

보건환경연구원보

The Report of Gyeonggi-do Institute of Health and Environment



경기도보건환경연구원

목 차

2008년 조사연구 보고

경기지역 상수원에서의 노로바이러스 분포 연구	11
유통한약재 중 유해물질에 관한 조사연구	25
NIRS를 이용한 들기름의 산가, 요오드가, 이종식용유지 정량법에 관한연구	35
청국장 발효과정 중 잔류농약 감소효과	43
UPLC/MS를 이용한 카바메이트계농약의 다성분동시분석 시험법 연구	51
미세먼지 예측정합도의 지역적 특성과 적중률 개선방안 연구	59
수원지역 주택단지 도로교통소음 조사	67
음식물쓰레기 자원화시설 운영개선에 관한 연구	79
산 침적 및 가수분해법을 이용한 갈대 및 왕겨의 가수분해 및 에탄올 발효	91
초임계 이산화탄소와 초음파를 이용한 오염토양으로부터 중금속의 제거	101
경기도내 골프장 조정지 관리 실태 조사 연구	111
분자생물학적 방법에 의한 남조류 독소 유전자의 검출	119
가축분뇨 정화시설의 실증 조사	125
차집유량 제어시스템을 이용한 오산천 유역 관거월류수 최적관리 방안 연구	135
먹는 샘물 중 미네랄 성분 조사 연구	141
팔당상류지역 개인하수처리시설 방류수 원단위농도 산정	151
유통중인 굴의 노로바이러스 오염도 조사	159
유통 건조식품의 합성첨가물 및 미생물학적 안전성 조사연구	167
음식물쓰레기 처리시설의 악취배출특성에 관한 연구	177
의정부 초등학교 운동장 토양 오염도 조사	185
경기북부지역 상수원수·정수의 입자크기분포 특성에 관한 연구	195

2008년 조사연구 보고

여 백

경기지역 상수원에서의 노로바이러스 분포 연구

조한길 · 옹금찬 · 박포현 · 김양희 · 김경아 · 이소현 · 김운호 · 임영식 · 배호정 · 이정복 · 김종찬
미생물팀

Detection of Water-borne Norovirus in Gyeonggi-Do, Korea

Han-Gil Cho, Kum-Chan Yong, Po-Hyun Park, Yang-Hee Kim, Kyung-A Kim,
So-Hyun Lee, Woon-Ho Kim, Young-Sik Lim, Ho-Jeong Bae, Jong-Bok Lee and
Jong-Chan Kim

Microbiology Team

Abstract : Noroviruses have been emerged as a leading cause of outbreak of acute viral gastroenteritis. In this study, water-borne noroviruses in Gyeonggi-Do were investigated by various tools. A total of 50 various water samples(including source-water, tap-water, stream-water, ground- waster) were processed and 12(24%) samples turned out to be norovirus positive by semi-nested reverse transcription(RT)-PCR and sequencing analysis. Seven different genotypes(GI-4, -5, -9, -10, and GII-3, -4, -7) were identified and the major genotype was GII-4. We also adopted real-time RT-PCR assays and developed 3'-minor groove binder(MGB)-DNA probe, and then validated with 21 genotypes of norovirus clinical samples. 10(20%) water samples were detected by real-time RT-PCR. The specificity and sensitivity of the assay was calculated as 87% and 42% based on the sequencing data. Because of inability to grow norovirus in cell culture, we tried total cell-culturable virus assay(TCVA) and the assays showed that 8(66%) of 12 detected in semi-nested RT-PCR and 9(90%) of 10 detected in real-time RT-PCR were identified as positive ones. These results indirectly revealed high possibility that detected noroviruses were infectious. Finally, water-borne noroviruses circulating in Gyeonggi-Do have been identified from various water samples and by newly selected real-time RT-PCR and TCVA. Molecular epidemiological information and the state-of-the-art tools associated with norovirus detection will be provided for investigators who are interested in development of diagnostic scheme and strategy of prevention of norovirus.

Key Words : Water-borne norovirus, Real-time RT-PCR, Total cell-culturable virus assay

요약 : 본 연구를 위해 2007년부터 2008년까지 경기도내에서 채수된 50건의 다양한 상수원 검체를 대상으로 노로바이러스 검출여부를 조사하였다. Semi-nested reverse transcription(RT)-PCR과 sequencing, 그리고 TA-cloning을 통한 sequencing 결과로 총 12건(24%)의 상수원 검체에서 노로바이러스를 검출하였다. Genogroup(G) I-4, -5, -9, -10형과 Genogroup(G) II-3, -4, -7형 등의 7가지 유전자형이 도내 상수원에서 검출되는 것으로 보아, 오염된 상수원이 노로바이러스의 주요 매개체임을 확인할 수 있었다. Real-time RT-PCR을 적용하여 동일한 검체들을 조사한 결과, 10건(20%)에서 노로바이러스 양성을 확인하였다. 노로바이러스 sequencing 결과를 바탕으로 계산된 real-time RT-PCR의 민감도는 42%, 특이도는 87% 였으며, 이는 노로바이러스 검출 실험에 유용한 사후 검증 실험법으로 사료된다. 세포배양이 불가능한 노로바이러스의 특성을 고려해, 세포배양이 가능한 다른 장관계 바이러스들에 대해 총배양성 바이러스 실험법을 수행한 결과, 노로바이러스가 검출된 semi-nested RT-PCR 12건의 양성 중 8건(66%)에서, real-time RT-PCR 10건의 양성 중 9건(90%)에서 양성의 결과를 얻었으며, 이는 검출된 노로바이러스가 감염력을 가질 가능성이 높다는 것을 간접적으로 보여준다. 본 연구를 통해 도내 상수원에서 존재하고 있는 노로바이러스에 대한 분포 실태와 유전자 형태를 파악하였으며, 새로운 노로바이러스의 실험실 진단법을 적용함으로써, 노로바이러스의 관리를 위한 역학조사 기초자료를 확보하였다.

주제어 : 수인성 노로바이러스, 실시간 유전자증폭, 총배양성 바이러스 실험법

1. 서 론

노로바이러스의 급성위장관염과 관련한 증상은 1970년대까지 원인체가 밝혀지지 않아 'Winter vomiting disease' 로 불려졌다¹⁾. 1972년 여러 연구자들의 노력으로 면역전자현미경(IEM, Immune electron microscopy)에 의해 원인체의 직경이 27 nm인 것이 밝혀졌고, 집단 식중독이 발생한 미국 오하이오주의 'Norwalk' 라는 지명을 따라 Norwalk virus라고 명명되었다. 정확한 바이러스 분류가 이루어지기 전에는 형태학적으로 유사한 소형의 구형바이러스들과 함께 SRSV(small round structured virus)로 총칭되었다³⁾.

바이러스성 설사질환의 주요 원인체로는 로타바이러스, 노로바이러스와 사포바이러스, 장아테노바이러스, 아스트로바이러스 등이 있다. 이 중 노로바이러스는 성인에서의 검출율이 가장 높으며, 집단 식중독 및 급성 위장관염의 중요한 원인체로 알려져 있다⁴⁾. 노로바이러스 임상증상은 대개 바이러스에 감염된 후 약 24~48 시간 이내에 갑작스럽게 나타나며, 경과는 12~60 시간으로 비교적 짧고, 평균 3일간 지속되며, 실험적으로 감염된 사람들의 75%는 5 일안에 회복되었다⁵⁾. 감염환자에서는 설사, 복부통증, 메스꺼움 등의 증상이 감염자의 90%에서 특징적으로 나타나며, 설사증상은 32%에서 관찰되었다²⁾. 성인에서는 '발작성 구토'가 나타나 이로 인해 다른 세균감염증인 *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Staphylococcus aureus* 및 다른 바이러스 감염과 감별할 수 있는 것으로 알려져 있다⁶⁾. 노로바이러스는 식품 특히 조리되지 않은 패류나 오염된 음용수를 매개로한 집단 발병과 매우 밀접한 관련이 있어 전 연령대에 걸쳐 식중독성 위장관염을 일으키며, 쇠약자나 노년층에서 심한 탈수증이 발생되면 치명적일 수도 있다⁷⁾.

노로바이러스는 International Committee on Taxonomy of Viruses(ICTV)에서 'Norovirus'로 명칭을 통일시켰다⁸⁾. 노로바이러스는 사포바이러스 등과 함께 *Caliciviridae*에 속하며 약 7.4

kb의 (+)외가닥 RNA를 핵산으로 가지고 있으며 유전자는 세 개의 단백질을 코딩하는 부위(open reading frame, ORF)로 구성되어 있다고 알려져 있다⁹⁾. 또한, 노로바이러스는 유행하는 바이러스주 간에 많은 유전적 변이가 보고되어 있으며 이러한 변이를 근거로 유전적 유연관계(phylogenetic relationship)에 관한 연구가 많이 보고되었다¹⁰⁾. 캡시드단백질(capsid)부위와 RNA-dependent RNA polymerase (RDRP)의 유전적 구성에 따라 다양한 유전자형으로 분류되며 이중 사람에서는 I, II IV형의 노로바이러스가 감염되어 문제를 유발하는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 노로바이러스는 캡시드 부위의 다양성을 근거로, GI형은 14개, GII형은 17개의 유전자형으로 분류되는 것으로 보고된 바 있다¹²⁾.

현재까지 노로바이러스의 진단을 위해서는 면역전자현미경법, 바이러스 항원검출을 위한 ELISA (Enzyme-Linked Immunosorbent Assay)법, 노로바이러스 특이적인 염기서열을 이용한 reverse transcription(RT)-PCR법이 사용되고 있으나, 이 중 RT-PCR법이 가장 널리 노로바이러스에 대한 진단 및 연구목적으로 이용되고 있다¹³⁾. RT-PCR법은 비교적 신속하고, 민감도가 높아 바이러스 원인으로 추정되는 위장관염 집단발생을 역학적으로 조사하는데 널리 사용되고 있지만¹⁴⁾, RT-PCR 실험법을 수행하기 위해서는 30 종류가 넘는 노로바이러스 유전형(genotype)을 동시에 검출할 수 있는 'universal primer'를 제작해야 하는 어려움이 존재하고 있었다. 또한, RT-PCR 최종생산물에 유전자염기서열분석(sequencing)과 같은 과정을 통해 추가적으로 확인해야만 한다¹⁵⁾. 바이러스 농도가 낮은 식품이나 물에서 노로바이러스를 검출하기 위해서는 민감도가 높은 RT-PCR을 수행하여야 하기 때문에 nested RT-PCR이 민감도를 높이는 데 사용되고 있다. nested RT-PCR은 일반적으로 일회 RT-PCR을 수행하는 방법에 비해 민감도를 10~1,000배 높일 수 있고, 특이도를 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾.

