

Research Paper

## 생물반응 인공습지 내 DOM 변동 및 저감효과 평가

주광진\* · 이종준\* · 김태경\* · 최이송\* · 장광현\*\* · 주진철\*\*\* · 오종민\*\*

경희대학교 환경응용과학과 \*, 경희대학교 환경학 및 환경공학과의 \*\*, 한밭대학교 환경공학과의\*\*\*

### Evaluation of DOM Variations and Reduction Effects in Bioreaction Artificial Wetland

Kwangjin Joo\* · Jongjun Lee\* · Tea-Kyung Kim\* · Isong Choi\* ·  
Kwang-hyeon Chang\*\* · Jinchul Joo\*\*\* · Jongmin Oh\*\*

Department of Environmental Applications, Kyung Hee University \*,  
Department of Environmental science and Engineering, Kyung Hee University \*\*,  
Department of Environmental Engineering, Hanbat National University \*\*\*

**요약:** 본 연구에서는 생물반응 인공습지 내 용존유기물질의 변동 및 저감특성을 모니터링할 목적으로 수직·수평 흐름 습지를 직렬로 복합 적용하여 호기, 혐기상태의 흐름조건을 만들어 주었고 기능성 여재를 충진한 인공습지를 고안하여 아크릴 반응조로 제작 후 성능평가를 진행하였다. 수직·수평의 인공습지의 경우 호기 및 혐기조건을 평가하기 위해 반응조 내 용존산소(DO) 농도를 측정해본 결과 호기상태의 수직흐름인공습지에서는 2.7 mg/L, 혐기상태의 수평 흐름인공습지에서는 N.D.로 측정되어 운전조건에 부합하였다. 운전시간은 140 min, 80 min, 60 min으로 변경하며 실험을 진행을 하였으며, 운전시간에 따른 자연폭기시간 20 min을 동일하게 설정해 주고 실험을 진행하였다. 운전시간 모두 미생물의 활동으로 인한 결과를 보였으며, 3D-EEM에서는 운전시간을 길게 가져갈수록 난분해성 휴믹계물질구역인 III, V구역의 유기물에서 높은 저감효과를 보이는 것으로 확인되었다. 향후 저감효과에 대한 메커니즘 분석에 대한 연구는 추가로 진행될 필요가 있을 것으로 사료되지만, 본 연구결과는 향후 인공습지를 활용한 난분해성 물질의 저감을 위한 기술발전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

**주요어:** 용존유기물질, 인공습지, EEM

First Author: Kwangjin Joo, Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea, Tel: +82-31-201-2125, E-mail: rhkdwls789@hanmail.net

Corresponding Author: Jongmin Oh, Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea, Tel: +82-31-201-2461, E-mail: jmoh@khu.ac.kr

Co-Authors: Jongjun Lee, Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea, Tel: +82-31-201-2125, E-mail: jjoollee87@naver.com

Tae-Kyung Kim, Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea, Tel: +82-31-201-2125, E-mail: kurki2002@naver.com

Isong Choi, Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea, Tel: +82-31-201-2125, E-mail: kurki2002@naver.com

Kwang-Hyeon Chang, Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University, Yongin 17104, Korea, Tel: +82-31-201-2977, E-mail: chang38@khu.ac.kr

Jinchul Joo, Department of Environmental Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea, E-mail: chang38@khu.ac.kr

Received: 19 September, 2018. Revised: 16 October, 2018. Accepted: 8 December, 2018.

**Abstract:** In this study, the vertical and horizontal flow wetlands were combined in series to create conditions for flow in the exhalation and anaerobic state with the aim of monitoring the variability and reduction of dissolved organic matter in the bio-reactive artificial wetlands, and the performance assessment was conducted as acrylic reaction groups by designing artificial wetlands that filled the functional residuals. In case of artificial wetlands in vertical and horizontal planes, the concentration of dissolved oxygen (DO) in the reaction tank was measured as 2.7 mg/L in the vertical flow wetlands under exhalation, and N.D. in the horizontal flow artificial wetlands under anaerobic conditions. The test was carried out by changing the operation time to 140 min, 80 min, and 60 min. The test was conducted with the same natural operation time of 20 min depending on the operation time. All hours of operation were shown to be due to microbial activity. In 3D-EEM, it was found that the longer the driving time was taken, the more reduction the organic compounds in the areas of insoluble human resources, III and V. Further research on the mechanism analysis of future reduction effects is expected to be carried out, but the findings are expected to contribute to the development of technologies for reducing obfuscated substances using artificial wetlands in the future.

**Keyword:** DOM, Artificial Wetland, EEM

## I. 서론

호소와 하천은 국내 용수원의 상당 부분을 차지하고 있는 가운데 각종 산업 활동의 증가로 유기물질이 지속적으로 유입되어 축적되고 있다. 이로 인해 부영양화 및 오염이 심화되어 하천 및 호소수의 자정능력이 급격히 저하되고 있는 실정이다(Shim 2016). 수중 유기물질의 거동과 특성은 주된 환경적인 관심사가 되어왔는데 이러한 물질은 심미적인 영향을 주며, 미량 유해 오염물질의 전달에 기여하며, 정수과정 중 염소와 반응하여 인체에 유해한 소독부산물질(disinfection by-products, DBPs)을 생성하고, 표류수에서 광화학적 과정에 영향을 미치기 때문이다(NIER 2010).

