났으며 색도 측정시 pH는 황산이나 가성소다를 이용하여 pH를 5.0~10 범위로 조정된 후 측정해야 하는 것을 알 수 있었다.

3.3.2. TOC와 TDS

TOC 농도는 pH와 함께 시료 중 유기물질 특성 변화의 주요 인자이며 색도와의 상관성을 실험한 결과, 아래 Fig. 6에 나타난 바와 같이 시료의 TOC 농도가 증가하면 색도 값이 증가하는 것으로 나타났다. 즉, 2개의 수질인자 사이에는 상관계수가 0.8 이상으로 유의한 상관성이 있는 것으로 나타났다.

시료 중의 TDS 농도는 색도계와 같이 분광학을 이용하는

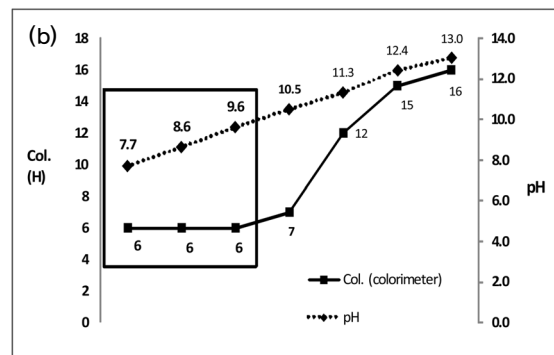
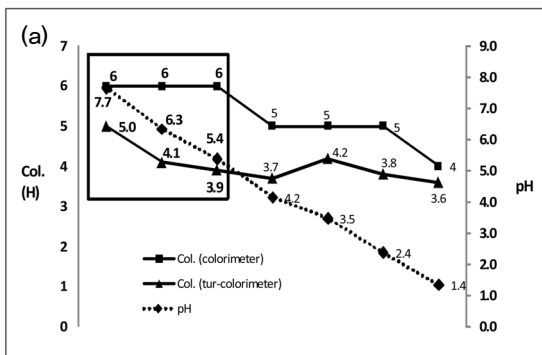


Fig. 5. Variation of chromaticity by pH.

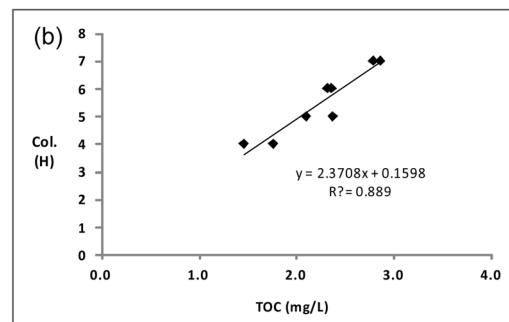
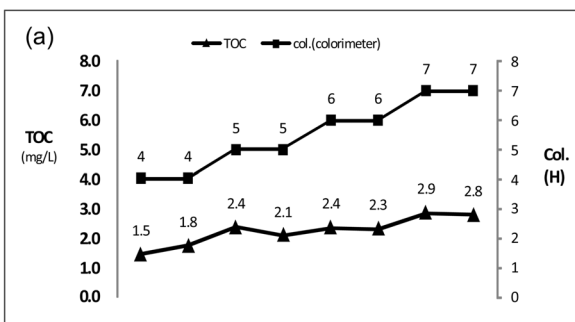


Fig. 6. Correlation between chromaticity and TOC.

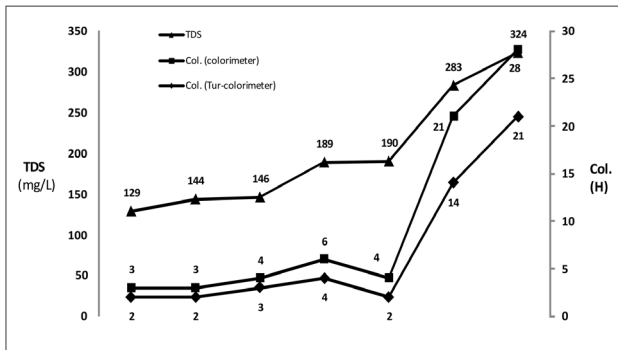


Fig. 7. Correlation between chromaticity and TDS.