최근 nested RT-PCR법과 더불어 real-time RT-PCR 법이 노로바이러스의 검출에 이용되고

있다¹⁷⁾. 그러나 지금까지 오염된 상수원을 대상으로 노로바이러스의 검출을 real-time RT-PCR 실험법으로 진행한 연구는 많지 않다¹⁸⁾. 대부분의 real-time RT-PCR 실험법에 이용되는 probe나 primer들도 nested RT-PCR법과 같이 노로바이러스의 게놈(genome)중에 가장 유전자염기서열의 변이가 적은 ORF1과 ORF2 사이의 연결부위(junction)에서 디자인 되고 있다¹⁵⁾. 오염된 지하수와 같은 환경검체에서 노로바이러스를 확인하기 위해서는 낮은 농도의 바이러스를 검출할 수 있는 높은 민감도와 단시간 안에 검출할 수 있는 신속성이 중요한 요소이다²²⁾. Real-time RT-PCR은 위에서 언급한 조건을 충족하면서, 정량적인 수치까지 제공할 수 있는 강력한 실험법으로 알려져 있다¹⁹⁾.

현재까지 노로바이러스는 세포배양이 가능한 세포주(cell-line)가 알려져 있지 않아 연구에 어려움을 겪고 있고, RT-PCR이나 real-time RT-PCR, ELISA와 같은 분자생물학적 기법으로 확인된 노로바이러스 양성 결과가 실제로 감염력이 있는지에 대해서는 논란의 여지가 많다²⁰⁾. 그러나 폴리오바이러스(polio virus)를 비롯한 장관계 바이러스 일부는 총세포배양성 바이러스 실험법(total cell culturable virus assay, TCVA)을 이용해 BGM cell line에서 세포병변효과(cytopathic effect, CPE) 여부를 통해 확인이 가능하다²¹⁾. 이는 상수원 검체가 분변의 오염이 있었는지의 여부를 확인할 수 있고, 간접적으로 노로바이러스가 인체에 대한 감염력을 가지고 있는지 보여줄 수 있다.

본 연구에서는 최근 급성 위장관염 및 집단 발병의 주요 원인 바이러스로 알려져 있는 노로바이러스의 경기도내 상수원에서의 분포 실태를 조사하였다. 다양한 상수원 검체에 존재하는 노로바이러스 검출을 위해, TA-cloning을 통한 sequencing과 real-time RT-PCR와 같은 실험법을 시도하였다. 세포배양이 불가능한 노로바이러스의 특성을 고려하여, 총세포배양성 바이러스실험법(TCVA)을 수행하였고, 노로바이러스 검출결과와 비교분석해 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 환경검체 수집 및 검체 처리

본 연구에서는 2007년~2008년 동안에 채수된 상수 원수 35건, 정수10건과 경기도내 하천수 3건, 집단 식중독 발병에 관련된 지하수 2건 등을 사용하였다. 바이러스의 탈리와 농축 과정은 미국 환경부의 'Information Collection Rule (ICR) method (USEPA 1996)'의 실험법에 준하여 수행되었다. 간략히 서술하면, 상수원수 200~300 liter, 지하수 500~600 liter, 상수정수 1500~1800 liter를 양전하로 하전된 1 MDS 필터(10-inch-pore-size, CUNO Inc. Meriden, CTA)에 통과시켜 바이러스를 흡착시킨다. 부착된 바이러스를 1.5% beef extract가 함유된 pH 9.5 0.05M glycine buffer를 이용해 탈리한다. 탈리한 용액을 1M HCl을 이용하여 pH 3.4~3.6로 맞추는 후, 30분 동안 재응집시키고, 2500×g에서 15분간 원심 분리한다. 얻어진 응집물(pellets)은 0.15M sodium phosphate (pH 9.5) 20~30 ml을 이용하여 재부유 시킨 후, 10분간 방치한다. 9,000×g에서 10분간 원심 분리한 후, 상층액을 취한다. 1 M NaOH을 이용하여 pH 7.0으로 맞추고, 농축액을 0.2 μm-pore-size의 필터(Pall Gelman Laboratory, Ann Arbor, Mich.)를 통과시킨다. 환경검체에서의 바이러스 RNA 추출은 QIAamp microspin columns (viral RNA mini kit: QIAGEN, Valencia, Calif.)을 이용하였으며, 추출된 RNA는 사용할 때까지 -70℃에서 보관하였다.

2.2. 환자검체 수집 및 검체 처리

본 연구에서 사용된 노로바이러스 환자 검체는 2006년부터 2008년도까지 수행된 수인성 감염병 감시사업(EnterNet Korea)와 경기도 내에서 발생한 식중독에 대한 역학조사를 통하여 얻어졌다. 분변 1 g을 멸균된 0.1M PBS (phosphate buffered saline) 10 ml에 넣어 3분간 vortex한 후 4℃, 3,000rpm에서 30분간 원심분

리(Eppendorf, Hamburg, Germany)하여 상층액 500 μ l을 취해 새로운 튜브에 옮겨 소분한 뒤 노로바이러스 검출에 사용할 때까지 -70°C 에서 보관하였다.

2.3. 노로바이러스의 RT - PCR

2.3.1. One-step RT-PCR

Kojima 등(2002)이 보고한 노로바이러스 검출용 primer를 이용하여 노로바이러스 유전자검출을 위해 사용하였다(Table 1, Fig. 1).

One-step RT-PCR를 위해 2X RT-PCR Master mix 12.5 μ l, 10pmole sense primer와 antisense primer 각각 2 μ l, DW 6 μ l, RNA 2 μ l를 포함한 25 μ l 반응액을 사용하였다. 유전자 증폭을 위해 thermocycler (GeneAmp PCR system 9700, Applied Biosystems, USA)를 이용하여 48°C 에서 40분간 reverse transcription(RT)를 수행하고, 94°C 3분 동안 반응시킨 뒤 94°C 30초, 54°C 30초, 72°C 45초로 35 cycles를 반복한 후 72°C 에서 7분간 extension 하였다.

2.3.2. Semi-nested RT-PCR

RT-PCR 이 종료된 산물 2 μ l를 이용하여 semi-nested RT-PCR을 수행하였으며 10X PCR reaction buffer, 2.5mM dNTP, 20pmol primer, 1U Taq polymerase (Bioneer)를 넣어서 50 μ l 반응액 제조한 후 실험에 사용하였다. 반응조건은 94°C 에서 3분 동안 반응시킨 후 94°C 30초, 56°C 30초, 72°C 45초로 25 cycles를 반복한 후 72°C 에서 7분간 extension 하였다. PCR 산물은 1% LE agarose gel (Gibco, USA)에 전기영동한 후, etidium bromide (Bioneer, Korea)에 염색하여 UV하에서 관찰하여 특이적인 크기의 band를 확인하였다.

2.4. 노로바이러스의 Real-time RT-PCR

Kageyama(2003)와 Jothikumar(2005) 등이 보고한 노로바이러스 검출용 Real-Time RT-PCR

용 probe와 primer 를 조합하여, 상수원수를 포함한 환경검체와 환자검체에서 노로바이러스 유전자검출에 사용하였다. (Table 1, Fig. 1). Real-Time PCR을 위해, Real-Time PCR System 7500 (Applied Biosystems, Forster City, CA)을 이용하였고, 환자검체를 위한 multiplex one-step 노로바이러스 GI/GII real-time RT-PCR 은 AgPath-ID™ One-Step RT-PCR Reagent (Ambion, Austin, TX)를 이용하여 수행되었다. 2.5 μ l의 바이러스 RNA를 12.5 μ l 의 2 $\times$ RT-PCRbuffer, 1 μ l의 25 $\times$ RT-PCR enzyme mix, 1.67 μ l 의 detection enhancer, primer(0.5 μ M)와 probe (0.3 μ M)를 넣어 전체 25 μ l 에서 반응시켰다. Real-time RT-PCR 조건은 처음 45°C 에서 15분간 reverse transcription 를 수행하고, 95°C 15분동안 반응시킨 뒤 95°C 15초, 56°C 1분으로 45cycles를 반복하였다. Real-time RT-PCR을 통해 얻어진 자료는 7500 SDS software (Applied Biosystems)를 이용하여 C_T 값으로 변환하였으며, 상수 원수를 비롯한 환경검체들은 multiplex two-step real-time assay를 시도했다. 먼저 superscript® VILO™ cDNA Synthesis Kit(Invitrogen, Carlsbad, CA)를 이용하여 20 μ l의 cDNA를 제조하였다. 바이러스 RNA 5 μ l를 10 $\times$ Superscript enzyme mix(Invitrogen) 2 μ l, 10 mM dNTP mix 1 μ l, 25 mM MgCl_2 4 μ l, 그리고 0.2 μ M의 Norovirus GI과 GII reverse primer (JJV1R/JJV2)(Table 1)를 넣어 혼합액을 제조했다. reverse transcription 은 42°C 에서 60 분, 85°C 에서 5 분간 수행하였으며, 각각의 PCR 혼합물은 cDNA 2 μ l, 2 $\times$ Platinum Taq Quantitative PCR Supermix-UDG (Invitrogen)12.5 μ l, 0.3 μ M의 노로바이러스 GI이나 GII probe, 0.5 μ M의 노로바이러스 GI이나 GII forward /reverse primer (Table 1)를 포함하였다. Real-Time PCR은 95°C 에서 5분간 반응 후, 95°C 15초, 56°C 1분을 45회 반복하고, C_t 값 40이하를 양성으로 간주하였다.

Table 1. Oligonucleotides used for semi-nested RT-PCR and real-time RT-PCR for norovirus

Geno-group	Oligonucleotide	Sequences (5'-3')	Polarity	Location	Application
GI	GI-F1M	CTG CCC GAA TTY GTA AAT GATGAT	+	5342	Semi-nested RT-PCR
	GI-R1M	CCA ACC CAR CCA TTR TAC ATY TG	-	5671	
	GI-F2	ATG ATGATG GCG TCT AAG GAC GC	+	5357	
	JJV1F	GCC ATG TTC CGI TGG ATG	+	5282	Real-time RT-PCR
	JJV1R	TCC TTA GAC GCC ATCATC AT	-	5377	
	JJVPT	VIC-TGTGGACAGGAGATC GCA ATC TC-TAMRA	+	5319	
	JJVPM	VIC-TGT GGA CAG GAG ATC G-MGB-NFQ	+	5319	
GII	GII-F1M	GGGAGGGCGATCGCAATCT	+	5058	Semi-nested RT-PCR
	GII-R1M	CCRCCTGCATRICCRTTTRTACAT	-	5401	
	GII-F3	TTGTGAATGAAGATGGCGTCGART	+	5088	
	JJV2Fa	CAA GAG TCA ATG TTT AGG TGG ATG AG	+	5003	Real-Time RT-PCR
	COG2Ra	TCG ACG CCA TCT TCA TTC ACA	-	5100	
	RING2TPT	FAM-TGG GAG GGC GAT CGC AAT CT-TAMRA	+	5048	
	RING2TPM	FAM-GAG GGC GAT CGC AAT-MGB-NFQ	+	5051	

Nucleotide locations based on the Norwalk (GI)(accession no. M87661) and Lordsdale (GII)(accession no. X86557) sequences.
+, forward primer; -, reverse primer.

TAMRA, tetramethylrhodamine quencher dye.

