



하천수 내 생물학적 안정성에 따른 유기물 특성변화와 오존산화기반 전처리 연구

Biological stability in the ozone and peroxone pretreatment systems in river water

박세희·노진형·박지원·맹승규*

Se-Hee Park·Jin-Hyung Noh·Ji-Won Park·Sung-Kyu Maeng*

세종대학교 건설환경공학과

Department of Civil and Environmental Engineering, Sejong University

pp. 077-087

pp. 089-096

pp. 097-106

pp. 107-113

pp. 115-122

pp. 123-130

pp. 131-143

pp. 145-152

pp. 153-158

pp. 159-168

pp. 169-181

pp. 183-192

pp. 193-200

ABSTRACT

Climate change is believed to increase the amount of dissolved organic matter in surface water, as a result of the release of bulk organic matter, which make difficult to achieve a high quality of drinking water via conventional water treatment techniques. Therefore, the natural water treatment techniques, such as managed aquifer recharge (MAR), can be proposed as a alternative method to improve water quality greatly. Removal of bulk organic matter using managed aquifer recharge system is mainly achieved by biodegradation. Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) and assimilable organic carbon (AOC) can be used as water quality indicators for biological stability of drinking water. In this study, we compared the change of BDOC and AOC with respect to pretreatment methods (i.e., ozone or peroxone). The oxidative pretreatment can transform the recalcitrant organic matter into readily biodegradable one (i.e., BDOC and AOC). We also investigated the differences of organic matter characteristics between BDOC and AOC. We observed the decreases in dissolved organic carbon (DOC) and the tryptophan-like fluorescence intensities. Liquid chromatographic - organic carbon detection (LC-OCD) analysis also showed the reduction of the low molecular weight (LMW) fraction (15% removed, less than 500 Da), which is known to be easily biodegradable, and the biopolymers, high molecular weight fractions (66%). Therefore, BDOC consists of a broad range of organic matter characteristics with respect to molecular weight. In AOC, low molecular weight organic matter and biopolymers fraction was reduced by 11 and 6%, respectively. It confirmed that biodegradation by microorganisms as the main removal mechanism in AOC, while BDOC has biodegradation by microorganism as well as the sorption effects from the sand. O_3 and $O_3 + H_2O_2$ were compared with respect to biological stability and dissolved organic matter characteristics. BDOC and AOC were determined to be about 1.9 times for O_3 and about 1.4 times for $O_3 + H_2O_2$. It was confirmed that O_3 enhanced the biodegradability by increasing LMW dissolved organic matter.

Key words: Advanced oxidation process, Assimilable organic carbon, Biodegradable dissolved organic carbon, Biological stability

주제어: 고도산화공정, 동화가능유기탄소, 생분해성 용존유기탄소, 생물학적 안정성

Received 19 February 2018, revised 1 March 2018, accepted 21 March 2018

*Corresponding author: Sung-Kyu Maeng (E-mail: maeng@sejong.ac.kr)

1. 서론

최근 기후변화 영향으로 인한 물에 미치는 영향은 세계 각국의 사회발전과 안전에 관계하여 심각성이 대두되며, 기후변화가 수질의 영향성과 관련한 연관성을 밝히려는 움직임이 나타나고 있다. 특히 우리나라는 기후변화의 영향으로 이에 따른 수질악화 영향으로 양질의 수자원 확보에 어려움이 나타나고 있다. 특히 국내의 경우 80% 이상을 하천수, 호소수 등과 같은 지표수를 이용한 직접 취수에 의존하는 취수 방식을 이용하고 있으며 이는 기후변화에 따른 수질악화 영향과 관련한 문제에 취약, 많은 전문가들이 대체 수자원 확보에 대한 필요성을 제기해왔다 (Lee et al., 2008). 이처럼 다양한 오염원 및 난분해성 유기물을 처리할 수 있는 기법으로 생물학적 처리기반의 생물활성탄(BAC)공정, 인공함양 및 지하저수지 등이 거론되고 있다. 이와 같은 기술들은 미생물의 자정효과를 이용하여 지속적이며, 수처리 및 재생을 위한 약품 사용을 최소화하여 물리적·화학적 처리 비용을 줄일 수 있기에 경제적이다 (Kim, 2003). 그러나 생물학적 분해기작을 통한 처리 기술은 단독으로 사용하는데 한계가 있기 때문에, O₃, O₃ + H₂O₂, 등의 전처리를 통해 생물학적으로 분해 가능한 유기물로 분해시켜 효율을 증대시킬 필요가 있다.

생분해성 용존유기탄소(Biodegradable dissolved organic carbon; BDOC)와 동화가능유기탄소(Assimilable organic carbon; AOC)는 먹는 물의 생물학적 안정성(Biological stability) 지표로 활용되어 왔으며, 수돗물이 공급되는 과정에서 미생물의 번식으로 2차 오염 및 생물막(Biofilm)형성 가능성을 나타내는 지표로 사용되어왔다. 수돗물에서 AOC와 BDOC 농도를 최소화하여 공급과정에서 세균 번식을 방지할 수 있는 개념이다 (Table 1). 생물학적 안정성은 수계 내 미생물의 증식과 관련하여 촉진 또는 억제되는 전반적인 경향을 나타내는 개념으로서, 미생물 번식 가능성에 대해 수질을 평가할 수 있는 지표이며 (Zhao, 2007) 생물학적 처리기작인 생물활성탄, 인공함양 등에 적용 시 생물학적 자정작용으로 제거될 수 있는 유기물을 정량적으로 파악하는데도 활용 가능하다. 본 연구에서는 생물활성탄, 대수층 인공함양 등 먹는 물의 생물학적 여과/처리 기법에 적용하기 위하여 BDOC 및 AOC를 비교하였으며, 오존 및 과수 전처리에 따른 생물학적

Table 1. Biological stability of drinking water in terms of the threshold concentrations of assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC)

	AOC (µg/L)		BDOC (mg/L)
Korea	-		-
Other country	less than 10 (Netherlands)	between 50 and 100 (USA)	less than 0.2 (France)
References	van der Kooij, 1992	LeChevallier et al., 1991	Servais et al., 1992

안정성 변화에 대해 조사하였다. 또한, 각 생분해성 유기물의 특성을 조사하여 BDOC와 AOC의 구성적 차이를 이해하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 사용원수