기기분석에 영향을 주므로 색도 측정 시 색도 변화와 TDS의 상관성 검토가 필요하다. 실험결과, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 시료 중의 TDS, 즉 총용존성고형물이 증가하면 색도가 증가하는 것으로 나타났으며 이는 TDS내에 포함되어 있는 미량의 무기물질이 색도 측정 시 사용하는 빛(파장)의 흡수 및 산란에 영향을 주는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 색도 측정방법 중 비색법과 분광학적방법인 단일파장법, 다중파장법을 비교하고 수질인자와의 상관성 및 색도 단위의 통일성에 대한 연구를 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 색도 단위인 1도(°) = 1 TCU [CU] = 1 H로 색도 측정 결과 표시의 제약을 극복하기 위해 국제단위인 TCU나 H로 변경, 사용이 가능한 것으로 나타났다.
- 2) 비색법 색도 측정의 경우, 5 TCU 이하의 색도는 측정이 불가능하므로 우리나라의 먹는물수질공정시험기준의 색도 수질기준과 정량한계를 고려할 때 1도(°)까지 측정이 가능한 분광학적방법으로 변경이 필요한 것으로 나타났다.
- 3) 단일파장법의 경우, 색도 성분이 천연유기물질(휴믹물질)인 지표수에는 적합하나 하수와 같이 색도 성분이 유기·무기화합물질에 기인할 경우, 색도측정이 불가능한 것으로 나타났다.
- 4) 수질오염공정시험기준에 색도 측정방법으로 규정된 다중파장법의 경우, 1개의 시료에 대해 수십 번의 측정과 복잡한 계산으로 실제 현장 적용에 어려움이 있는 것으로 나타났다.
- 5) 신속한 색도측정을 위해서는 다중파장법을 응용한 색

도계를 사용하는 것이 보다 편리한 것으로 나타났으며 원수, 정수, 하수 등 다양한 시료에 적용이 가능한 가장 적합한 색도 측정방법으로 나타났다.

6) 수질인자와의 상관성 조사결과, 시료의 pH를 5~10으로 조정된 후 색도 측정을 실시해야 적합한 측정결과를 얻을 수 있는 것으로 나타났으며, 시료 중의 TOC와 TDS 농도는 색도와 유의한 상관성을 갖는 것으로 나타났다.

KSEE

참고문헌

1. Hongve, D. and Akesson, G., "Spectrophotometric determination of water color in Hazen units," *Water Res.*, **30**(11), 2771~2775(1996).
2. Baxter, T. E. and Rexing, D. J., "Part 2000, 2120 color physical and aggregate properties," *AWWA, 21st Ed.*, **2-2**, 2~8(2005).
3. Davies-Colley, R. J., Smith, D. G. and Speed, D. J., "Matching natural water colors to munsell standards," *J. Am. Water Resour. Assoc.*, **33**(6), 1351~1361(1997).
4. Torskangerpoll, K. and Andersen, Q. M., "Colour stability of anthocyanins in solutions at various pH values," *Food Chem.*, **89**, 427~440(2005).
5. Oyama, Y. and Shibahara, A., "Simulation of water colors in a shallow acidified lake, Lake Onneto, Japan, using colorimetric analysis and bio-optical modeling," *Jpn. Soc. Limnol.*, **10**, 47~56(2009).
6. Edwards, H. O., "An instrument for the measurement of colour and turbidity in natural waters," *Water Sci. Technol.*, **37**(12), 263~267(1998).
7. Gonsl, H. J. and Auer, M. T., "Some Notes on Water Color in Keweenaw Bay," *J. Great Lakes Res.*, **30**(1), 481~489(2004).
8. Ngoa, M. K., Piqueras-Fiszmana, B. and Charles Spencea, B., "On the colour and shape of still and sparkling water: Insights from online and laboratory-based testing," *Food Qual. Preference*, **24**(2), 260~268(2011).
9. Wattsa, C. D., Nadena, P. S., Machellb, J. and Banksb, J., "Long term variation in water colour from Yorkshire catchments," *Sci. Total Environ.*, **278**(1-3), 57~72(2001).
10. Binding, C. E., Jerome, J. H., Bukata, R. P. and Booty, W. G., "Trends in Water Clarity of the Lower Great Lakes from Remotely Sensed Aquatic Color," *J. Great Lakes Res.*, **33**(4), 828~841(2007).
11. Bennett, L. E. and Drikas, M., "The evaluation of colour in natural waters," *Water Res.*, **27**(7), 1209~1218(1993).