용존유기물질(dissolved organic matter, DOM)은 하천, 호소, 지하수, 해수, 침출수, 하폐수 등 어디에나 존재하는 물질로써 자연유기물(natural organic matter, NOM)로 부터 유래한다. 자연유기물은 크게 두 가지로 분류되는데 토양 서식 동식물의 잔재와 부식물 등 휴믹화작용을 거쳐 형성되는 난분해성물질과 미생물 생리작용 및 자기분해에 의해 생

성된 단백질, 탄수화물, 유기산등의 생분해성 물질로 구분된다(Hur 2006).

이들의 일부는 수중에서 형광성을 띠는 형광용존유기물(fluorescence dissolved substances, FDOM) 상태로 존재하며 난분해성 물질은 휴믹계물질(humic substances)인 휴믹산(humic-like acid) 및 펄빅산(fulvic-like acid)으로 구성되고, 생분해성물질은 단백질계물질(protein-like substances)인 트립토판(tryptophan-like) 및 티로신(tyrosine-like)으로 이루어진다(Hudson 2007).

DOM의 가장 큰 특징은 단일물질로 구성되어 있지 않고 다양한 물질로 이루어진 비균질성 물질로 여기에는 탄수화물, 단백질, 아미노산, 유기산, 리그닌(lignin) 및 각종 생고분자물질이 포함되어 다양한 생성 기원이나 생성 경로에서 짐작 할 수 있다(Hur 2006).

일반적으로 하천수, 지하수 등에 공통적으로 함유되어 있는 용존 유기물질은 내부생성(autochthonous) 물질과 외부생성(allochthonous)물질로 구분된다. 내부생성 물질은 미생물에 의한 유기물의 분해와, 미생물의 대사물질 및 분비물질에 의해 수계에 존재한다.

Table 1. Chemical composition result of the ceramics media(wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
57.8	22.6	12.25	1.88	0.93	1.21	2.24	1.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	ZnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZrO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Ignition loss
0.21	0.09	0.01	0.03	0.02	0.306	0.09	2.21

외부생성물질은 수계의 토양, 산업과 산업활동, 그리고 하·폐수 처리장의 방류수에 의하여 수계 내로 유입된다 (Malcolm 1985; Steinberg 1985). 외부 점오염원이 적은 수계에서의 대부분의 DOM는 수계 내에서의 유기성 부식물의 분해와 용출에서 기원하며 호소와 지하수로 이동한다. 이러한 외부생성물질은 지하수와 담수의 상호교환이나 유출수에 의해 대상지역 내부로 이동되며 그 생성기원의 특징으로 인해 대부분 난분해성 자연유기물질의 주요 성분을 구성한다(Wetzel 2001; Hur 2006)

하천의 오염물질을 저감·관리하는 기술 중 인공습지는 습지가 보유하고 있는 능력과 침전, 미생물 분해, 식생을 이용하여 정화능력을 극대화 시켜 수질오염물질을 저감하는 시설로 수질정화에 있어 다양한 장점이 있지만, 상대적으로 체류시간이 길고, 처리효율이 낮으며, 넓은 부지면적을 필요로 하는 단점이 있어 현장 적용 시 실용적 측면에서 어려움이 있다 (Choi 2009). 이러한 단점을 극복하기 위해 본 연구에서는 여재를 활용하여 컴팩트한 구조로 설계하였으며, 수직·수평 흐름에 의한 호기, 혐기조건을 조성하고 유입-운전-자연폭기 방식의 간헐흐름식 처리를 함으로서 오염물질 저감효율을 향상시킬 수 있는 정화기술을 개발하고자 하였다.

따라서 본 연구의 목적은 기존의 하천 및 호소 오염물질 처리 기술인 인공습지의 흐름을 변형한 공법을 설계하여 DOM물질의 제거에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구를 진행하고자 하였고 새로운 습지기술을 개발하기 위하여 반응조를 구성하고 각 운전 cycle 별 시간에 따른 형광분석을 통해 비교·평가함으로써 기존의 인공습지 보다 높은 처리효율을 갖고 효율성 높은 수질오염 억제기술을 확보하기 위한 것이다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 대상 여재

본 연구에서 활용된 여재는 주된 함유물질이 석영(SiO<sub>2</sub>), 정 장 석 KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 할 로 이 사 이 트 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), 카올린 (H<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>), 자철석 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 침철광(FeOOH), 버미쿠라이트 6종으로 이루어져 있다. 여재는 재료혼합-성형-건조-소성의 과정을 거쳐 제작되었으며, 건조 조건은 열풍 건조 시 50 - 100℃에서 10 - 30 분, 송풍 건조 시 같은 온도에서 1 시간으로 수분 함유율을 13% 이하로 하였다. 여재의 소성은 소성로에 100 - 200℃의 온도 범위에서 투입되어 20 - 30 분 동안 550 - 750℃까지 승온시킨 후, 750 - 1,000℃의 온도 범위에서 10 - 15 분간 소성하였다. 여재의 주성분은 Si, Al 및 Fe 등이며 그 밖의 자세한 화학적 조성 성분에 대한 것은 Table 1에 제시하였다.