본 연구에서 사용되어진 원수는 서울시 일원동에 위치한 탄천(Fig. 1)에서 채수하였다. 탄천은 성남시 분당구 및 용인시 수지읍 등 지역의 개발에 따른 인구 증가에 의해 유역 환경에 많은 변화를 가져오는 지천이며, 서울에서는 송파구, 강남구, 강동구 등을 거쳐 한강에 유입되어 한강의 수질에 영향을 미치게 된다 (Sin et al., 2001). 또한 탄천은 실제 강변여과 시설을 통하여 하천의 수질개선 효과 및 하천 유지용수로서의

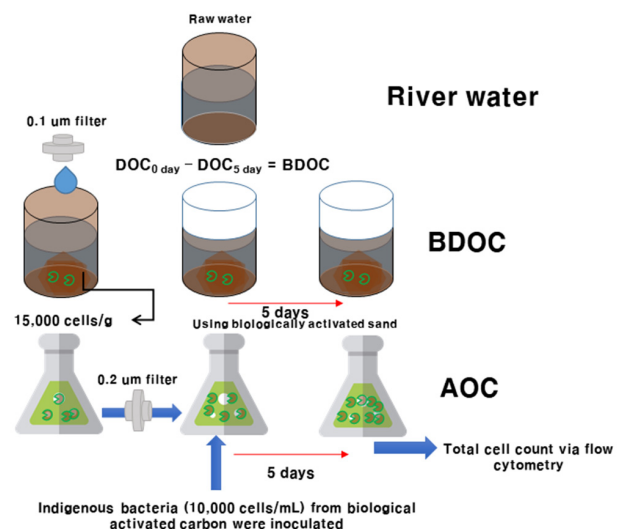


Fig. 1. Graphical diagrams of the biodegradable dissolved organic carbon and assimilable organic carbon assays.



개발도 시도 하였던 지점이며 (Lee et al., 2008), 상류에는 하수처리장이 있어 하수방류수 및 다양한 유기물의 영향을 받았을 것으로 판단되는 지점이기에, 탄천을 채수지점으로 선정하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 생물학적 안정성을 판단하는 지표인 BDOC와 AOC 두 배양방법에 따른 유기물 제거성분의 이해를 위해 유기물 특성분석을 실시하였다. 실험과정에서 배양기간 차이에 의한 간섭인자를 배제하고자 배양기간은 5일로 통일하였고 암실에서 배양이 진행되었다. BDOC, AOC 배양 전후의 유기물 특성을 비교하여 생물학적으로 제거된 유기물 특성을 확인하였다. 특히 배양방법에 따른 DOC 분석 결과는 기존 샘플의 BDOC 및 AOC 분석 방법과는 차이가 있어 동일 DOC결과와 BDOC 및 AOC 결과가 다를 수 있음을 확인하였다. 전처리 방법에 따른 실험진행을 위해 하천수에 오존 산화수를 주입하여 1.0 mg O₃/mg DOC의 농도로 산화시켜 오존산화처리 방법을 모사하였다. 다음으로 O₃ + H₂O₂ 고도산화 방법을 모사하기 위하여 오존처리수와 동일 농도의 O₃ 주입과 함께 O₃ 농도대비 0.3배의 농도로 H₂O₂ 주입하여 진행하여 실험을 진행하였다.

2.3 분석방법

2.3.1 유기물 특성 분석

각 실험의 샘플의 유기물 특성분석으로 DOC 분석은 TOC Analyzer(TOC-V CPN, Shimadzu, Japan)를 이용하였으며, UV₂₅₄(DR5000, Hach, USA)분석을 진행하여 Specific UV Absorbance(SUVA) 값을 나타내었다. 분석에 이용된 각 시료들을 0.45 μm 필터(Whatman, USA)를 이용하여 여과한 다음 분석을 진행하였다. SUVA 분석은 USEPA (2005)에서 제시한 방법으로 DOC와 UV₂₅₄를 이용하여 진행하였으며, SUVA 값은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$SUVA(L/mg \cdot m) = \frac{UV_{254}(cm^{-1})}{DOC(mg/L)} \times 100(cm/m)$$

유기물의 형광 특성분석인 Fluorescence Excitation Emission Matrix(EEM)은 RF-5301 spectrofluorometer (Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 본 연구에서는 측정된 결과를 Table 2와 같이 파장범위를 나누어 휴믹계와 단백질계 유기물 영역을 비교·검토하였다 (Coble, 2007; Fellman et al., 2010). 유기물의 분자량에 따른 특성분석을 위해 LC-OCD Model 8 (DOC labor, Germany)을 이용해 정량분석을 진행하였다. 유기물들은 분자 크기에 따른 분리에서 체류시간에 따라 biopolymers, humic substances, building blocks, Low molecular weight (LMW) neutrals, LMW acids or humics로 분리하여 정량 측정하였다 (Huber et al., 1996).

2.3.2 BDOC & AOC 분석

2.3.2.1 생분해성 용존유기탄소(Biodegradable dissolved organic carbon)

생물학적 분해가능 유기탄소를 확인하기 위하여 기존에 제시되는 방법(Joret and Lévi, 1986; Servais et al., 1987; Ribas et al., 1991; Son et al., 2004)에 따라 분석을 진행하였다. 생분해성 용존유기탄소 실험은 1 L Amber glass bottle에 0.45~1.25 mm의 규사를 이용하여 사전에 실험실에서 장기간 생물학적 순응을 완료한 뒤 진행되었다 (Fellman et al., 2010). 0.2 μm 필터(Whatman, USA)를 이용하여 시료를 여과 후 순응이 완료된 모래층이 담긴 Amber glass bottles에 5일간 배양 후 전과 후의 DOC 차이를 통하여 생분해가능 용존유기탄소를 측정하는 방법으로 진행되었다 (Servais et al., 1987; Mogren et al., 1990; Son et al., 2004). 실험을 진행하는데 있어 암실조건에서 실온상태 (약20℃)를 유지하며 진행하였다. 이는 광분해에 의해 발생하는 유기물 영향과 온도에 의해 발생하는 미생물의 활성도 영향을 배제시키기 위해서이다.