MGB-NFQ, minor groove binding protein - nonfluorescent quencher

2.5. Cloning과 유전자염기서열(sequencing) 분석

절편을 멸균된 튜브에 넣고 3배 부피의 젤 용해용 완충용액(Buffer GB)을 첨가하고 50℃에서 젤을 용해시킨 뒤, Bioneer spin column으로 옮겨 4℃에서 14,000 rpm으로 1분간 원심한 후, 세척용 완충용액 750 µl을 첨가하고 14,000 rpm에서 1분간 원심한 후, 상층액을 취하여 잔여 세척용 완충용액을 제거하고 30~50 µl의 증류수로 DNA를 회수하였다. 정제한 PCR product와 각각의 유전자형에 특이적인 프라이머를 사용하여 양쪽 방향으로 dideoxynucleotide chain termination 기법을 사용하는 Bigdye sequencing kit (ABI prism Applied Biosystems, Perkin Elmer, Boston USA)로 sequencing reaction을 하였다. 얻어진 산물을 Bigdye removal kit (Amersham Pharmacia,

England)로 정제한 뒤, automated DNA sequencer (model 377; Applied Biosystems, Boston, USA)를 이용하여 염기서열 분석을 수행하였다. 환경검체를 이용한 cloning -sequencing은 TA cloning vector PCRII (Invitrogen)와 One-Shot TOP10 *E. coli* cells (Invitrogen)을 이용하여 수행되었고, 최소 7개 이상의 colony를 PCR과 sequencing으로 확인하였다. sequencing된 염기서열은 MegAlign, version 5.03(DNASTAR, Madison, Wis) 및 Treeview 프로그램을 통해, 염기서열의 결정 및 비교분석을 수행하였고, 기존에 보고된 외국의 노로바이러스주(Table 2)를 이용하여 Clustal Method로 계통유전학적 모식도를 완성하였다.

2.6. 총배양성 바이러스실험법(Total cell-culturable virus assay, TCVA)

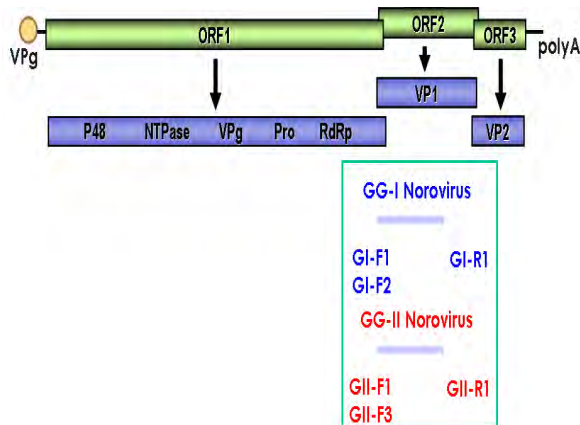


Fig. 1. Diagram of genomic structure of norovirus and primers used for nested PCR to detect noroviruses.

탈리, 농축과정을 거친 상수원 환경검체들을 이용하여, 총배양성 바이러스분석을 하였다. 사용된 숙주 세포주는 BGM (buffalo green monkey kidney cell, Biowhitaker 117~250 passage와 국립환경연구원의 분양세포) 이다. MEM/L-15 1:1 혼합배지에 1% penicillin-streptomycin (10,000 µg/ml 25 µg/ml), 5%우태혈청(Fetal Bovine Serum, FBS)을 첨가한 세포배양용 배지로 사용하였다. 접종시료량은 assay sample volume을 20으로 나누어 사용하였다. 음성대조구는 접종량에 해당하는 pH 7.0~7.5의 0.15M sodium phosphate 용액을 접종하였으며, 음성대조구가 세포변성 (cytopathic effect, CPE)이나 독성효과(cytotoxicity)를 나타내지 않는 것을 확인한 후 결과를 판정하였다. 양성대조구는 약독화된 poliovirus type 3로써 pH 7.0~7.5의 0.15M sodium phosphate 용액으로 희석하여 약 20PFU가 되도록 세포에 접종하여 사용하였다. 10개의 배양용기에 시료를 각각 접종한 후 80~120분간 36.5°C ± 1°C CO₂ 배양기에서 바이러스를 흡착시킨 후 세포배양플라스크에 2% 혈청이 함유된 MEM/L-15 배지를 각 배양용기의 크기에 따라 적절하게 분주하여 36.5°C ± 1°C CO₂ 배양기에서 각각 14일간 배양하면서 바이러스성 세포병변효과(CPE)를 관찰하였다.

Table 2. Norovirus reference strains(GI/GII) used for sequence analysis.

Strain name	Genbank accession No.	Genotype
Norwalk	M87661	GI-1
Southampton	L07418	GI-2
Desertshield	U04469	GI-3
Chiba	AB022679	GI-4
Musgrove	AJ277614	GI-5
Sindleshham	AJ277615	GI-6
Winchester	AJ277609	GI-7
BS5-98DE	AF093797	GI-8
SaitamaSzUG1	AB039774	GI-9
Boxer	AF538679	GI-10
SaitamaKU8	AB058547	GI-11
SaitamaKU19a	AB058525	GI-12
SaitamaT35a	AB112132	GI-13
SaitamaT25	AB097911	GI-14
Hawaii	U07611	GII-1
Snow mountain agent	U70059	GII-2
Toronto	U02030	GII-3
Grimsby	AJ04864	GII-4
Hillingdon	AJ277607	GII-5
Seacroft	AJ277620	GII-6
Leeds	AJ277608	GII-7
Wortley	AJ277618	GII-8
Alphatron	AF195847	GII-9
Amsterdam	AF195848	GII-10
VA97207-US	AY038599	GII-11
M7-US	AY130761	GII-12
Erfurt546	AF427118	GII-13
Fayetteville-US	AY113106	GII-14
SaitamaKU80a	AB058585	GII-15
SaitamaT53	AB112260	GII-16
SaitamaT27	AY502009	GII-17

3. 결과 및 고찰

3.1. Semi-nested RT-PCR 을 이용한 경기도 상수원에서의 노로바이러스의 검출

2007~2008년 동안에 채수된 상수원수 35건, 상수정수 10건, 하천수 3건, 지하수 2건 등 총 50건의 검체들로부터 추출한 RNA를 이용하여, 노로바이러스 genogroup I (GI)과 genogroup II (GII)에 대한 one-step RT-PCR과 semi-nested PCR를 각각 수행하였다. 그리고, 노로바이러스

GI 과 GII에 특이적인 크기(GI :314bp, GII :313bp)의 RT-PCR 최종생산물을 이용하여 유전자 염기서열분석(sequencing)을 수행하였다. 분석 결과를 살펴보면, 2007-14, 2007-15, 2007-20, 2008-2, 2008-5 등의 상수원수 5건과, 2007-38과 2007-39 등의 하천수 2건, 2008-3의 지하수 1건 등 총 8건에서 노로바이러스 특이적 유전자 염기서열을 확인할 수 있었으며, 상수정수 10건에서는 노로바이러스 양성을 확인할 수 없었다(Fig. 2). 실험 과정에서 semi-nested RT-PCR 후에 상수원수에서 총 15건에서 PCR 양성 band를 확인할 수 있었지만, 이중 5건만 sequencing 결과 노로바이러스로 확인되었고, 나머지 10건은 sequencing 결과를 얻을 수 없었다.

3.2. TA-Cloning 을 이용한 경기도 상수원에서의 노로바이러스의 유전자염기서열분석

Semi-nested RT-PCR에서 얻은 PCR 최종산물을 이용한 유전자 염기서열분석은 전기영동 후 PCR 절편(band)을 확인하여도, 최종생산물의 양이 충분하지 않으면 노로바이러스 특이적 유전자 염기서열을 sequencing 결과에서 얻지 못할 수도 있다. 이러한 단점을 극복하고 적은 농도의 PCR 최종생산물을 이용하여 노로바이러스의 유전자형(genotype)을 확인하기 위해서 TA-Cloning vector를 이용한 노로바이러스 검출을 시도하였다. 앞에서 언급한 PCR 최종생산물을 이용한 direct sequencing에서 사용된 50건의 검체를 이용하였고, semi-nested PCR를 동일하게 적용하였다. 결과를 살펴보면, 2007-4, 2007-5, 2007-14, 2007-19, 2007-20, 2007-30, 2008-2 등의 상수원수 7건과, 하천수는 2007-39 1건, 2008-3의 지하수 1건 등 총 9건에서 노로바이러스의 특이적 유전자 염기서열을 TA-cloning을 통한 sequencing을 통해 확인할 수 있었다(Fig. 3). 상수정수 10건에서는 노로바이러스 양성검체를 확인할 수 없었다. 실험과정에서는 RT-PCR과 semi-nested PCR 후에 상수원수에서 14건, 상수정수

에서 1건, 하천수에서 2건, 지하수에서 1건의 PCR 양성 band를 확인할 수 있었지만, 이중 상수원수에서의 7건, 상수정수 1건, 하천수 1건은 TA-cloning과 sequencing 과정에서 cloning이 안되거나, 노로 바이러스가 아닌 다른 유전자 염기서열로 최종 확인되었다.

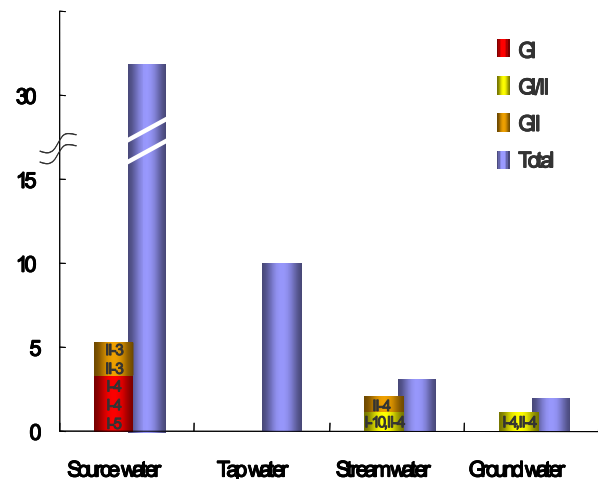


Fig. 2. Detection of water-borne norovirus from various water samples in Gyeonggi-Do by semi-nested RT-PCR. All amplification reactions were carried out in triplicate.