### 2. 생물반응 인공습지 제작 및 시설 제원

생물반응 인공습지는 수직지하흐름인공습지 (vertical subsurface flow artificial wetland, VSF-AW), 수평지하흐름인공습지 (horizontal subsurface flow artificial wetland, HSF-AW)로 이루어져 있다. VSF-AW와 HSF-AW를 아크릴 반응조로 제작 한 후 직렬로 복합적용 하여 Lab Scale 실험을 진행하였다. 반응조의 제원은 환경부(비점오염저감시설의 설치 및 관리·운영 매뉴얼 2016)에서 발간한 매뉴얼을 참고하여 첫 번째 단계 200 × 200 × 1,000 mm 크기의 유량공급기능을 가진 유량 공급조를 설치하였고, 두 번째 단계 장폭비 2:1 비율로 600 × 300 × 1,000 mm 크기의 VSF-AW 습지모형, 세 번째 단계 장폭비 3:1 이상의 비율로 1,000 × 300 × 1,000 mm

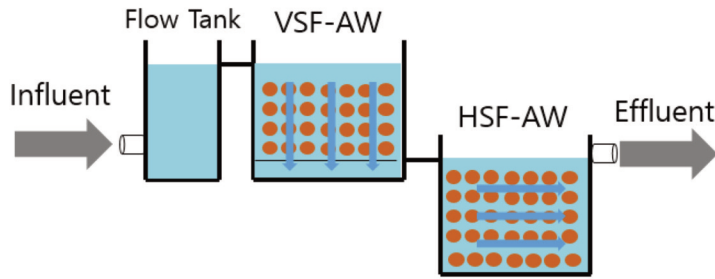


Figure 1. Reactor flow diagram

크기의 HSF-AW 습지모형을 설치하였다. 반응조 내 충전된 여재는 VSF-AW 습지모형에 5 - 8 mm 크기의 여재와 15 - 25 mm 크기의 여재를 각각 30 cm 높이로 상부와 하부에 충전하였고, HSF-AW 습지모형은 15 - 25 mm 크기의 여재를 60 cm 높이로 충전하여 실험을 진행하였다.

유입수의 농도 조건을 맞추기 위하여 본 연구에서는 하수처리장의 반송 슬러지를 희석하여 농도 조절을 하였다. 유입수 농도는 우리나라 주요 하천의 평균적 농도에 근거를 두어 SS의 농도는 14.8 - 59.2 mg/L, T-N의 농도는 4.260 - 8.544 mg/L, T-P의 농도는 0.276 - 0.894 mg/L의 범위로 설정하여 실험을 진행하였다. 물과 반송 슬러지의 혼합비는 일정하게 가져갔지만 슬러지농도의 변동성 때문에 유입수가 일정한 농도로 유입되지 않았고 변동이 있었다.

본 시설은 유입수가 유량공급조에 유입되면 비중차에 의해 고액분리가 일어나고 일정 유량에 도달하면 사이펀 작용에 의해 VSF-AW 습지모형으로 공급되는 구조로, VSF-AW 습지모형에서는 유입수를 원형 아크릴관에 통과한 후 일정한 크기의 유출구를 통해 자연유하 방식에 의하여 공급하였다. VSF-AW의 경우 시료가 완전 배수되고 자연폭기를 반복함으로써 여재의 접촉산화로 자연폭기가 이루어지게 된다. 공급된 유량은 여과, 흡착, 생물작용 등을 통해 처리한 후 HSF-AW 습지모형으로 유출된다. HSF-AW 습지모형에서는 평형 흐름과정에서 무산소, 혐기조건으로 변환되며, 일정 유량은 물에 잠겨있는 상태를 유지함으로써 최종적으로 혐기상태로 전환된다. 결국 본 반응조는 여재에 의한 정화작용뿐 아니

라 여재 사이에 자연 발생된 미생물에 의한 생물학적 작용을 통해 정화효율을 높일 수 있도록 고안된 시설이다. 본 시설은 궁극적으로 사이펀 작용을 활용하는 시설로 일정유량이 유량공급조에 채워진 후 전체로 공급되는 방식이므로 간헐식 방식으로 운전되며, 운전시간은 Table 2에 나타내었다. 하지만 정확한 실험 진행을 위해 사이펀 작용을 이용하지 않고 정량펌프(Shenchen Pump, YZ35)를 사용하여 유입수를 반응조로 공급하였다. VSF-AW 기준으로 운전 순서는 유입-정화-자연폭기 순으로 진행되며, HSF-AW를 지나 유출되는 형식으로, 자연폭기는 VSF-AW 반응조의 운전이 끝난 후 공급 사이에 충분한 공기가 공급될 수 있도록 대기중에 노출되는 시간이다 (Fig. 1).

실험의 운전시간은 1 Cycle로 하여 운전되었으며, Cycle별 시간에 따른 저감효율 평가를 위해 각각 운전시간 모두 공기노출 시간인 자연폭기 시간을 20 min으로 동일하게 설정하였고, 총 운전시간에서 자연폭기 시간을 제외한 120 min, 60 min, 40 min의 반응조 운전시간으로 운전하였다. 운전시간은 HSF-AW에서 항상 일정유량이 차있는 상태로 존재하기 때문에 VSF-AW에서 유입이 시작되고 완전 배수가 일어나는 시점까지 측정하였다. 유입유량의 경우 정량펌프를 사용해 3 L/min의 유량으로 일정하게 유입시켰으며, 유출유량을 조절하여 반응조 운전시간을 조절하였다.