Table 2. The selected regions of the 3D Excitation Emission Matrix (EEM) analysis in this study (adopted from Park, 2016)

Peak regions	Ex(nm)	Em(nm)	Components	References
T1	220-240	330-360	Tryptophan-like (protein-like)	Coble, 2007; Fellman et al., 2010)
T2	270-280	330-360	Tryptophan-like (protein-like)	
A	230-260	400-450	UVC humic-like	
C	300-340	400-450	UVC humic-like	

2.3.2.2 동화가능유기탄소 (AOC)

동화가능 유기탄소(AOC)를 평가하기 위해 Eawag (The Swiss federal institute of aquatic science and technology)에서 제시한 Flow cytometry (FCM)과 자연 미생물(Indigenous bacteria)을 이용하여 분석하는 방법에 따라 분석을 진행하였다. 분석 전 오토클레이브 (autoclave)를 실시한 유리 바이알(vial)에 각 공정별 시료를 50 mL씩 담아 약 60~70°C에서 30분간 저온살균을 진행하였다. 저온살균을 통해 미생물을 사멸시키고 유기물 변화는 최소화하였다. 저온 살균을 거친 시료는 상온에서 0.1 µm 필터 (Sartorius, Germany)를 이용하여 여과하여, AOC-free 유리 바이알에 각각 20 mL씩 옮겨 담았다. AOC 분석에서 탄소 제한조건을 형성하기 위해 Wen et al. (2015)가 제시한 mineral stock solution 680 µL를 추가 주입 하였다. 미생물 군주로는 full scale 생물활성탄 공정에서 탈리된 미생물을 배양하여 접종하였다. 초기 접종 세포 수는 10,000 cells/mL를 목표로, 시료 부피당 목표 개수를 환산하여 주입 부피가 각각 5 µL/mL 이하로 유기물 농도 간섭을 최소화하였다 (Park, 2016). 접종 후 초기 미생물 개수를 확인하였고, 약 35°C 암실 조건에서 120 시간 배양하여 최종 미생물 개수를 확인하였다. 최종 미생물 개수에서 초기 미생물 개수를 차감하여 net grown cell counts로 계산하였으며, Hammes et al. (2006)이 제시한 환산계수(conversion factor)를 적용하여 아래와 같은 식을 이용해 AOC 계산을 진행하였으며 본 연구에서 사용한 미생물에도 적용 가능하다.

$$AOC(\mu\text{g/L}) = \frac{\text{net grown cells (cells/L)}}{\text{conversion factor}(1 \times 10^7 \text{ cells}/\mu\text{g})}$$

2.3.3 미생물 분석

미생물 개체수를 확인하기 위하여 유세포분석기 (Cube 6, Partec, Germany) 를 이용하여 진행하였다. 유세포 분석 전 샘플은 염색처리를 진행 후 분석하였다. 염색은 미생물의 세포막 투과성(permeability)에 따라 진행되었으며, 이를 통해 미생물의 세포막 손상(damage)을 판별하였다. Sybr green I (Sigma Aldrich, USA)은 세포막을 통과해 DNA에 염색되고 녹색형광을 띄고, Propidium iodide; PI (Sigma Aldrich, USA)는 세포막을 통과하지 못하기 때문에 손상된 세포에 침투해 염색된 손상된 세포만을 붉은 형광으로 측정할 수 있다

(Lee, 2016). 측정된 결과는 FCS 4 Express Cytometry software (De Novo software, CA, USA)를 이용해 미생물에 염색된 형광으로 영역을 분리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BDOC 및 AOC 배양 방법에 따른 DOC & SUVA

탄천하천수의 BDOC, AOC 배양법 적용 후 하천수의 DOC 및 SUVA 값의 결과를 보면(Fig. 2) 하천수의 DOC는 4.2 mg/L로 나타났으며, 배양방법에 따라, BDOC 방법을 이용한 배양샘플의 DOC에서는 3.6 mg/L, AOC 방법을 이용한 배양샘플의 DOC에서는 3.9 mg/L로 각각 Control 대비 각각 15.2%, 5.5% ($p < 0.05$)저감되는 것을 확인하였다. 이는 배양 공정 내에서 미생물에 소비의 영향으로 DOC 저감이 발생된 것으로 판단되어졌다. 또한 모래에 부착된 미생물에 의해 저감되는 BDOC 방법과 저온살균 후 세포 수 측정을 통해 주입된 미생물에 의해 저감되는 AOC 방법 간의 미생물 세포 수 차이로 인하여 두 방법 간 미생물에 의해 저감된 DOC 양의 차이가 발생된 것으로 판단되었다. SUVA값의 경우 Control은 1.76 L/mg-m로 나타났으며, BDOC 배양방법에서는 2.12 L/mg-m AOC 배양방법에서는 2.05 L/mg-m로 각각 Control 대비 각각 43.2%, 16.5% ($p < 0.05$)증가하는 것을 확인할 수 있었다. SUVA 값은 수용액 속의 상대적인 방향족 화합물을 나타내는 지표로서 SUVA 값의 증가는 수용액 속에서 상대적으로 생분해가 쉬운 지방족 물질보다 어려운 방향족 물질이 많아 졌음을 의미한다. Control 대비 배양 샘플에서는 SUVA 값이 증가하였는데,

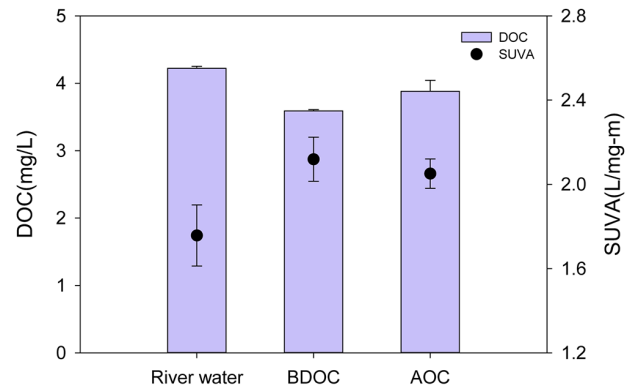


Fig. 2. Changes of DOC and SUVA during BDOC and AOC measurement.



이는 수용액 내에 지방족 물질이 방향족 물질보다 생물학적으로 분해가 더 쉬우며 먼저 제거가 되기 때문에 상대적으로 방향족 물질의 비율 증가에 의해 SUVA 값이 증가된 것으로 판단되었다 (Grünheid et al., 2005). 또한, 배양방법에 의해 증가되는 SUVA 값의 차이가 발생한 이유는 BDOC 방법과 AOC 방법 사이의 미생물수 차이의 영향으로 판단되어졌다.