3.3. Phylogenetic Tree를 이용한 노로바이러스 유전자 염기서열 비교분석

semi-nested RT-PCR과정을 통해 얻은 최종생산물을 이용한 direct sequencing과 TA-cloning vector를 거친 sequencing 결과를 비교 분석해 보았다(Table 3). 우선, direct sequencing 분석결과, 상수원수에서는 2007-14 (GII-3), 2007-15 (GI-5), 2007-20 (GII-3), 2008-2(GII-4) 등의 노로바이러스 유전자형을 확인하였다. 하천수인 2007-38(GII-4)과 2007-39(GI-10,GII-4), 지하수인 2008-3에서 GI-4, GII-4의 노로바이러스 유전자형이 존재함을 확인하였다. TA-cloning vector를 거친 sequencing 결과를 살펴보면, 상수원수에서는 2007-4(GII-4), 2007-5(GI-4), 2007-14(GII-3), 2007-19(GII-7), 2007-20(GII-3), 2007-30(GII-

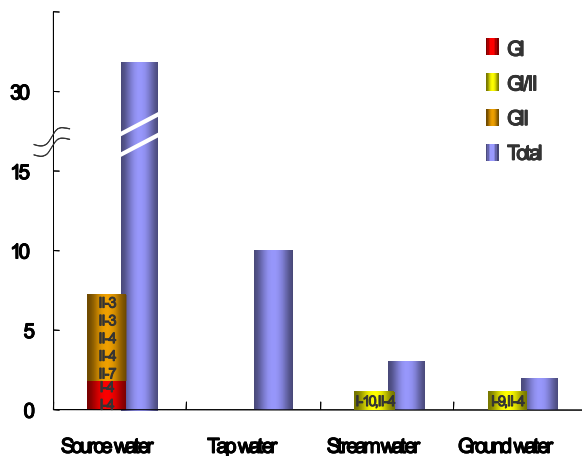


Fig. 3. TA-cloning detection of water-borne norovirus from various water samples after semi-nested RT-PCR.

4), 2008-2(G-4) 등을 확인하였다. 하천수인 2007-39에서는 GI-10과 GII-4를, 지하수인 2008-3에서는 GI-9과 GII-4의 노로바이러스 유전자형을 확인하였다. 2007-14, 2007-20, 2007-39, 2008-2, 2008-3의 경우에는 두 실험 결과 모두 동일한 노로바이러스 유전자형들이 검출되었다. 하지만, 2007-4, 2007-5, 2007-19, 2007-30등의 상수원수에서는 TA-cloning을 통한 sequencing에서만 유전자형을 확인할 수 있었고, 2007-15, 2007-38, 2008-5등의 2개의 상수원수와 1개의 하천수에서는 direct sequencing에서 확인한 노로바이러스 양성을 TA-cloning을 통한 sequencing에서 확인할 수 없었다. 2007-39 하천수와 2008-3 지하수 검체에서는 sequencing 결과에서 모두 2개 이상의 노로바이러스 유전자형을 확인할 수 있었다. 이렇게 확인된 노로바이러스 유전자형을 표준 노로바이러스주와의 계통유전학적 분석을 시도해 보았다. 노로바이러스 GI형 4종류와 GII형 3종류가 도내 상수원에 존재하고 있음을 확인하였다(Fig. 4). 검출된 GI-4, -5, -9, -10형과 GII-3, -4, -7형 중 GI-9형을 제외하여 6종의 유전자형이 같은 기간에 검사한 도내 환자검체에서도 발견된 동일한 유전자형이었다. 전 세계적으로 가장 많은 빈도로 유행

하는 GII-4형이 6건으로 가장 많이 확인되었고, GII-3형과 GI-4형이 각각 2건씩 발견되었다.

3.4. Real-time RT-PCR probe 및 primer의 제작 및 검증

Real-time PCR은 일반적인 RT-PCR과 다르게 수치가 된 자료를 제공한다. 민감도가 우수하기 때문에 낮은 농도의 바이러스 동정에 유용하며, 전기영동 과정이 생략되기 때문에 실험 시간을 대폭 단축할 수 있다. 기존 nested RT-PCR이 가지는 carry-over contamination의 위험을 피하면서 높은 신뢰도를 가지는 결과를 얻을 수 있다. 또한, 표준물질(reference material)을 이용하여 정량(quantitative) 실험이 가능하다는 장점이 있다. 이런 이유로, real-time RT-PCR을 도내 상수원에서 노로바이러스 검출에 적용해 보았다. Real-time RT-PCR probe 및 primer의 제작은 Kageyama(2003)와 Jothikumar(2005)등의 연구 결과를 참고하였다(Table 1). Real-Time PCR에서 사용되는 probe는 5'말단에 reporter dye를 가지고 있고, 반대쪽 3' 말단에 quencher dye를 가진다. 3'말단에 quencher dye로 TAMRA(tetramethylrhodamine)가 결합된 것과 MGB-NFQ(minor groove binding protein - non fluorescent quencher)가 결합된 2종류를 만들어 시험해 보았다. MGB-NFQ가 결합되어 생기는 장점은 보다 짧은 핵산(nucleotide)을 targeting하는 것이 가능하기 때문에 14종류의 노로바이러스 GI과 17종류의 노로바이러스 GII를 각각 검출할 수 있는 probe를 제작하는데 유리하다. 위와 같은 이유로 제작된 2가지 probe를 이용하여, 보유하고 있는 환자검체를 검출한 21종류 노로바이러스 양성검체를 대상으로 비교 및 검증실험을 진행하였다(Table 4). GI형의 경우, 전반적으로 Ct 값이 평균 1.15 정도 3'-MGB-NFQ 형태의 probe가 낮았으며, 이는 3~4배 정도 높은 검출 효율을 가지고 있다는 것을 의미한다. GII형의 경우, 전반적인 경향을 발견할 수 없었으며 GII에

Table 3. Comparison of water-borne norovirus strains in Gyeonggi-Do

Sample No.	water type	Direct sequencing	TA cloning sequencing
2007-4	상수원수		GII-4
2007-5	상수원수		GII-4
2007-14	상수원수	GII-3	GII-3
2007-15	상수원수	GI-5	
2007-19	상수원수		GII-7
2007-20	상수원수	GII-3	GII-3
2007-30	상수원수		GII-4
2007-38	하천수	GII-4	
2007-39	하천수	GI-10,GII-4	GI-10,GII-4
2008-2	상수원수	GI-4	GI-4
2008-3	지하수	GI-4,GII-4	GI-9,GII-4
2008-5	상수원수	GI-4	

속한 유전자형에 따라 3'-TAMRA probe와 3'-MGB-NFQ probe의 Ct 값의 차이가 각기 다르게 나타났다. 그리고, 각 GI와 GII 간 의 교차반응(cross-reaction)이 없다는 것을 확인하였다.

3.5. Real-time RT-PCR을 이용한 경기도 상수원에서의 노로바이러스 검출

Semi-nested RT-PCR을 이용하여 노로바이러스 검출을 수행한 동일한 50건의 검체들을 이용하였으며, probe는 21종류의 노로바이러스 양성 genotype을 이용한 검증 실험에서 GI에 대한 Ct값이 낮은 3'-MGB-NFQ 형태를 적용하였다(Table 1). 상수원수와 같은 저농도의 바이러스를 가지는 환경검체에서 효율적인 노로바이러스 검출을 위해 reverse transcription (RT) 과 real-time PCR을 각기 분리하여 수행하였다. monoplex two-step real-time RT-PCR 을 수행하였으면, Ct 값은 40 이하를 양성으로 간주

하였다. 분석 결과, 2007-1(GI), 2007-10(GI), 2007-37(GI,GII), 2008-2(GI,GII), 2008-5(GI,GII), 2008-7(GI,GII)등 상수원수 6건을 확인하였다. 또한, 하천수 2007-38(GI,GII), 2007-39(GI,GII), 2007-40(GI,GII) 등의 3건 모두와 지하수 2008-3(GI,GII) 1건 등 총 10건에서 노로바이러스 양성을 확인할 수 있었다. 상수정수 10건에서는 노로바이러스 양성검체를 확인 할 수 없었다. 2007-1(GI), 2007-10(GI)의 경우만 GI형에서 양성이 나왔으며, 나머지 8건에서는 모두 GI, GII에서 양성 결과를 얻었다(Table 5). Real-time RT-PCR에서 얻은 양성 결과 중 2007-38, 2007-39, 2008-2, 2008-3, 2008-5 에서는 sequencing 결과에서도 노로바이러스가 검출되었다.. 이를 바탕으로 real-time RT-PCR 의 노로바이러스 검출에 대한 민감도와 특이도를 계산해본 결과, 민감도 42%, 특이도 87%를 보였다.

3.6. 총배양성 바이러스실험법(Total Cell culturable Virus Assay)을 이용한 경기도 상수원에서의 바이러스 검출

현재까지 노로바이러스는 세포배양이 가능한 세포주(cell-line)가 알려져 있지 않지만, 노로바이러스와 유사하게 인체 장관에서 증식하는 로타바이러스, 폴리오바이러스, 에코바이러스, 장관아데노바이러스등은 세포배양이 가능한 세포주가 알려져 있다. semi-nested RT-PCR 과 real-time RT-PCR 실험에 이용된 50건의 상수원 검체들에 대해 세포배양이 가능한 장관계 바이러스들이 존재하는지 확인해 보았다. 총세포배양성 바이러스 실험법(TCVA)을 이용해 확인한 결과, 총 50건의 검체 중 19건의 검체에서 CPE를 확인하였다. 이와 같은 실험 결과는 BGM cell line에서 세포병변효과(cytopathic effect, CPE)를 일으키는 장관계 바이러스가 존재한다는 것을 의미한다. 위 실험에서 양성으로 확인된 19건 중에서, 노로바이러스 검출 결과와 비교해본 결과, 7건을 제외한 12건