Table 2. List of environmental parameters used for the prediction

Total running time	Reactor running time	Aeration time
140 min	120 min	20 min
80 min	60 min	20 min
60 min	40 min	20 min

### 3. 실험 및 분석방법

#### 1) 시료 채취

시료 채취는 유입수와 유출수를 채수하여 이화학분석 및 형광분석을 진행하였다. 수온(temperature), pH(hydrogen exponent), DO(dissolved oxygen)는 유입 및 VSF-AW, HSF-AW 유출에서 각 항목 측정기로 직접 측정하였다.

#### 2) 시료의 전처리

형광분석을 위한 시료는 전처리 과정이 필요하여 먼저 0.7  $\mu\text{m}$  GF/F (Whatman, Germany)로 여과하였다. 여과된 시료는 UV-VIS spectro photometer에서 254 nm 흡광도 값이 0.1 이하가 되도록 희석하여 용존 유기물 자체가 흡수하는 빛으로 생길 수 있는 영향을 최소화 하였다(Baker 2001; Lee 2016). 또한, 1 N HCl로 pH 3 이하로 조정하여 pH가 높을 때 수중에 존재하는 금속이온이 용존유기물의 산성작용기에 결합하여 고유 형광스펙트럼을 간섭할 수 있는 가능성을 배제하였다(Chen 2003).

#### 3) 형광지표(Fluorescence Index)

Mcknight et al.(2001)는 여기파장 Ex370 nm에서 측정된 방출파장 스펙트럼의 형광세기 Em450/Em500 nm를 구하여 형광지표(fluorescence index, FI)로 제시하고, 내부생성 및 외부생성 기원을 유추하였다.

#### 4) 휴믹지표(Humification Index)

Huguet et al.(2009)는 여기파장 Ex254 nm에서 측정된 방출파장 스펙트럼의 형광세기 Em(435 - 480 nm)/(300 - 345 nm)의 비를 구하여 휴믹지표(humification index, HIX)로 제시하였고, 3D-

EEM(3D-Excitation Emission Matrix) 상에서 방출파장이 넓게 나타난다는 연구를 보고 하였다. 또한 이를 통해 외부로부터 유입된 토양 유기물의 휴믹화 정도를 알려주는 인자로 활용할 수 있다(Park 2017).

#### 5) 생물학적 지표(Biological Index)

Huguet et al. (2009)는 여기파장 Ex310 nm에서 측정된 방출파장 스펙트럼의 형광세기 Em380 nm/Em430 nm의 값을 구하여 생물학적 지표(biological index, BIX)로 제시하였고, Park(2017)은 용존유기물의 생성시기와 수환경 서식 미생물 활동에 의한 생분해 가능성을 지시하는 인자로 제시하고 있다.

#### 6) 3D-EEM(3D-Excitation Emission Matrix)

3D-EEM은 여기 및 방출 두 파장에 대해 전체적으로 동시에 스캐닝을 하여 3차원 정보를 얻어낼 수 있다. 3차원 형광 EEM은 전 파장에 대한 형광 스펙트럼을 포함하고 있기 때문에 특정 시료에 대해 전반적인 형광 특징을 파악하는데 효율적으로 쓰일 수 있다(Hur 2006). 다양한 용존유기물질로부터 파악된 파장별 형광특징은 단백질/아미노계 형광특징, 펩티산계 형광특징, 미생물 부산물 유사물질, 휴믹산계 형광특징으로 나뉜다.

Figure 2에서 Wen(2003)등은 일반적으로 I 및 II, IV구역의 경우 단순한 방향족 및 미생물 부산물과 관련 있으며, III구역의 경우 펩티산 유사물질, V구역의 경우 휴믹산(부식산)과 유사한 유기물과 관련 있다고 제시하였다. 또한 Coble(1996), Stedmon(2003)등은 산림, 토양, 동식물의 잔재 및 기타 퇴적물과 같은 수환경 외부로부터 유래된 외부생성 용존 유기물은 대부분 소수성, 난분해성 휴믹계물질이 주를 이루며 이의 함량이 클수록 주로 III, V구역의 피



Table 3. Each reactor measured value

	Influent	VSF-AW	HSF-AW
Temperature	12.16°C	13.67°C	12.95°C
pH	5.05	5.08	5.10
DO	N.D.	2.7 mg/L	N.D.

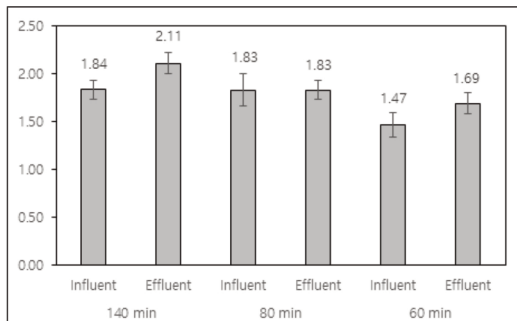


Figure 3. FI(fluorescence index) analysis

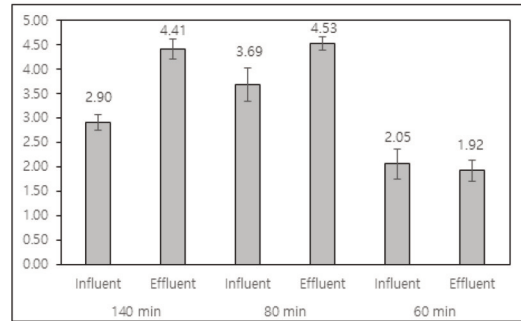


Figure 4. HIX(humification index) analysis

결과 FI의 값이 1에 가까울수록 토양 유기물질 생성에 기원을 둔 외부생성 용존 자연유기물질 성분이 많은 시료라고 제시하였으며, 2에 가까울수록 생물학적 기원을 가진 자체생성 용존 자연유기물질이 많은 시료라고 제시하였다.