3.2 BDOC 및 AOC 배양 방법에 따른 EEM

탄천하천수의 BDOC, AOC 측정에 따른 하천수의 형광특성을 확인하고자 EEM 분석을 진행하였다. EEM 분석을 통하여 각각의 영역별 형광강도를 측정하였으며, 하천수 대비 저감율을 Table 3에 나타냈다. BDOC 배양법에 따른 샘플의 영역별 형광강도 저감율을 보면 4% 이내의 저감율을 보이는 A Peak 과 C Peak 대비 T1 Peak과 T2 Peak 계열이 각각 45%, 12%로 상대적으로 큰 저감이 나타나는 것을 확인하였다. A Peak 과 C Peak의 경우 휴믹 계열에 속하며, 휴믹 기원의 유기물질은 상대적으로 분해속도가 느린 물질이기 때문에 미생물에 의한 저감이 거의 나타나지 않아 휴믹 기원의 형광강도 변화가 거의 나타나지 않은 것으로 판단되었다. T1 Peak과 T2 Peak의 경우 단백질 계열에 속하며, 단백질 기원의 형광강도는 생물학적으로 분해 가능한 용존유기탄소와 높은 상관성을 나타낸다 (Fellman et al., 2010). 또한 BDOC 배양법 내에서는 미생물 성장, 효소분해 그리고 모래층에 의한 흡착 영향이 존재하여 단백질 계열의 유기물은 모래에 의한 흡착 또는 미생물 효소 분해로 인한 저감 가능성이 있다 (Chang et al., 2016). 따라서 A, C Peak과 비교하여 상대적으로 미생물 소비에 용이하며, 흡착에 의한 제거가 가능한 단백질계열의 T1, T2 Peak의 경우 배양기간 동안 미생물에 의한 생물학적 분해 및 흡착 영향으로 저감이 된 것으로 판단되었다. AOC 배양법에 따른 샘플의 경우 역시 BDOC 배양 방법에서의

Table 3. The reduction rates (%) of EEM fluorescence intensities according to AOC and BDOC (n=4)

	BDOC Method (%)	AOC Method (%)
T1 Peak	45 ± 6	6 ± 2
T2 Peak	12 ± 3	7 ± 4
A Peak	3 ± 2	2 ± 2
C Peak	5 ± 3	1 ± 2

결과와 유사하게 A, C Peak대비 T1, T2 Peak의 저감이 크게 나타나는 것을 확인하였다. BDOC 배양법에 따른 샘플과 비교하여 형광 영역들의 저감이 낮게 나타났는데 이는 배양법에 따른 미생물 수 차이 및 흡착 영향 유무에 따른 차이로 판단되었다.

3.3 BDOC 및 AOC 배양 방법에 따른 LC-OCD

탄천하천수의 BDOC, AOC 측정에 따른 하천수의 분자량 크기에 따른 유기물 거동을 확인하고자 LC-OCD 분석을 진행하였으며 분석 결과를 Fig. 3에 각각의 영역별 저감율을 Table 4에 나타내었다. Control과 비교하여 샘플들의 LC-OCD 영역별 저감 결과를 보면, biopolymers의 경우 BDOC 배양법에서는 66%의 저감이, AOC 배양법에서는 6% 저감이 나타나 BDOC 배양법에 따른 저감이 크게 나타나는 것을 확인하였다(p < 0.05). Biopolymers는 20,000 Da 이상의 고분자 유기물질로서 단백질과 폴리사카라이드 계열의 물질들을 포함하며, 높은 분자량으로 인하여 가수분해를 거치므로 직접적인 생물 가용성이 떨어질 수 있다. BDOC 배양법에 따른 biopolymers 영역의 저감은 미생물로 인한 분해와 모래층 흡착 영향으로 판단되었으며 실제 biopolymers가 모래 흡착에 의하여 제거가 가능하다고 보고되고 있다 (Chang et al., 2016).

Humic substances와 building blocks 영역은 두 배양법 모두에서 저감이 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다. Humic substances와 그 분해 산물인 building blocks의 분자량은 각각 1,000~20,000 Da, 350~500 Da이며, 상대적으로 휴믹특성과 분해속도가 느린

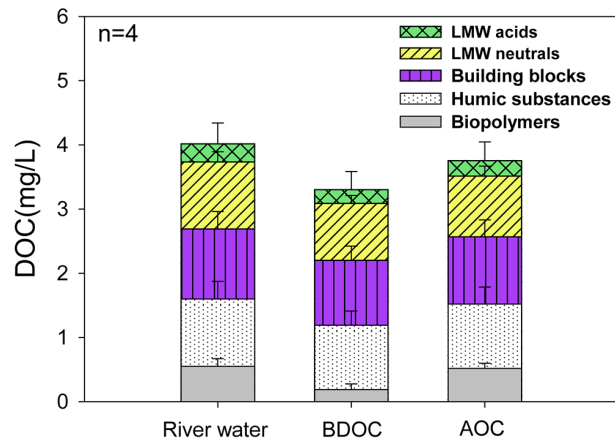


Fig. 3. Dissolved organic matter fractions determined by LC-OCD during BDOC and AOC measurements (n=4).

pp. 077-087
pp. 089-096
pp. 097-106
pp. 107-113
pp. 115-122
pp. 123-130
pp. 131-143
pp. 145-152
pp. 153-158
pp. 159-168
pp. 169-181
pp. 183-192
pp. 193-200

Table 4. The reduction rates (%) of the dissolved organic matter fraction determined by LC-OCD during AOC and BDOC measurement (n=4)

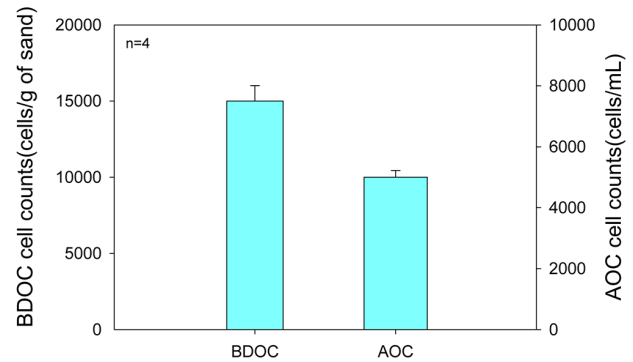
	Bio polymers	Humic substances	Building blocks	Low MW Neutrals	Low MW Acids
BDOC Method	66 ± 15	5 ± 2	7 ± 2	15 ± 8	24 ± 6
AOC Method	6 ± 2	5 ± 2	4 ± 1	11 ± 5	15 ± 6

유기물질들로서 미생물에 의해 분해가 어렵기 때문에 미생물에 의한 생물학적 분해가 거의 나타나지 않은 것으로 판단되었다.