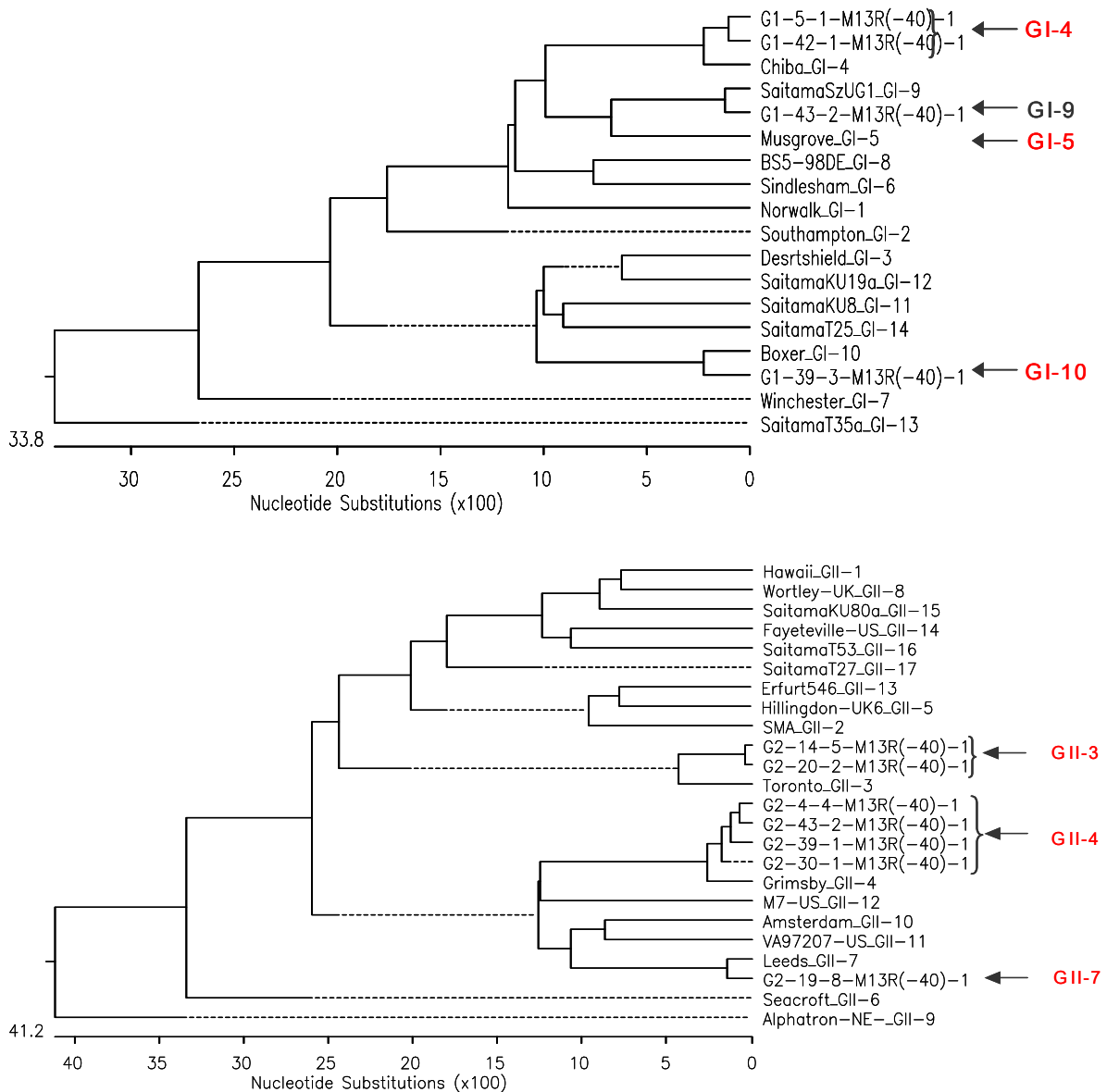


Fig. 4. Phylogenetic analysis of water-borne norovirus genogroup-I and genogroup-II in Gyeonggi-Do.

에서 semi-nested RT-PCR이나, real-time RT-PCR 실험에서 노로바이러스 검출을 확인할 수 있었다(Table 7). semi-nested RT-PCR에 노로바이러스 양성으로 확인된 검체 12건 중에 8건(66%)이 TCVA 양성이었으며, real-time RT-PCR에서는 10건의 노로바이러스 양성검체중 9건(90%)이 TCVA양성으로 밝혀졌다. 이는 대부분의 노로바이러스 양성 검체에서 장관계 바이러스가 동시에 존재한다는 사실을 보여준다. 또한, 분변에 의한 오염이 있었

다는 것을 보여주는 결과이다. 감염력 있는 다른 장관계 바이러스가 발견되었다는 것은 또한, 노로바이러스가 감염력을 가질 가능성이 높다는 것을 의미한다.

4. 결 론

Human norovirus는 바이러스성 설사 질환의 주요 원인병원체로써 전체 바이러스성 설사질환의

Table 4. Comparison of Ct values of 3'-TAMRA probe and 3'-MGB-NFQ probe by using RNA from norovirus 21 genotypes

Genotype(strain)	Ct values		
	DNA probe for Norovirus		Difference
	3'-TAMRA	3'-MGB-NFQ	
GI-4 (Chiba)	28.6	28.1	0.5
GI-5 (Musgrove)	29.2	27.5	1.7
GI-6 (Sindleshm)	28.8	28.0	0.8
GI-9 (SaitamaSzUG1)	25.0	23.9	1.1
GI-10 (Boxer)	27.3	25.8	1.5
GI-11 (SaitamaKU8)	24.2	22.7	1.5
GI-12 (SaitamaKU19a)	22.9	20.9	2.0
GI-14 (SaitamaT25)	20.7	20.2	0.6
GII-1 (Hawaii)	32.6	32.8	-0.2
GII-2(Snowmountain)	26.8	26.8	0.0
GII-3 (Toronto)	25.8	26.1	-0.3
GII-4 (Grimsby)	29.5	28.7	0.8
GII-5 (Hillingdon)	33.7	33.5	0.3
GII-6 (Seacroft)	29.8	30.1	-0.2
GII-7 (Leeds)	26.5	26.9	-0.3
GII-11 (VA97207-US)	31.7	30.6	1.1
GII-12 (M7-US)	29.0	28.2	0.8
GII-13 (Erfurt546)	22.2	22.1	0.1
GII-16 (SaitamaT53)	18.6	19.2	-0.6
GII-17 (SaitamaT27)	14.1	13.6	0.5

약 50%를 차지하고 있으며, 최근 집단으로 발생하는 바이러스성 식중독의 경우 90%가 노로바이러스가 원인 병원체임이 보고되고 있다. 사람에게 감염되어 급성 위장관염을 유발하는 노로바이러스는 유전적으로 두개의 그룹 (GI, GII)으로 분류되며, 각 유전자형은 변이 정도에 따라 GI은 14종 GII는 17종의 유전자 유전자형으로 분류된다^{12, 15)}. 비교적 신속하고 민감도가 높다는 장점으로 인해 RT-PCR법이 현재 세계적으로 노로바이러스에 대한 진단 및 연구나, 바이러스 원인으로 추정되는 위장관염 집단발생을 역학적으로 조사하는데 널리 사용되고 있다²³⁾. 노로바이러스의 오염원은 여러 가지가 존재하지만, 가장 유력한 매개체는 지하수를 비롯한 오염된 물과, 조개를 포함하는 패류의 생식이다. 현재까지 조개나 물과 같은 환경검체

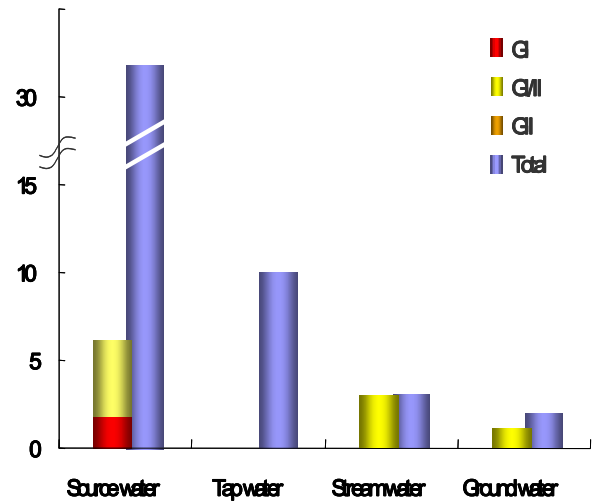


Fig. 5. Real-time RT-PCR detection of water-borne norovirus from various water samples.

에서 노로바이러스 검출을 목적으로 하는 연구는 국제적으로 활발히 진행되고 있지만, 국내에서는 초기단계에 머물고 있다.

본 연구는 경기도 내에서 채수된 50건의 다양한 상수원 검체를 이용하여 노로바이러스 분포양상에 대한 조사를 수행한 결과, 상수정수를 제외한 상수원수, 하천수, 지하수 등에서 총 12건 (24%)의 양성 검체를 확인하였다. semi-nested RT-PCR의 최종생산물을 이용하여, 정제 후 바로 sequencing을 하는 'direct sequencing'에서 8건의 양성 검체를 확인하였고, TA-Cloning을 통한 방법에서는 9건의 양성검체를 확인하였다. 위 결과를 살펴보면, direct sequencing에 비해 TA-Cloning을 통한 sequencing이 보다 높은 민감도를 보이는 것으로 보인다. 하천수인 2007-38을 포함한 3건의 검체의 경우, direct sequencing에서는 노로바이러스 특이적인 염기서열을 확인했으나 TA-Cloning을 통한 sequencing에서는 실패가 있었다. 이러한 경우는 상수원수와 같은 환경 검체의 경우 농축액 균질화가 잘 이루어지지 않거나, 실험상 cloning 실패로 인한 것으로 추정된다. 유전자형을 확인해 본 결과, 노로바이러스 GI과 GII의 두 가지 유전자군이 모두 유행하고 있었고, GI형의 경우 GI-4, -5, -9, -10

Table 6. Real-time RT-PCR detection of water-borne norovirus in Gyeonggi-Do

Sample No.	Water type	Real-time RT-PCR	RT-PCR Sequencing
2007-1	상수원수	GI	
2007-10	상수원수	GI	
2007-37	상수원수	GI, GII	
2007-38	하천수	GI, GII	GII-4
2007-39	하천수	GI, GII	GI-10, GII-4
2007-40	하천수	GI, GII	
2008-2	상수원수	GI, GII	GI-4
2008-3	지하수	GI, GII	GI-4, -9, GII-4
2008-5	상수원수	GI, GII	GI-4
2008-7	상수원수	GI, GII	

등 4가지, GII형의 경우 GII-3, -4, -7 등 3가지 등 총 7가지 유전자형의 노로바이러스가 도내 상수원에 분포하고 있음을 확인하였다. 경기도를 포함한 국내외적으로 발생하는 설사환자에서 가장 많이 검출되는 노로바이러스 유전자형은 GII-4형이다²⁴⁾. 본 연구 결과에서도 마찬가지로 GII-4형이 총 12건 중 6건의 환경검체에서 확인되었다. 그리고, 확인된 노로바이러스 GI-4, -5, -9, -10 와 GII-3, -4, -7 중에서 GI-9을 제외한 6가지 유전자형은 도내에서 실시하고 있는 설사환자감시 사업과 식중독 역학조사에서도 확인되었던 유전자형이다. 이는 최근 급증하고 있는 노로바이러스로 인한 급성 장염과 식중독 사고의 매개체가 오염된 상수원일 가능성이 높다는 것을 의미한다. semi-nested RT-PCR과 더불어 노로바이러스의 검출을 위해 real-time RT-PCR을 수행하였으며, 검출 효율을 높이기 위해, GI의 14종류와 GII의 17종류의 ORF1-ORF2 연결부위 유전자염기서열(sequence)을 종합하여, 서열비교(alignment)작업을 통해, 3'말단에 MGB-NFQ가 결합된 probe를 제작하였다¹⁵⁾. 이렇게 제작한 probe의 검증을 위해 보유한 노로바이러스 양

성 환자 검체들을 이용하여 GI의 9가지 유전자형과 GII의 12가지 유전자형에 대해 검증 실험을 한 결과, GI형의 경우, 전반적으로 Ct 값이 평균 1.15 정도 3'-MGB-NFQ probe가 낮았으며, 이는 3~4배 정도 높은 검출 효율 가지고 있다는 것을 의미한다. GII 형의 경우, 전반적인 경향을 발견할 수 없었으며, 각 GII에 속한 유전자형에 따라 3'-TAMRA probe와 3'-MGB-NFQ probe의 Ct 값의 차이가 각기 다르게 나타났다. 또한, 각 GI와 GII 간의 교차반응(cross-reaction)이 없는 것으로 보아 genogroup-specific 하다는 것을 확인하였다. 검증 실험을 바탕으로, 3'-MGB-NFQ 형태의 probe를 이용하여 분석을 진행한 결과, 2007-1 등 상수원수 6건과, 2007-38 등 하천수 3건 모두와 지하수 2008-3 1건 등 총 10건(20%)에서 노로바이러스 양성을 확인할 수 있었다. 상수정수 검체에서는 노로바이러스 양성 검체를 확인할 수 없었다. Real-time RT-PCR에서 얻은 양성 결과 중 2007-38, 2007-39, 2008-2, 2008-3, 2008-5 등에서는 앞서 진행한 semi nested RT-PCR과 sequencing 결과에서도 노로바이러스가 검출된 것이다. 이를 바탕으로 real-time RT-PCR의 노로바이러스 검출에 대한 민감도와 특이도를 계산해본 결과, 민감도 42%, 특이도 87%를 보였다. 기대했던 만큼의 높은 민감도를 얻지는 못했지만, 특이도가 높기 때문에 대량의 환경검체들에 대한 사후검증 과정에서 적용이 가능할 거라 예상된다. 현재까지 노로바이러스는 세포