형광지표 FI의 값은 Figure 3에 제시해 놓았으며, 운전시간 140 min의 경우 유입이 1.84, 유출이 2.11로 증가되었고, 80 min의 경우 유입과 유출이 동일한 1.83, 60 min의 경우 유입이 1.47, 유출이 1.69의 증가된 값을 보였다. 이는 인공습지의 반응을 거쳐 생물학적 기원을 가진 자체생성 용존 자연유기물질이 증가되었다고 판단된다.

### 3) HIX(휴믹지표) 분석

Huguet(2009)에서 휴믹지표인 HIX는 여기파장 Ex 254 nm에 대해 측정한 방출파장 Em(435 - 480 nm)/Em(300-345nm)에서 fluorescence intensity 적분 비율을 나타낸 지수로 제시하고 있다. Zsolnay (1999)은 HIX의 값이 높을수록 유기물 성상이 방향족 탄화구조가 많으며, 휴믹물질은 고분자의 단단한 구조로 이루어져있다고 제시하고 있으며, 이를 통해 외부로부터 유입된 토양유기물의 휴믹화 정도를 알려주는 인자로 활용할 수 있다고 하였다. 또한,

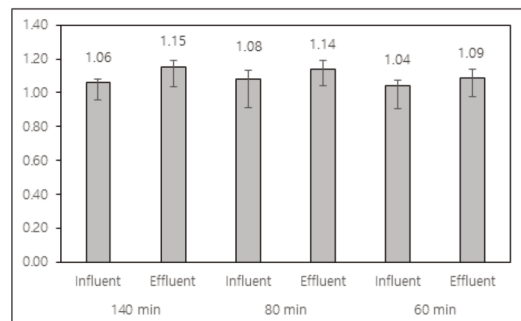


Figure 5. BIX(biological index) analysis

Bridwell(2010)은 HIX 값이 낮을수록 미생물로부터 비교적 부식되지 않은 DOM을 나타내며, 부패될수록 HIX 값은 점차 증가하고, 외부생성 자연유기물질은 주로 미생물에 의해 분해된 물질이 대부분 난분해성 자연유기물질의 성분을 구성한다고 제시하였다.

휴믹지표 HIX의 값은 Figure 4에 제시해 놓았으며, 운전시간 140 min의 경우 유입이 2.90, 유출이 4.41로 증가되었으며, 80 min의 경우도 유입, 유출이 3.69에서 4.53로 증가된 값을 나타냈다. 하지만 운전시간 60 min의 경우 유입이 2.05에서 유출이 1.92으로 떨어진 값을 나타냈다. 이는 운전시간 140 min, 80 min의 경우 미생물 활동이 활발히 일어나 용존 유기물을 분해시켜 분해된 물질로 인해 HIX 값

이 증가된 것으로 판단되며, 60 min의 경우 상대적으로 미생물의 분해가 저조하여 HIX 값이 감소되어 큰 효과가 없는 것으로 판단된다.

#### 4) BIX(생물학적 지표) 분석

Huguet(2009)에서 생물학적 지표인 BIX는 여기 파장  $E_x$  310nm에 대해 측정된 방출파장  $E_m$  380nm/ $E_m$ 430nm에서의 방출파장 비를 나타낸 값이라고 제시하였다. Lakowicz(2013)은 생물학적 지표인 BIX 값은 용존유기물의 생성시기와 수환경 서식 미생물 활동에 의한 생분해 가능성을 지시하는 인자로 제시하였다. 또한 BIX 값이 1보다 크면 미생물에 기인한 DOM과 상응성이 높으며, 0.6보다 작으며 토양에 기인한 DOM에 가깝다고 하였다.

생물학적 지표인 BIX의 값은 Figure 5에 제시해 놓았으며, 운전시간 140 min의 경우 유입이 1.06, 유

출이 1.15의 값을 나타내었으며, 운전시간 80 min의 경우 유입이 1.08, 유출이 1.14의 값을 나타냈다. 하지만 운전시간 60 min의 경우 유입과 유출이 동일한 1.04의 값을 나타내었다. 이는 140 min, 80 min, 60min 모두 1보다 커 미생물에 기인한 DOM 물질이라고 판단된다.

#### 5) 3D-EEM 분석

실험방법에 제시해 놓은 Figure 2에서 일반적으로 I 및 II, IV구역의 경우 단순한 방향족 및 미생물 부산물과 관련 있으며 III구역의 경우 펠릭산 유사물질, V구역의 경우 휴믹산(부식산)과 유사한 유기물과 관련 있다고 제시하였다.