LMW neutrals과 LMW acids 영역은 BDOC 배양법에서는 각각 15%, 24% 저감이 나타났으며, AOC 배양법에서는 각각 11%, 15%로 저감이 나타나 humic substances와 비교하여 더 높은 저감이 나타나는 것을 확인하였다. LMW neutrals과 LMW acids 영역은 350 Da 이하의 저분자 물질로서 알콜, 알데히드, 케톤 및 아미노산 계열 등의 유기물로 구성되어있다 (Huber et al., 2002). 저분자 유기물은 상대적으로 고분자 유기물과 비교하여 미생물이 빠르게 가용 가능하고 직접적으로 소모되기 때문에 LMWs 영역의 저감은 미생물에 의한 영향으로 판단되어졌다 (Nawrocki et al., 2003; Hammes et al., 2006; Park, 2016). BDOC 배양법과 AOC 배양법 사이의 나타나는 LMWs 영역의 저감율 차이($p < 0.05$)는 배양기 내에 미생물 수 차이에 의해 발생된 결과로 판단되었다. 전체적인 LC-OCD 분석결과를 보면 생분해 가능 영역에서는 큰 저감이 나타났으며 상대적으로 분해속도가 느린 유기물질 영역은 저감이 거의 발생하지 않음을 확인 할 수 있었다. 이는 Table 3의 EEM 영역별 저감에서 생분해에 용이한 T1, T2 Peak 저감 및 분해속도가 느린 유기물질 계열의 A, C Peak의 저감이 거의 없는 결과와 유사한 모습을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 LC-OCD 결과를 통하여 AOC 배양법에서는 미생물에 의한 유기물 저감이 주요 기작인 반면, BDOC 배양법에서는 미생물로 인한 저감 외에 모래 흡착의 영향이 존재함을 확인 할 수 있었다.

3.4 BDOC 및 AOC 배양 방법에 총세균수

유기물 거동 분석 결과에서 보면 BDOC 배양방법이 AOC 배양방법 대비 유기물 저감에 있어 높은 저감율을 보이는 것을 확인하였으며, 이는 BDOC 배양기내 모래층에 흡착의 영향도 있지만 배양기 내 총세균수 차이에 의한 영향도 있을 것으로 판단되었다.

**Fig. 4.** Total cell counts from BDOC (cells/g of sand) and AOC (cells/ml).

FCM을 이용하여 실제 배양방법에 따른 총세균수 변화 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과를 보면 우선 두 샘플 모두 0.2 μm 필터를 거치는 과정에서 미생물 수가 100개 미만의 결과가 나타나는 것을 확인하였다. 이후 BDOC 배양기에서는 모래층에 부착되어있는 총세균수 15,000 cells/g으로 측정되어 총 배양기내에 약 1,500,000개 정도의 미생물이 존재하는 것으로 나타났다. AOC 배양기 내에서는 필터 후 주입한 약 10,000개 정도의 총세균수가 배양기내 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 BDOC 및 AOC 배양법에 따른 배양기 내의 미생물 개체 수에 차이가 나타남을 확인 할 수 있었다. 상대적으로 BDOC가 AOC 분석과 비교하여 많은 총세균수를 이용하여 생물학적 분해 가능한 유기탄소를 측정하는 것으로 관찰되었다. 특히 FCM 분석법으로 배양이 가능하지 않은 비배양성 세균 수까지 측정하여 유기탄소 분해와 소비에 관여하는 미생물의 대표성을 평판배지법과 비교하여 높였다.

3.5 하천수의 오존처리 기반 전처리 방법(O_3 , $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$)에 따른 DOC & SUVA

지하저수지 인공함양의 효율 증진을 위해 사용되는 O_3 및 $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 전처리 공정에 따른 DOC, SUVA 값의 변화(Fig. 5)를 보면, O_3 처리된 탄천수의 DOC는 3.6 mg/L, SUVA는 1.3 L/mg·m으로 나타났다. O_3 처리 전과

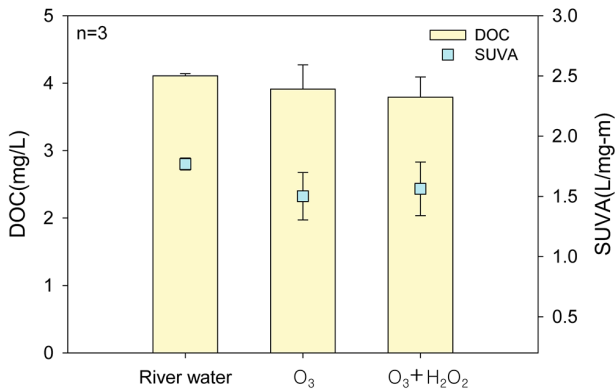


Fig. 5. Changes in DOC and SUVA via O₃ and O₃+H₂O₂.

비교하였을 때 DOC는 5%, SUVA는 24%의 저감이 나타났으며, DOC 전체의 총량은 거의 변화가 없으나 SUVA 값에서는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 오존의 선택적 산화 방법으로 인해 방향족 구조 분해 및 고분자 물질의 저분자화가 이루어져 UV 흡광도와 SUVA의 저감이 나타난 것으로 판단되었다 (Yan et al., 2007; Treguer et al., 2010).

O₃ + H₂O₂ 처리된 탄천수의 DOC는 3.3 mg/L, SUVA는 1.5 L/mg-m으로 나타났으며, O₃ + H₂O₂ 처리 전 대비 DOC는 13%, SUVA는 12%의 저감을 나타냈다. O₃ 처리수의 결과와 비교하였을 때 O₃ 처리수 대비 DOC의 저감은 크게 발생하지만, SUVA 값의 저감은 낮게 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. O₃ 산화방식은 주로 O₃의 직접산화에 의한 방향족 물질의 고리 구조를 분해하는 선택적 산화이지만, O₃ + H₂O₂의 산화방식은 O₃보다 산화력이 강한 OH라디칼의 지방족 물질 및 방향족 물질 모두 산화가 일어나는 비선택적 산화방식이다. 따라서 산화 메커니즘 및 산화력 차이에 의하여 O₃ + H₂O₂ 처리 수에서 O₃ 처리수보다 큰 DOC 저감이 나타나는 것으로 판단되어졌다. SUVA값의 경우 방향족 유기물질을 선택적으로 산화하는 O₃과 달리 O₃ + H₂O₂에서는 방향족 유기물질과 지방족 유기물질의 저감이 같이 나타나기 때문에(Ebru et al., 2009), 이로 인한 간섭영향에 의해 O₃ 보다 방향족 물질의 저감 효율이 낮은 영향으로 판단되어졌다.