Table 7. Comparison analysis between total cell-culturable virus assay and norovirus results

	NoV positive	TCVA positive NoV positive
semi-nested RT-PCR	12	8/12(66%)
Real-time RT-PCR	10	9/10(90%)

배양이 가능한 세포주(cell-line)가 알려져 있지 않지만, 폴리오바이러스(polio virus)를 비롯한 장관계바이러스 일부는 총세포배양성 바이러스 실험법(TCVA)을 이용해 확인이 가능하다. 따라서, 위에서 언급한 총배양성바이러스 실험법을 이용하여, 확인해 본 결과, 총 50건의 검체 중 19건(38%)의 검체에서 CPE를 확인하였다. 이와 같은 실험 결과는 BGM cell line에 대해 감염력이 있는 장관계바이러스가 존재한다는 것을 의미한다. 양성으로 확인된 19건 중 12건에서 semi-nested RT-PCR이나 Real-time RT-PCR 실험에서 노로바이러스 검출을 확인할 수 있었다(Table 7). semi-nested RT-PCR 양성의 12건 중 8건(66%), real-time RT-PCR의 10건 중 9건(90%)이 TCVA 양성으로 밝혀졌다. 이는 본 연구에서 확인한 노로바이러스가 인체에 대한 감염력을 가지고 있을 가능성이 높고, 집단식중독이나 급성 장염의 원인이 될 수도 있다는 것을 간접적으로 의미하는 결과이다.

본 연구는 경기도민을 포함한 수도권 2500만 시민에게 식수를 공급하는 도내 상수원에 존재하는 노로바이러스를 검출하고 분포양상을 확인하고자한 수행한 것이다. 학교 급식의 증가, 외식 등 식생활의 변화, 도농이 복합된 경기도의 특성상 상수도 보급률이 상대적으로 낮기 때문에, 수질오염으로 인한 노로바이러스 원인 집단 식중독이 발생이 높은 실정이다. 본 연구 결과들은 경기도 내에서 유행하는 노로바이러스의 분포 실태 파악함으로써, 도민 보건을 위한 예방대책 및 새로운 실험법으로 노로바이러스를 검출할 수 있는 유용한 역학조사 기초 자료로 활용할 수 있을 것이다.

참고문헌

- Vipond IE, Caul EO, Lambden PR, and Clarke IN. (1929). 'Hyperemesis hiemis': new light on an old syndrome. *Microbiol Today*. **26**, 110-112.
- Adler JL and Zickl R. (1969). Winter vomiting disease. *J Infect Dis*. **119**, 668-693.
- Kapikian AZ, Wyatt RG, Dolin R, Thornhill TS, Kalica AR, and Chanock RM. (1972). Visualization by immunoelectron microscopy of a 27-nm particle associated with acute infectious nonbacterial gastroenteritis. *J Virol*. **10**, 1075-1081.
- Chikhi-Brachet R, Bon F, Pothier P, Nicolas JN, Flahault A, and Kohli E. (2002). Virus diversity in a winter epidemic acute diarrhea in France. *J Clin Microbiol*. **40**, 4266-4272.
- Lopman BA, Brown DW, and Koopmans M. (2002). Human caliciviruses in Europe. *J Clin Virol*, **24**, 137-160.
- Lopman BA, Reacher MH, Vipond IB, Sarangi J, and Brown DW. (2004a). Clinical manifestation of norovirus gastroenteritis in health care settings. *Clin Infect Dis*. **39**, 318-324.
- Parashar U, Quiroz ES, Mounts AW, Monroe SS, Fankhauser RL, Ando T, Noel JS, Bulens SN, Beard SR, Li JF, Bresee JS, and Glass RI. (2001). "Norwalk-like viruses". Public health consequences and outbreak management. *MMWR Recomm Rep*. **50**, 1-17.
- Mayo MA. (2002). A summary of taxonomic changes recently approved by ICTV. *Arch Virol*. **147**, 1655-1663.
- Dingle KE, Lambden PR, Caul EO, Clarke IN. (1995). Human enteric Caliciviridae: the complete genome sequence and expression of virus-like particles from a genetic group II small round structured virus. *J Gen Virol*. **76**, 2349-55.
- Jiang X, Matson DO, Cubitt WD, and Estes MK. (1996). Genetic and antigenic diversity of human caliciviruses (HuCVs) using RT-PCR and new EIAs. *Arch Virol*. **12**, 251-262.
- Ando T, Mulders MN, Lewis DC, Estes MK, Monroe SS, and Glass RI. (1994). Comparison of the polymerase reGion of small round structured virus strains

- previously classified in three antigenic types by solid-phase immune electron microscopy. *Arch Virol.* **135**, 217-226.
12. Guntapong R, Hansman GS, Oka T, Ogawa S, Kageyama T, Pongsuwanna Y, and Katayama K.(2004). Norovirus and sapovirus infections in Thailand. *Jpn J Infect Dis.* **57**, 276-278.
 13. Kojima S, Kageyama T, Fukushi S, Hoshino FB, Shinohara M, Uchida K, Natori K, Takeda N, and Katayama K. (2002). Genogroup-specific PCR primers for detection of norwalk-like viruses. *J Virol Methods.* **100**, 107-114.
 14. Burton-MacLeod JA, Kane EM, Beard RS, Hadley LA, Glass RI, and Ando T. (2004). Evaluation and comparison of two commercial enzyme-linked immunosorbent assay kits for detection of antigenically diverse human noroviruses in stool samples. *J Clin Microbiol.* **42**, 2587-2595.
 15. Kageyama T, Shinohara M, Uchida K, Fukushi S, Hoshino FB, Kojima S, Takai R, Oka T, Takeda N, and Katayama K. (2004). Coexistence of multiple genotypes, including newly identified genotypes, in outbreaks of gastroenteritis due to Norovirus in Japan. *J Clin Microbiol.* **42**, 2988-2995.
 16. Lamothe GT, Putallaz T, Joosten H, Marugg JD. (2003). Reverse transcription-PCR analysis of bottled and natural mineral waters for the presence of noroviruses. *Appl Environ Microbiol.* **69**, 6541-9.
 17. Pang X, Lee B, Chui L, Preiksaitis JK, Monroe SS. (2004).Evaluation and validation of real-time reverse transcription-PCR assay using the LightCycler system for detection and quantitation of norovirus. *J Clin Microbiol.* **42**, 4679-85.
 18. Hewitt J, Bell D, Simmons GC,Rivera-Aban M, Wolf S, Greening GE. (2007). Gastroen-teritis outbreak caused by waterborne norovirus at a New Zealand ski resort. *Appl Environ Microbiol.* **73**, 7853-7.
 19. Jothikumar N, Lowther JA, Henshilwood K, Lees DN, Hill VR, Vinjé J.(2005). Rapid and sensitive detection of noroviruses by using TaqMan-based one-step RT-PCR assays and application to naturally contaminated shellfish samples. *Appl Environ Microbiol.* **71**, 1870-5
 20. Guix S, Asanaka M, Katayama K, Crawford SE, Neill FH, Atmar RL, Estes MK. (2007). Norwalk virus RNA is infectious in mammalian cells. *J Virol.* **81**, 12238-48.
 21. Schwab KJ, De Leon R, Sobsey MD. (1995). Concentration and purification of beef extract mock eluates from water samples for the detection of enteroviruses, hepatitis A virus, and Norwalk virus by RT-PCR. *Appl Environ Microbiol.* **61**, 531-7.
 22. Kageyama T, Kojima S, Shinohara M, Uchida K, Fukushi S, Hoshino FB, Takeda N, Katayama K. (2003). Broadly reactive and highly sensitive assay for Norwalk-like viruses based on real-time quantitative reverse transcription-PCR. *J Clin Microbiol.* **41**, 1548-57.
 23. Kukkula M, Maunula L, Silvennoinen E, and von Bonsdorff CH. (1999). Outbreak of viral gastroenteritis due to drinking water contaminated by Norwalk-like viruses. *J Infect Dis.* **180**, 1771-1776.
 24. Kirkwood CD and Bishop RF. (2001). Molecular Detection of Human Calicivirus in Young Children Hospitalized with Acute Gastroenteritis in Melbourne, Australia, during 1999. *J Clin Microbiol.* **39**, 2722-2724.

유통한약재 중 유해물질에 관한 조사연구

박신희 · 김영숙 · 김종화 · 김명길 · 정일형 · 이정복 · 김종찬
약품화학팀

An Investigation of The Harmful Substance in Circulated Herbal Medicines

Sin-Hee Park, Young-Sug Kim, Jong-Hwa Kim, Myoung-Gil Kim, Il-Hyeong Jeong,
Jong-Bok Lee and Jong-Chan Kim
Pharmaceutical chemistry team

Abstract : We investigated the concentration of heavy metals and residual contents of sulfur dioxide (SO₂) for circulated herbal medicine of 136 species (369 number of samples) which are collected in Gyeonggi province. The concentration of heavy metals and residual contents of sulfur dioxide in circulated herbal medicines were as follow : Pb was in the range of 0.0 mg/kg-34.6 mg/kg, As was 0.0 mg/kg-2.2 mg/kg, Cd was 0.0 mg/kg-1.6 mg/kg, Hg was 0.0 mg/kg-0.3 mg/kg and SO₂ was 0 mg/kg-1833 mg/kg. Incongruity rate is 13.6% for all collected samples. The most incongruity item is Cd and residual sulfur dioxide, Pb, Hg are follow. We made a herbal medicinal decoction to examine the shift rate of harmful substance from crude drug to decoction. Shift rate of lead is 0.25%-0.3% (in decoction of Cinnamoni Ramulus), cadmium is 7.2%-8.1% (in decoction of Linderae Radix), and residual sulfur dioxide is 9.0%-10.2% (in decoction of Zingiberis Rhizoma). Residual rate of lead in grounds is 91.0%-95.4%, cadmium is 72.0%-88.0%, residual sulfur dioxide is 72.2%-73.8%. Quite a few harmful substance is still in grounds. Then It is reasonable that the permitted standards of harmful substance in pills and power should be different from the decoction's. Because when we take pills and powders, we take the whole herbal medicines.

Key Words : heavy metal, sulfur dioxide residue, herbal medicine, medicinal decoction.