운전시간 140 min, 80 min, 60 min의 3D-EEM 분석을 통해 구한 형광세기를 Sigmaplot을 이용해 Figure 6-8에 나타내었다. 운전시간 140 min, 80

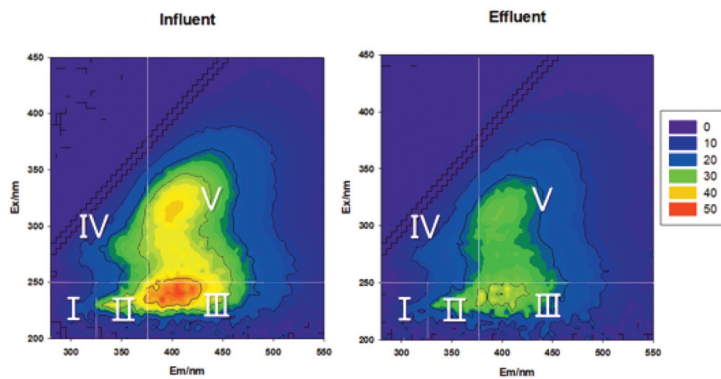


Figure 6. Result of 3D-EEM(Running time 140 min)

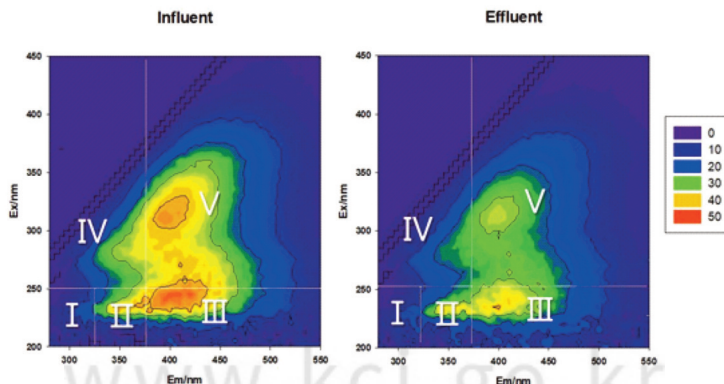


Figure 7. Result of 3D-EEM(Running time 80 min)

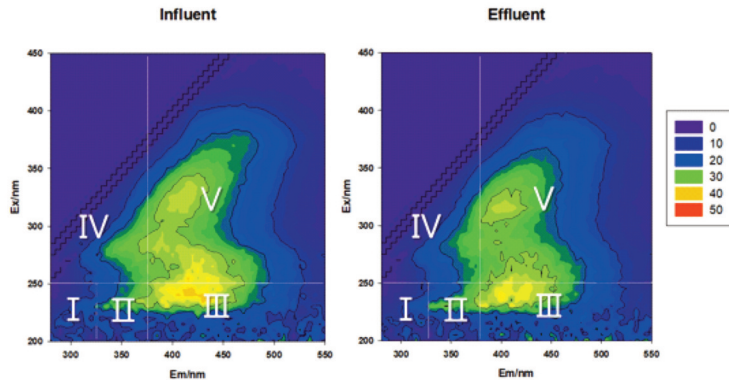


Figure 8. Result of 3D-EEM(Running time 60 min)

min, 60 min의 경우 모두 각 구역에 대해 저감효과가 있는 것을 볼 수 있다. 특히 140 min, 80 min, 60 min의 경우 III구역인 펠빅산 유사물질과 V구역인 휴믹산(부식산) 구역에서 눈에 띄게 저감된 것을 볼 수 있었다. III구역과 V구역은 난분해성 휴믹계 물질로 앞에서 제시하였고, 이는 난분해성 휴믹계 물질의 저감으로 볼 수 있다. 난분해성 휴믹계물질은 자연적으로 분해되기 어려우며 Lee(2016)에서 토양 내에서의 반감기는 약 100년 이상으로 제시하고 있어, 여재충진형 생물반응 인공습지에서는 난분해성 휴믹계물질의 저감 촉진 기능이 있는 것으로 판단된다.

DOM과 관련한 문헌은 여러가지 구역별 EEM 피크를 정량화 할 수 있는 분석 기술이 부족하며, 기존의 3D-EEM 형광 분광법은 수중 및 용존 유기물(DOM)을 특성화하기 위해 널리 사용되었다. 그러나 3D-EEM에 나타나는 형광 강도 데이터 포인트를 해석하는

것이 중요하여 Wen(2003)은 3D-EEM 형광 강도를 부피로 계산하여 양적기법인 FRI (fluorescence regional integration)를 개발하였다. 기존의 분석된 데이터를 기초로 5개의 영역으로 Figure 2와 동일하게 구간을 분류하였고 각 구간별 평균형광강도(mean fluorescence intensity, MFi)의 값과 3D-EEM 분석을 통해 구해진 데이터의 각 구간별  $\Phi_i$ (적분, Integral)을 곱하여 표준화된 Ex/Em 영역의  $\Phi_{i,n}$  값을 구할 수 있었다.

정량적 분석을 위해 계산된  $\Phi_{i,n}$  값은 각 운전시간별 그래프로 그려 Figure 9 - 11에 나타내었고 구역별 평균 저감효율은 Figure 12에 나타내었다. 운전시간별 MFi와  $\Phi$ 를 곱한  $\Phi_{i,n}$  값을 비교하였을 경우 I구역을 제외하고 모든 구역에서 저감 효과가 있는 것을 볼 수 있다. I구역은 수환경 내에 서식하는 수생 미생물 등의 생분해로부터 나온 용존유기물로 인해 증가되었다고 판단된다. 또한 운전시간 140