3.6 하천수의 오존처리 기반 전처리 방법(O₃, O₃ + H₂O₂)에 따른 EEM & LC-OCD

O₃ 및 O₃ + H₂O₂ 전처리 공정에 따른 LC-OCD 및 EEM

결과를 Fig. 6 & Fig. 7에 나타내었다. LC-OCD 분석 결과 탄천원수 대비 O₃ 처리수의 경우 humic substances와 building blocks 부분은 각각 32%, 28% 저감이 되며, LMW neutrals와 LMW acids 부분은 각 100%, 55% 증가되는 것을 확인하였다. 이는 O₃ 산화에 의해 휴믹물질의 저감과 고분자 물질의 저분자화가 이루어진 영향으로 판단되었다 (Yan et al., 2007; Treguer et al., 2010; Molnar et al., 2013).

O₃ + H₂O₂ 처리수의 경우 humic substances와 building blocks 부분은 각각 24%, 30.2% 저감이 되며, LMW neutrals와 LMW acids 부분은 90%, 13% 증가되는 것을 확인하였다. 이는 OH라디칼의 산화에 의한 유기물 분해에 따라 고분자 물질의 저분자화가 나타난 영향으로 판단되며(von Gunten et al., 1994), O₃ 처리수 대비 O₃ + H₂O₂에서

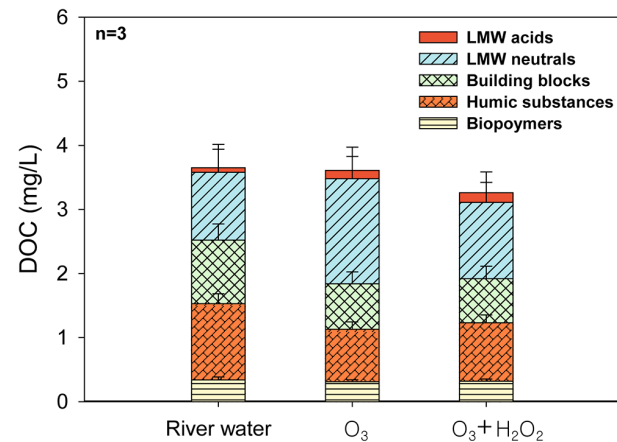


Fig. 6. Changes in contents of dissolved organic carbon fractions determined by LC-OCD via O₃ and O₃+H₂O₂.

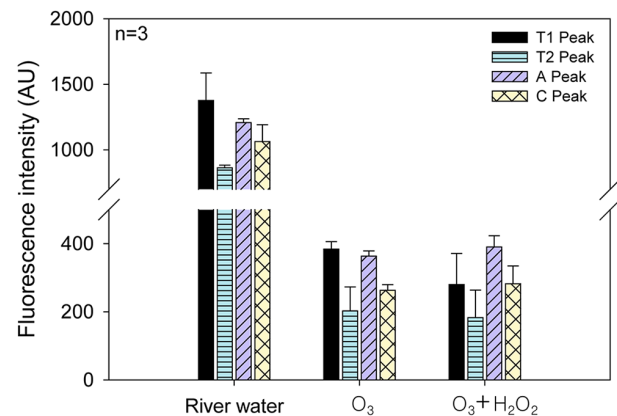


Fig. 7. Changes in fluorescence intensity in T1, T2, A and C peaks via O₃ and O₃+H₂O₂.

pp. 077-087
pp. 089-096
pp. 097-106
pp. 107-113
pp. 115-122
pp. 123-130
pp. 131-143
pp. 145-152
pp. 153-158
pp. 159-168
pp. 169-181
pp. 183-192
pp. 193-200

LMW neutrals 와 LMW acids 영역의 증가량이 낮은 것($p < 0.05$)은 OH라디칼에 의한 산화에서 방향족 유기물질과 지방족 유기물질의 저감이 같이 나타나기 때문으로 판단되었다 (Ebru et al., 2009). LMW neutrals 와 LMW acids 영역은 저분자 물질로서 알콜, 알데히드, 케톤 및 아미노산 계열 등의 유기물로 구성되어있다 (Huber et al., 2002). 또한 저분자 유기물은 상대적으로 고분자 유기물과 비교하여 미생물이 빠르게 가용 가능하며, 동화유기탄소를 구성하는 주요 성분이다 (Nawrocki et al., 2003; Hammes et al., 2006). 따라서 $O_3 + H_2O_2$ 처리수 대비 더 많은 LMW neutrals 와 LMW acids를 갖는 O_3 처리수가 $O_3 + H_2O_2$ 처리수보다 생분해에 더 용이할 것으로 판단되어졌다.

EEM 분석 결과에서는 O_3 처리수와 $O_3 + H_2O_2$ 처리수의 모든 형광에서 탄천원수 대비 약 40~75% 저감이 나타내는 것을 확인하였으며, 이는 O_3 과 $O_3 + H_2O_2$ 산화로 형광특성을 가지고 있는 방향족 유기물 구조가 분해되어 형광강도가 저감된 것으로 판단되었다 (So, 2016). O_3 처리수와 $O_3 + H_2O_2$ 처리수의 EEM 영역별 형광강도를 비교해보면 O_3 처리수의 A Peak과 C Peak에서 각각 2% 더 저감되는 것을 확인하였으며 T1 Peak, T2 Peak은 각각 10%, 2% 덜 저감되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 결과는 유의성 판단지표인 p-value값이 유의수준인 0.05보다 높은 값이 나타나는 것을 통하여 저감의 차이는 큰 차이가 없음을 확인하였다.

3.7 하천수의 오존처리 기반 전처리 방법(O_3 , $O_3 + H_2O_2$)에 따른 BDOC & AOC

탄천원수, O_3 처리된 탄천수와 $O_3 + H_2O_2$ 처리된 탄천수의 생분해성을 파악하기 위하여 생물학적 안정성 지표인 BDOC 및 AOC 분석 진행 및 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 먼저 BDOC 결과를 보면 탄천원수는 1.2 mg/L O_3 처리수는 2.4 mg/L $O_3 + H_2O_2$ 처리수는 2.2 mg/L로 나타났으며, 탄천원수 대비 O_3 처리수는 2배, $O_3 + H_2O_2$ 처리수는 1.8배 증가했다. 이는 전처리에 따른 산화에 의한 방향족 유기물 구조의 분해에 의한 소수성 유기물의 친수성화 와 유기물 분해에 따라 고분자 물질의 저분자화가 나타난 영향으로 판단되었다 (Treguer et al., 2010; Molnar et al., 2013).