요약 : 경기도에 유통 중인 한약재의 중금속 및 잔류이산화황의 함유량을 조사하고자 본 연구를 실시하였다. 경기도 내에 유통 중인 한약재 136종 총 369건을 검사하였고 그중 13.6%가 부적합을 나타내었다. 부적합 항목은 카드뮴이 가장 많았으며 잔류이산화황, 납, 수은의 순서였다. 검사결과 중금속과 잔류이산화황 농도는 다음과 같다: 납은 0.0 mg/kg-34.6 mg/kg, 비소는 0.0 mg/kg-2.2 mg/kg, 카드뮴은 0.0 mg/kg-1.6 mg/kg, 수은은 0.0 mg/kg-0.3 mg/kg, 잔류이산화황은 0 mg/kg-1833 mg/kg이 검출되었다. 이들 중 유해물질 함량이 높은 몇 종의 한약재를 이용하여 탕약을 조제하여 납, 카드뮴, 잔류이산화황의 탕약으로의 이행률과 찌꺼기속의 잔류량을 조사하였다. 납은 전체의 0.25%-0.3%가 탕액으로 이행되었고 (찌꺼기는 91.0%-95.4%), 카드뮴은 7.2%-8.1% (찌꺼기는 72.0%-88.8%), 잔류이산화황은 9.0%-10.2% (찌꺼기는 72.2%-73.8%)가 이행되었다. 이와 같이 유해물질의 상당량은 찌꺼기에 잔존해있어 실제 섭취하게 되는 양은 적어진다. 그러나 한약재를 그대로 섭취하게 되는 환제나 산제의 경우 탕약으로 다려 먹는 것과 달리 고농도의 유해물질을 다량 섭취할 가능성이 있다. 한약재의 제형별로 정확한 섭취량을 조사한 후 중금속 기준을 달리 하는 것이 합리적이라 판단된다.

주제어 : 중금속, 잔류이산화황, 한약재, 탕약, 유해물질

1. 서 론

우리나라는 현재 급격한 경제발전과 인구의 노령화로 건강에 대한 관심이 어느 때보다 높아졌다. 최근 웰빙유행을 타고 한약재의 소비가 크게 증가하여, 국내 자생 또는 재배 한약재의 수요를 충족할 수 없어, 많은 한약재들이 중국, 베트남 등에서 수입되고 있는 실정이다¹⁾.

급속한 산업화로 인해 수질, 대기, 토양이 유해물질로 오염되어 대기, 수질, 토양이 산성화되고 있으며 이는 대부분 중금속의 용해도를 증가시킨다. 중금속은 이동성이 적어 최초 오염지역에 축적되는 특성이 있으며 이미 밝혀진 바와 같이 암등 각종 질병과 호르몬 대사 이상까지 초래하므로²⁾ 그 관리에 주의를 기울여야 한다. 특히 식물성 한약재의 경우 토양 같은 자연환경을 기반으로 자라기 때문에 주변 환경 오염에 많은 영향을 받을 수밖에 없다³⁾.

중금속과 더불어 한약재의 유해물질로 관심을 받고 있는 것이 이산화황이다. 대부분 환경오염에 기인한 중금속과 달리 이산화황의 잔류는 인위적인 처리에 의한 경우가 대부분이다. 생약을 박피 하거나 세단하여 건조할 때 polyphenol oxidase에 의해 갈변화 현상이 일어나 외관적인 품질을 저하 시키게 된다^{4,5)}. 이런 현상을 방지함과 더불어 건조시간 단축, 건조비용 절감, 충해예방 목적으로 연탄건조, 유황훈증 등의 처리를 하게 되고 이로 인해 이산화황이 한약재에 아황산염의 형태로 잔류하게 된다. 이와같이 표백등 여러 가지 효과가 있는 아황산염의 작용은 시간이 흐름에 따라 환원작용에 의해 복원되므로 생산자 입장에는 일반적으로 과량의 아황산염이 잔류되도록 처리한다. 아황산염은 생체 내에서 빠른 속도로 산화되어 황산염이 되고 아황산을 유리하여 위장을 쉽게 자극하므로 건강상 나쁜 영향을 미친다⁶⁾.

국민의 건강을 위협하는 이런 유해물질들을 규제하기 위해 식약청에서는 여러 번의 고시개정을 통하여 그 허용기준을 점차 강화하고 있는 추세이다. 본 연구에서는 경기도에서 유통

되고 있는 한약재 중 136종 총 369건에 대하여 중금속과 잔류이산화황의 오염실태를 조사하여 이를 토대로 유통한약재의 안전성 확립에 기여하고자 한다. 또한 유해물질의 함량이 높은 한약재를 재료로 한의원에서 가장 많이 처방하는 형태인 탕약을 조제하여 유해물질이 탕약으로 얼마큼 이행되는지와 탕약을 달이고 남은 찌꺼기에 남은 양을 조사하여 소비자들이 걱정하는 한약 복용 시 유해물질의 섭취 가능성에 대한 정보를 주고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석시료

2008년 3월부터 11월까지 경기도의 여러 시군에서 유통되고 있는 한약재 136종, 총 369건에 대하여 분석을 실시하였다. 검체는 분쇄기를 이용하여 분말화한 후 분석에 사용하였다.

2.2 시약 및 기기

중금속 시험에 사용된 시약은 납, 카드뮴, 비소, 수은의 wako사 표준용액(1000 mg/kg)을 사용하였다. 유해중금속 측정용 질산, 염산, 과산화수소수 또한 wako사의 특급시약을 사용하였다. 납, 카드뮴, 비소의 측정을 위해 한약재를 분해할 때는 microwave 분해 장치 (Milestone사)를 이용하였고, 이 원소들의 측정에는 ICP-OES (Perkin Elmer DV 5300)를 이용하였다. 수은은 mercury analyzer (NIE-20, Nippon Instrument사)를 이용하였다. 잔류 이산화황시험에 사용된 시약인 absolute ethanol, hydrochloric acid 및 hydrogen peroxide는 wako사 특급시약을 사용하였고, 0.01 N sodium hydroxide는 wako사의 용량분석용 시약을 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 시료의 분해 및 납, 비소, 카드뮴 측정

분쇄한 시료 약 0.5 g을 정밀히 달아 microwave 용 omni vessel에 넣고 유해중금속 측정용 질산 6 ml와 과산화수소 2 ml를 가한 후, 1200 W

power에서 15분간 200℃까지 승온시키고, 20분간 200℃를 유지하며 분해한다. 분해가 완료되면 상온에서 방냉한 후 분해된 액을 25 mL 용량 플라스크로 옮기고 vessel cap부분과 body내부를 초순수로 헹궈낸 여액을 합하여 25 mL로 mass up 한다. 이 액을 0.45 μ m 일회용 syringe filter로 여과한 후 ICP-OES로 분석한다. 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical condition of ICP-OES

Parameter	Operational condition
Rf power	1500 W
Argon gas flow	
Aux. gas	0.2 L/min
Carrier gas	0.65 L/min
wavelength	
Pb	220.353
Cd	228.802
As	188.979

2.3.2. 수은

분말 상태의 각 시료 약 50 mg을 정밀히 달아 기화금아말감법을 이용한 mercury analyzer를 사용하여 전처리 없이 바로 측정한다.

2.3.3. 잔류이산화황

분말 상태의 각 시료를 이용하여 Monier - Williams변법에 의해 다음과 같이 시험하였다. 증류플라스크(C)에 초순수 400 mL을 넣은 후 분액깔때기(B)에 코크를 잠근 상태로 4 M 염산 90 mL를 넣는다. 냉각기(E)에 냉각수를 통과시키고 가스 주입관(D)을 삽입하여 전체 검액에 질소가스를 0.21 mL/min속도로 통과시킨다. 이때 수기(G)에는 3% 과산화수소수 30 mL (메틸레드 시액을 2-3방울 첨가)를 넣는다. 15분이 지난 다음 분액깔때기(B)를 떼어내고 분말로 만든 검체 약 50 g을 정밀히 달아 5% 에탄올액 100 mL를 넣어 흔들어 섞은 후 플라스크(C)에 넣는다. 1시간 45분간 가열한 후 수기에 황산형태로 포집된 이산화황을 0.01 M 수산화나트륨 용액으로 적정하여 아래 계산식에 의하여 잔류이산화황의 양을 계산한다.

0.01 M 수산화나트륨액 1 mL = 320 μ g SO₂

이산화황(mg/kg) = 320 x V x f / S

V : 0.01 M 수산화나트륨용액의 소비량(mL)

f : 0.01 M 수산화나트륨용액의 역가

S : 시료의 채취량(g)

2.3.4. 탱약의 조제

탕약의 조제에 사용된 검체는 중금속과 잔류이산화황의 오염도가 높은 한약재를 선택하였다. 선택한 한약재를 분쇄하고 약 50 g 채취하여 이를 100% 천연펄프소재의 여과지에 싸고 일반 면사를 이용하여 상단부를 묶어 봉합한다. 이를 대용약탕기에 넣고 초순수 1 L를 가하여 30분정도 방치한다. 그 후 2시간 30분간 가열하여 탱약을 조제한다. 탱약조제가 완료되면 식히고 한약재 분말이 든 여과지의 약액도 최대한 다 짜낸다. 약액은 약탕기 내에서 다시 30분정도 더 가열하여 약 30 mL의 부피가 될 때까지 농축시킨다. 탱약을 달여 내고 남은 한약재 찌꺼기는 50℃ 건조오븐을 이용하여 48시간동안 건조한다.

2.3.5. 시료의 수분측정

탕약으로 달여 내고 건조시킨 찌꺼기 시료와 탱약으로 달이기 전의 시료를 납, 카드뮴, 잔류이산화황의 분석 전에 수분량을 측정한다. 이 값은 후에 시료의 질량값에서 보정하여 측정값에 반영한다.

2.3.6. 농축된 탱약의 분해 및 납, 카드뮴 측정

약 30 mL로 농축된 탱약은 시료중 유해물질의 농도가 낮을 가능성을 고려해 한꺼번에 분해 하였다. 농축된 시료를 킬달플라스크에 전량 넣고 유해중금속 측정용 질산 30 mL를 가하여 한 번씩 흔들어주며 24시간 방치한다. 그 후 킬달분해 장치를 이용하여 가열분해 한다. 분해가 완료되면 냉각시키고 시료의 상태를 보아 분해가 더 필요하면 냉각 후 과산화수소 10 mL를 더 가하여 4시간동안 방치 하고 한 번 더 가열분해 시킨다. 이를 다시 냉각시키고 냉

각이 완료되면 초순수를 가하여 150 mL로 mass up 시킨다. 이액을 0.45 μm 일회용 syringe filter로 여과한 후 ICP분석한다. 분석조건은 Table 1 과 같다.

2.3.7. 건조된 찌꺼기의 분해 및 납, 카드뮴 측정

2.3.1.의 방법과 동일하게 실시한다.