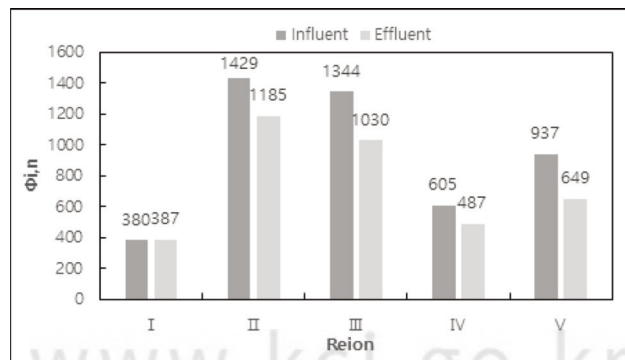


Figure 9. Result of intensity analysis(Running time 140 min)

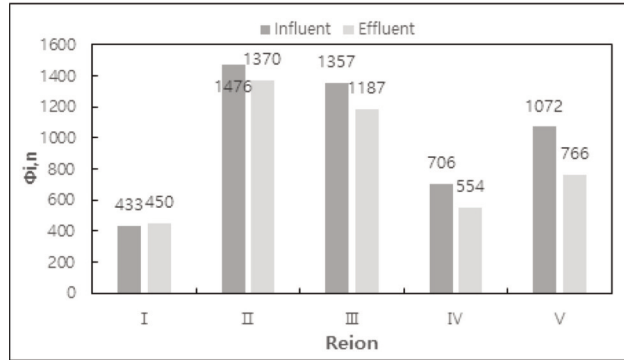


Figure 10. Result of intensity analysis(Running time 80 min)

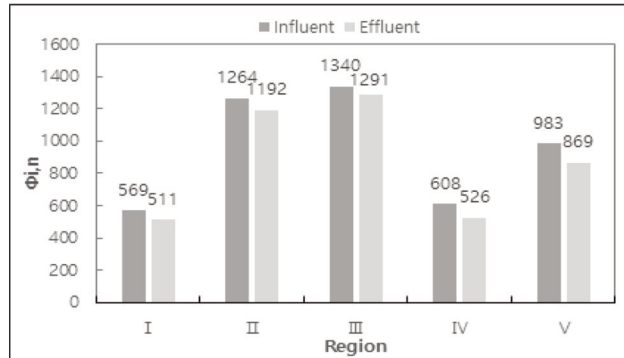


Figure 11. Result of intensity analysis(Running time 60 min)

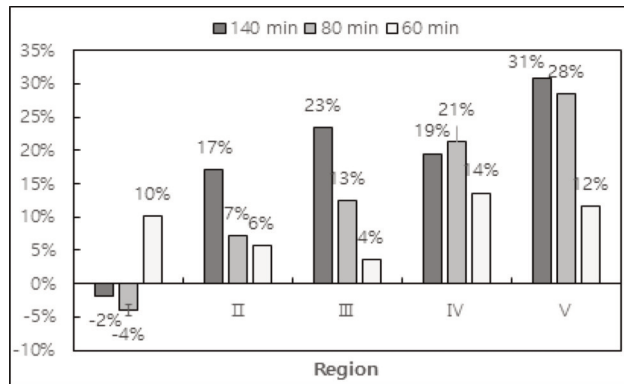


Figure 12. Average removal efficiency

min의 경우 I구역을 제외한 모든 구역에서 상대적으로 높은 저감 효율을 가졌고, 80 min의 경우 IV, V 구역에서 140 min과 동일하게 높은 저감 효율을 보였다. 하지만 60 min의 경우 전체적으로 저감효과는 있었지만, 상대적으로 낮은 저감효율을 보였다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 DOM(dissolved organic matter)의 제거 효율을 향상하기 위해 간헐식 운전, 여재 충전, 수직·수평 방식을 복합 적용한 새로운 인공습지 기술을 개발하고 각각 25회 이상 채수 후 그에 따른

성능평가를 진행하였다. 유입수, VSF-AW 습지모형, HSF-AW 습지모형 유출의 이화학적 현장 분석 결과, 수온, pH는 각각 12.16 - 13.67°C, 5.05 - 5.10의 결과 값을 보여 큰 차이를 보이지 않았지만 미생물의 대사로 인해 낮은 pH 값을 보였고, DO의 경우 유입수, VSF-AW처리수, HSF-AW처리수 각각 N.D., 2.7 mg/L, N.D.의 결과 값을 보여 VSF-AW 습지의 경우 시료가 완전 배수되고 자연폭기를 반복함으로써 간헐적인 여재의 접촉산화로 DO 값이 증가된 것으로 판단되며, HSF-AW 습지에서 혐기 상태를 유지하여 산소를 모두 소모한 것으로 사료된다. FI은 운전시간 80 min, 60 min과 140min을 비교해 보았을 경우 140 min이 다른 운전시간에 비해 미생물 활동이 활발하다고 판단된다. HIX는 외부로부터 유입된 토양유기물의 휴믹화 정도를 알려주는 인자로 활용할 수 있으며, 운전시간 140 min의 경우 80 min, 60 min에 비해 미생물 활동이 활발히 일어나 용존 유기물이 분해시켜 분해된 물질로 인해 HIX 값이 증가된 것으로 판단된다. BIX는 미생물 활동에 의한 생분해 가능성을 지시하는 인자로 제시하였고 운전시간 140 min, 80 min, 60 min의 경우 모두 미생물에 기인한 DOM 물질이라고 판단되며, 140 min, 80 min의 경우 생물학적 활동이 점차 증가되었지만, 60 min의 경우 생물학적 차이는 미미한 것으로 판단된다. 3D-EEM 운전시간 140 min, 80 min, 60 min 모두 각 구간에 대해 저감효과가 있는 것을 볼 수 있다. 특히 3D-EEM 그래프를 보았을 때 육안으로 특히 난분해성 휴믹계 물질인 III, V 구역에서 저감 효과를 보였다. 정량적 분석을 하기 위해 MF<sub>i</sub>와  $\Phi_i$ (적분, Integral) 값을 곱하여  $\Phi_{i,n}$  값을 구하였다. I 구역을 제외한 모든 구간에서 저감 효과가 있는 것으로 나타났으며, 운전시간 140 min의 경우 다른 운전시간보다 높은 저감 효율을 보였다.