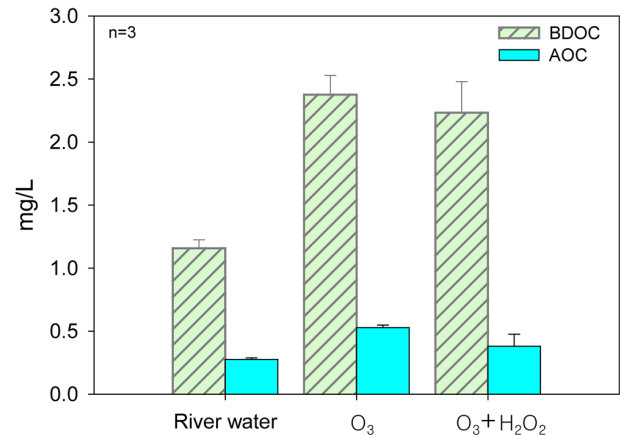


Fig. 8. Increases of BDOC and AOC via O_3 and $O_3 + H_2O_2$.

AOC결과에서는 탄천원수 276.5 $\mu\text{g/L}$ O_3 처리수는 528.5 $\mu\text{g/L}$, $O_3 + H_2O_2$ 처리수는 380.8 $\mu\text{g/L}$ 로, 탄천원수 대비 O_3 처리수는 1.9배, $O_3 + H_2O_2$ 처리수는 1.4배 증가를 나타냈다. 전 처리에 따른 AOC의 증가 역시 산화에 의한 방향족 유기물 구조의 분해에 의한 소수성 유기물의 친수성화 및 유기물 분해에 따라 고분자 물질의 저분자화가 나타난 영향으로 판단되었다 (Treguer et al., 2010; Molnar et al., 2013). BDOC와 AOC 결과 모두에서 O_3 처리수가 $O_3 + H_2O_2$ 처리수에 비해 높은 값이 나타나는 경향이 나타났는데, 이는 $O_3 + H_2O_2$ 에서는 방향족 유기물질의 저감과 함께 미생물의 소비에 용이한 지방족 유기물질의 저감이 같이 나타나기 때문으로 판단된다 (Ebru et al., 2009).

4. 결 론

본 BDOC 및 AOC 측정방법에 따른 생분해성 유기물 특성을 파악하고자 하였으며, 오존 기반 전처리에 따른 원수의 생분해성 유기물 특성을 조사하였다.

- 함양대상 원수를 BDOC 및 AOC 배양법에 따라 배양하면서 유기물 특성을 파악한 결과 두 방법 모두 배양 이후 각각 15%, 6% 정도 DOC 저감이 나타나는 것을 확인하였다. EEM 분석을 통한 유기물 형광특성 분석에서 상대적으로 생물학적으로 분해 가능한 유기물의 형광 특성 영역을 가진 T1, T2 Peak이 분해속도가 느린 유기물질의 형광 특성인 A, C Peak에 비해 저감이 크게 나타났으며 이를 통해 두 배양법 모두 미생물에 의한 생물



- 학적 분해기작에 의하여 유기물의 저감이 나타난다는 것을 확인 할 수 있었다. 평가방법에 따라 배양기 내 총세균 개체 수가 약 150배 정도 BDOC 방법이 더 많음을 확인하였으며, 이로 인한 차이 발생으로 인하여 유기물 저감은 BDOC 배양법에서 더 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.
- 유기물 분자량에 따른 저감 평가를 위해 LC-OCD를 분석한 결과, BDOC 배양법에서는 생분해에 용이하다고 알려진 LMW 부분이 약 15% 저감을 보였으며, 비교적 큰 분자량으로 알려진 유기물 biopolymers 또한 66% 저감이 나타나는 것을 확인했다. 이는 BDOC 반응기 내에 모래층 흡착에 의한 제거도 기여했을 것으로 판단한다. 반면 AOC 배양법에서는 LMW 부분이 11%, biopolymers 부분의 경우 6% 저감이 되었으며 BDOC 배양법과 비교하여 biopolymers의 저감이 거의 없음을 확인했다. 이를 통하여 AOC 배양법에서는 미생물에 의한 생분해가 주요 분해기작으로 작용하는 반면, BDOC 배양법에서는 부유세균 및 부착세균에 의한 생분해와 함께 모래층에서의 흡착 영향도 존재함을 있을 것으로 판단한다.
 - O₃ 처리 및 O₃ + H₂O₂ 전처리를 한 결과, 방향족 물질의 저감이 나타났으며 이에 따라 원수대비 SUVA값이 감소하는 것을 확인했다. LC-OCD 분석 결과 O₃ 처리의 경우 원수 대비 humic substances 부분이 약 32% 저감하며, LMW 유기물에서 약 2.5배 증가되는 것을 확인하였다. O₃ + H₂O₂ 처리수는 humic substances 부분이 약 24% 저감되며, LMW 유기물에서 약 2배 정도 증가하여 O₃ 처리수와 유사한 경향을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 두 산화방법에 의해 방향족물질의 저감 및 고분자 물질의 저분자화가 나타난 것으로 판단되었다. O₃ + H₂O₂ 처리수는 OH라디칼에 의한 산화로 방향족 물질뿐 아니라 지방족 물질들의 산화도 같이 이루어지는 이유로 O₃ 처리수 대비 비선택적 산화로 인하여 총유기물의 무기화가 높아 humic substances의 저감효율이 상대적으로 떨어졌으며, LMW 유기물 증가량에서도 차이가 나타난 것으로 판단되었다.
 - 탄천원수, O₃ 처리된 탄천수와 O₃ + H₂O₂ 처리된 탄천수의 BDOC 결과를 보면 탄천원수는 1.2 mg/L O₃ 처리수는 2.4 mg/L O₃ + H₂O₂ 처리수는 2.2 mg/L

로 나타났으며, 탄천원수 대비 O₃ 처리수는 2.0배, O₃ + H₂O₂ 처리수는 1.8배 증가했다. 이는 전처리에 따른 산화에 의한 방향족 유기물 구조의 분해에 의한 고분자 물질의 저분자화가 나타난 영향으로 판단되었다. 또한 AOC결과에서는 탄천원수 277 $\mu\text{g/L}$, O₃ 처리수는 529 $\mu\text{g/L}$, O₃ + H₂O₂ 처리수는 381 $\mu\text{g/L}$ 로 탄천원수 대비 O₃ 처리수는 1.9배, O₃ + H₂O₂ 처리수는 1.4배 증가를 나타내 BDOC 결과와 유사한 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

사 사

본 연구는 국토교통기술촉진연구사업의 연구비지원(17CTAP-C114969-02)에 의해 수행되었습니다.