본 연구의 이화학적, 형광분석의 저감효과에 대한 메커니즘 분석 측면에 대한 연구는 추가로 진행될 필요가 있을 것으로 사료되지만, 본 연구결과는 향후 인공습지를 활용한 난분해성 물질의 저감을 위한 기술발전에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

## V. 사사

본 연구는 국토교통부 물관리연구사업의 연구비 지원(과제번호 18AWMP-B098640-04)에 의해 수행되었습니다.

## References

- Baker A. 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*. 35(5): 948-953.
- Birdwell JE, Valsara KT. 2010. Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy. *Atmospheric Environment*. 44: 3246-3253.
- Chen W, Westerhoff P, LeenHeer LA, Booksh K. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental science & technology*. 37(24): 5701-5710.
- Chen Z, Hu C, Conmy RN, Muller-Karger F, Swarzenski P. 2007. Colored dissolved organic matter in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*. 104: 98-109.
- Choi DH. 2009. A Study on Improvement of Water Quality in Constructed Wetland Based on Various Mechanisms. Doctor's Thesis. Chungnam National University.
- Coble PG. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine chemistry*. 51(4): 325-346.
- Hudson N, Baker A, Reynolds D. 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural waste and polluted waters-a review. *River Research and*

- Applications. 23(6): 631-649.
- Huguet A, Vacher L, Relexans S, Saubusse S, Froidefond JM, Parlanti E. 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry*. 40: 706-719.
- Hunt JF, Ohno T. 2007. Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy an multiway analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55: 2121-2128.
- Hur J, Sin SG, Park SW. 2006. Characterizing Fluorescence Properties of Dissolved Organic Matter for Water Quality Management of Rivers and Lakes. *J. of KSEE*. 28(9): 940-948.
- Lakowicz JR. 2013. Principles of fluorescence spectroscopy. Springer Science & Business Media.
- Lee DH. 2016. Molecular structural characteristics of soil and sediment humic substances and correlation with phenanthrene sorption parameters. Doctor's Thesis, Seoul National University of Science and Technology.
- Lee EJ, Yoo GY, Jeong Y, Kim KU, Park JH & Oh NH. 2015. Comparison of UV-VIS and FDOM sensors for in situ monitoring of stream DOC concentrations. *Bio geosciences*. 12(10): 3109-3118.
- Lee KC, Park YJ, Kim YR, Park JY, Lee HG, Jegal BC. 2014. Formation Characteristics and Controls of Disinfection By-products in G Drinking Water Treatment Processes. The report of Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment. 27: 148-172.
- Lee SK, Park MS, Yeon SJ, Park DH. 2016. Optimization of chemical precipitation for phosphate removal from domestic wastewater. *Journal of Korea Society of Water and Wastewater*. 30(6): 663-671
- Malcolm RL. 1985. Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances. In *Humic Substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*, Edited by G. R. aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy. New York: John Wiley and sons.
- McKnight DM, Boyer EW, Westerhoff PK, Doran PT, Kulbe T, Andersen DT. 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*. 46: 38-48.
- Ministry of Environment. 2014. Future bureau of Creativity. Ministry of land, Infrastructure and Transport. Multi-server Joint planning report: Safe constant supply from algal bloom.
- National Institute of Environmental Research (NIEF). 2010. The increasing trend of refractory organic matters and the management plans for the han river basin, Hangang Sugye Gwanri Wiwonhoe.
- Park YH. 2017. Study on the characterization of dissolved organic matter in groundwater and surfacewater with fluorescence analysis. Kangwon National University.
- Shim JH, Kim SJ, Gang MG, Lee SI. 2016. Evaluation of Magnetite-Loess Composite as a Flocculant for Phosphorus Removal. *KSWST Jour. Wat. Treat*. 24(3): 39-48.
- Stedmon CA, Markager S, Bro R. 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine*

- Chemistry. 82(3): 239-254.
- Steinberg G, Muenster V. 1985. Geochemistry and Eco-logical Role of Humic Substances in Lake water. In Humic Substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, Isolation, and Characterization, Edited by G. R. aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw and P. MacCarthy. New York: John Wiley and sons.
- United Sates Environmental Protection Agency. 1990. Environmental Regulation and Technology: Autothermal Themophilic Aerobic Digestion of Municipal Wastewater Sludge. EPA/625/10-90/007.
- Wen C, Paul W, Jerry A, Leenheer Karl. B. 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. Environ. Sci. Technol. 37(24): 5701-5710.
- Wetzel RG. 2001. Limnology: Lake and River Ecosystems. Elsevier academic press, New York.
- Zsolnay A, Baigar E, Jimenez M, Steinweg B, Saccomandi F. 1999. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soil subjected to drying. Chemosphere. 38: 45-50.