References

- Coble, P.G. (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color, *Chem. Rev.*, 107(2), 402-418.
- Chang, I.H., Im, J.Y. and Cho, G.C. (2016). Introduction of Microbial Biopolymers in Soil Treatment for Future Environmentally-Friendly and Sustainable Geotechnical Engineering, *Sustainability*, 8(3), 251.
- Ebru, C.C. and Fikret, K. (2009). Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 44(6), 630-638.
- Fellman, J.B., Hood, E. and Spencer, R.G. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review, *Limnol. Oceanogr.*, 55(6), 2452-2462.
- Grünheid, S., Amy, G. and Jekel, M. (2005). Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge, *Water Res.*, 39(14), 3219-3228.
- Hammes, F.A. and Egli, T. (2005). New method for assimilable organic carbon determination using flow-cytometric enumeration and a natural microbial consortium as inoculum, *Environ. Sci. Technol.*, 39(9), 3289-3294.
- Hammes, F., Salhi, E., Köster, O., Kaiser, H.P., Egli, T. and Von Gunten, U. (2006). Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-product and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water, *Water Res.*, 40(12), 2275-2286.
- Huber, S.A. and Frimmel, F.H. (1996). Gelchromatographie mit

pp. 077-087
pp. 089-096
pp. 097-106
pp. 107-113
pp. 115-122
pp. 123-130
pp. 131-143
pp. 145-152
pp. 153-158
pp. 159-168
pp. 169-181
pp. 183-192
pp. 193-200

- Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasser inhaltsstoffe, *Vom Wasser*, 86, 277-290.
- Huber, S.A. (2002). Significance, origin, and fate of natural organic matter in boiler feedwater preparation using surface water, *Ultrapure water*, 4, 18-24.
- Joret, J.C. and Lévi, Y. (1986). Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique, *Tribune du Cebedeau*, 39, 3-9.
- Kim, H.S., Korea Water Resources Corporation, (2003). Sustainable Groundwater Development and Artificial Recharge.
- LeChevallier, M.W., Schulz, W. and Lee, R.G. (1991). Bacterial nutrients in drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 57(3), 857-862.
- Lee, K.Y. and Bae, Y.H., Gyeonggi Research Institute, (2008). A study on the Strategies of Acquiring Water Resources by Using Wells near Surface Water, 1-83.
- Lee, W. M. (2016). Effects of pretreatment on the performance of artificial recharge, Master's Thesis, Sejong University, Seoul, Korea.
- Molnar, J., Agbaba, J., Dalmacija, B., Tubić, A., Krčmar, D., Maletić, S. and Tomašević, D. (2013). The effects of matrices and ozone dose on changes in the characteristics of natural organic matter, *J. Chem. Eng.*, 222, 435-443.
- Mogren, E.M., Scaropino, P. and Summers, R.S. (1990). Measurement of biodegradable dissolved organic carbon in drinking water, *Proceeding of American Water Works Association Annual Conference*, Cincinnati.
- Nawrocki, J., Świetlik, J., Raczek-Stanisławiak, U., Dąbrowska, A., Biłozor, S. and Ilecki, W. (2003). Influence of Ozonation Conditions on Aldehyde and Carboxylic Acid Formation, *Ozone: Sci. Eng.*, 25(1), 53-62.
- Park, J. W. (2016). Evaluating organic matter characteristics and biological stability in a drinking water treatment plant, Master's Thesis, Sejong University, Seoul, Korea.
- Ribas, F., Frias, J. and Lucena, F. (1991). A new dynamic method for the rapid determination of the biodegradable dissolved organic carbon in drinking water, *J. Appl. Bacteriol.* 71, 371-378.
- Servais, P., Billen, G. and Hascoët, M.C. (1987). Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters, *Water Res.*, 21(4), 445-450.
- Servais, P., Billen, G., Bouillot, P. and Benezet, M. (1992). A pilot study of biological GAC filtration in drinking water, *Aqua.*, 41, 163-168.
- Sin, J.S., Jung, J.H., O, K.D. and Na, K.H. (2001). Prediction of water quality in Tan stream of the Han river, *J. Environ. Health Sci.*, 27(3), 49-56.
- So, S. H. (2016). Fate of algae derived organic matter and pharmaceutically active compounds in managed- aquifer recharge, Master's Thesis, Sejong University, Seoul, Korea.
- Son, H.J., Roh, J.S. and Kang, L.S. (2004). Determination of BDOCrapid and BDOCslow using Batch Bio-reactor, *J. Korean Soc. Water Qual.*, 20(4), 357-364.
- Treguer, R., Tatin, R., Couvert, A., Wolbert, D. and Tazi-Pain, A. (2010). Ozonation effect on natural organic matter adsorption and biodegradation - application to a membrane bioreactor containing activated carbon for drinking water production, *Water Res.*, 44(3), 781-788.
- Excitation-Emission Matrices(EEMs), United States Geological Survey - Organic Matter Research Method (2013). <http://or.water.usgs.gov/proj/carbon/EEMS.html> (March 30, 2018).
- Van der Kooij, D., Hijnen, W.A. M. and Kruithof, J.C. (1989). The effects of ozonation, biological filtration and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon (AOC) in drinking water, *Ozone : Sci. Eng.*, 11, 297-311.
- Van der Kooij, D. (1992). Assimilable organic carbon as an indicator of bacterial regrowth, *J. Am. Water Works Ass.*, 84, 57-65.
- Von Gunten, U. and Hoigné, J. (1994). Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1234-1242.
- Wen, G., Kötzsch, S., Vital, M., Egli, T., and Ma, J. (2015). BioMig--A Method to Evaluate the Potential Release of Compounds from and the Formation of Biofilms on Polymeric Materials in Contact with Drinking Water, *Environ. Sci. Technol.*, 49(19), 11659-11669.
- Yan, M., Wang, D., Shi, B., Wang, M., and Yan, Y. (2007). Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical North-China source water, *Chemosphere*, 69(11), 1695-1702.
- Zhao, B. (2007). Biostability in drinking water distribution system in a changing water quality environment using corrosion inhibitors, *Electronic Theses and Dissertations*, 3428.