2.3.8. 탕약의 잔류이산화황측정

탕약의 잔류이산화황 측정은 탕약을 농축하지 않고 바로 검체로서 증류플라스크에 넣어 실시한다. 방법은 2.3.3.과 동일하나 50 g의 분말검체대신 200 - 300 mL의 탕약을 넣고 대신 초순수의 양을 200 mL로 감소시켜 시험한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한약재의 납, 비소, 카드뮴, 수은, 잔류이산화황의 측정결과

한약재 136종 369건에 대한 납, 비소, 카드뮴, 수은, 잔류이산화황의 측정결과는 Table 3.과 같다. 현재 시행되고 있는 식물성 생약의 허용기준인 납 5 mg/kg이하, 비소 3 mg/kg이하, 카드뮴 0.3 mg/kg이하, 수은 0.2 mg/kg이하의 기준을 적용 하였을 때 전체 검체 중 10.0%가 부적합이었다. 납은 0.0 - 34.6 mg/kg, 비소는 0.0 - 2.2 mg/kg, 카드뮴은 0.0 - 1.6 mg/kg, 수은은 0.0 - 0.3 mg/kg의 범위에서 각각 검출되었다.

Table 2. The incongruity items of herbal medicines

Incongruity item	Number of sample
Cd	23
Pb	4
Hg	1
SO ₂	16
Cd + SO ₂	3
Cd + Pb	3
Total	50

전체 한약재의 부적합 항목과 검체 수는 Table 2. 와 같다. 그 중 백출 (SO₂: 364.4 mg/kg, Cd: 1.34 mg/kg)1건, 전호 (SO₂: 206.0 mg/kg, Cd: 0.56 mg/kg)1건, 택사 (SO₂: 137.1 mg/kg, Cd: 0.59 mg/kg)1건은 잔류이산화황과 카드뮴 2항목이 동시에 부적합이었다. 카드뮴과 납의 두 항목이 동시에 부적합인 한약재로는 창출 (Pb: 6.25 mg/kg, Cd: 1.05 mg/kg) 1건, 계지 (Pb: 11.60 mg/kg, 6.64 mg/kg, Cd: 0.59 mg/kg, 0.39 mg/kg) 2건 이었다.

비소는 부적합이 1건도 없었고 수은은 밀몽화에서 0.3 mg/kg으로 1건 검출되었다. 부적합이 가장 많은 항목으로는 카드뮴이었고 다음으로 잔류이산화황, 납, 수은의 순서였다. 수거된 한약재의 잔류이산화황은 0 - 1,833 mg/kg의 범위에서 검출되었으며 10 mg/kg이하는 불검출로 볼 때 전체 한약재중 100건이 검출되어 검출률은 27%였다. 전체 한약재중 평균 잔류이산화황의 농도가 가장 높은 것은 목단피로 평균 1,001 mg/kg의 농도였다.

Table 3. Determination of heavy metal contents in herbal medicines

Latin name	한글명	samp no.	Heavy metal (mg/kg)				SO ₂
			Pb	As	Cd	Hg	
Puerariae Radix	갈근	3	0.048~0.600	0.000~0.146	0.049~0.100	0.000~0.001	0~5
Chrysanthemi Flos	감국	4	0.776~2.417	0.000~0.110	0.165~0.664	0.001~0.021	3~6
Glycyrrhizae Radix	감초	12	0.000~1.130	0.000~0.580	0.000~0.210	0.000~0.018	3~7
Osterici Radix	강활	6	0.440~1.363	0.000~0.690	0.000~0.262	0.000~0.020	4~6
Curcumae Longae Rhizoma	강황	2	0.267~1.110	0.000~0.110	0.000~0.055	0.003~0.014	2~122
Brassicae Semen	개자	1	0.107	0.000	0.107	0.001	7
Zingiberis Rhizoma	건강	5	0.270~0.850	0.000~1.080	0.110~0.290	0.010~0.052	4~851
Rhemanniae Radix	건지황	1	0.71	0.000	0.050	0.010	29
Cassiae Semen	결명자	2	0.054~0.272	0.000	0.000~0.054	0.000~0.010	2~3

Latin name	한글명	samp no.	Heavy metal (mg/kg)				SO ₂
			Pb	As	Cd	Hg	
Cinnamoni Ramulus	계지	6	1.863~11.601	0.000~0.239	0.272~0.585	0.009~0.020	3~6
Cinnamon Bark	계피	9	0.000~3.118	0.000~0.761	0.051~0.629	0.000~0.023	1~19
Sophorae Radix	고삼	1	0.000	0.000	0.000	0.000	6
Farfae Flos	관동화	1	0.835	0.418	0.052	0.002	5
Agastachis Herba	곽향	1	0.749	0.000	0.102	0.011	5
Sophorae Flos	괴화	1	1.120	0.160	0.000	0.023	8
Lycii Fructus	구기자	3	0.000~1.012	0.000~0.479	0.160~0.253	0.000~0.036	3~4
Alli Tuberosi Semen	구자	2	0.267~0.361	0.000	0.000	0.006~0.019	2~8
Chrysanthemi Zawadskii Herba	구절초	1	1.549	0.000	0.473	0.034	9
Lonicerae Flos	금은화	3	0.572~1.624	0.000	0.162~1.230	0.072~0.011	3~298
Platycodi Radix	길경	5	0.212~0.303	0.000~0.151	0.000~0.248	0.000~0.021	3~28
Raphani Semen	내복자	1	0.092	0.000	0.137	0.007	28
Phragmitis Rhizoma	노근	1	0.000	0.000	0.050	0.005	296
Angelicae Gigantis Radix	당귀	8	0.203~2.831	0.000~0.102	0.153~0.294	0.004~0.019	2~6
Arecae Pericarpium	대복피	1	0.677	0.000	0.000	0.004	6
Zizyphi Fructus	대추	1	0.000	0.000	0.051	0.000	3
Persicae Semen	도인	5	0.000~1.123	0.000	0.000~0.200	0.000~0.039	2~9
Araliae Continentalis Radix	독활	2	0.461~0.916	0.000~0.154	0.051~0.203	0.003~0.004	4~5
Eucommiae Cortex	두충	2	0.000~2.614	0.000~0.163	0.101~0.286	0.000~0.033	6~7
Ephedrae Herba	마황	5	0.000~0.779	0.000~0.552	0.054~0.103	0.010~0.054	5~7
Codonopsis Pilosulae Radix	만삼	1	0.599	0.218	0.163	0.033	751
Vitidis Fructus	만형자	2	0.472~0.814	0.000~0.407	0.000	0.004~0.008	2~9
Liriopis Tuber	맥문동	3	0.197~0.700	0.000	0.051~0.150	0.004~0.022	5~1833
Hordei Fructus Germimatus	맥아	1	0.000	0.000	0.100	0.000	5
Chaenomelis Fructus	목과	2	0.000~0.213	0.000	0.000~0.098	0.000~0.006	2~4
Moutan Cortex Radicis	목단피	4	0.056~0.343	0.000~0.784	0.000~0.150	0.009~0.049	727~1587
Akebiae Caulis	목통	1	1.948	0.000	0.053	0.000	4
Aucklandiae Radix	목향	3	0.301~1.470	0.000~0.401	0.150~0.514	0.000~0.014	0~14
Actinidiae Fructus	미후도	2	0.334~0.499	0.000	0.000~0.100	0.003~0.013	7~178
Buddlejae Flos	밀몽화	1	4.605	0.000	0.209	0.266	4
Menthae Herba	박하	1	1.962	0.000	0.102	0.011	7
Pinelliae Tuber	반하	4	0.000~0.790	0.000~0.662	0.053~0.447	0.007~0.023	6~361
Pinelliae Tuber cum ZR. Crudus et alumen	반하생강 백반제	1	0.302	0.302	0.091	0.009	192
Sinomenii Caulis et Rhizoma	방기	2	1.211~2.282	0.000	0.000~0.122	0.011~0.026	3~7
Saposhnikoviae Radix	식방풍	5	0.230~0.555	0.000~0.303	0.050~0.291	0.000~0.008	4~19
Bombycis Corpus	백강잠	1	0.402	0.000	0.100	0.036	4
Amomi Cardamomi Fructus	백두구	1	0.603	0.000	0.000	0.003	1
Imperatae Rhizoma	백모근	1	0.301	0.000	0.151	0.001	78
Dictamni Radicis Cortex	백선피	1	3.501	0.471	0.052	0.006	10
Cynanchi Wilfordii Radix	백수오	2	0.050~0.400	0.000	0.100~0.150	0.000	2~4
Angelicae Dahuricae Radix	백지	4	0.452~2.281	0.000~2.201	0.052~0.278	0.009~0.026	3~6
Atractylodis Rhizoma Alba	백출	7	0.425~0.370	0.000~0.612	0.283~1.328	0.003~0.013	5~364
Dolichoris Semen	백편두	1	0.000	0.000	0.042	0.000	3
Hoelen	복령	11	0.000~2.134	0.000~0.702	0.000~0.094	0.001~0.045	2~731
Rubi Fructus	복분자	2	0.051~2.532	0.000~0.051	0.101~0.501	0.007~0.030	1~4
Holene cum Radix	복신	1	0.934	0.000	0.052	0.017	17
Arecae Semen	빈랑자	1	0.729	0.000	0.056	0.008	4
Belamcandae Rhizoma	사간	1	5.347	1.110	0.692	0.016	307
Adenophorae Radix	사삼	1	2.686	0.846	0.298	0.061	731
Cnidi Fructus	사상자	1	1.380	0.000	0.202	0.023	5

Latin name	한글명	samp no.	Heavy metal (mg/kg)				SO ₂
			Pb	As	Cd	Hg	
Amomi fructus	사인	3	0.546~0.915	0.000	0.000~0.054	0.003~0.012	1
Crataegi Fructus	산사	3	0.313~0.441	0.000~0.313	0.000~0.052	0.000~0.008	2~22
Corni Fructus	산수유	2	0.051~0.250	0.000	0.000~0.050	0.002~0.010	1~4
Dioscoreae Rhizoma	산약	11	0.052~1.011	0.000~1.436	0.000~0.154	0.011~0.053	3~770
Zizyphi Semen	산조인	4	0.000~0.504	0.000	0.000~0.052	0.000~0.012	2~13
Visci Herba et Loranthe Ramulus	상기생	2	0.533~1.807	0.000~0.292	0.100~0.291	0.011~0.021	4~5
Mori Cortex Radicis	상백피	2	0.000~0.983	0.000~0.052	0.000~0.103	0.000~0.002	2~218
Mori Ramulus	상지	1	1.411	0.000	0.102	0.000	4
Acori Gramineri Rhizoma	석창포	3	0.833~1.104	0.000~0.752	0.100~0.112	0.005~0.020	18~139
Asiasari Radix	세신	5	0.364~3.485	0.000~0.592	0.536~0.747	0.012~0.114	2~4
Sennae Folium	센나엽	2	0.000~0.274	0.156~0.274	0.000	0.013~0.043	2~9
Caesalpiniae Lignum	소목	2	0.000~0.253	0.000	0.000~0.051	0.000	2~3
Dipsaci Radix	속단	2	1.470~1.911	0.000~0.490	0.546~0.626	0.012~0.038	6~12
Cynomorii Herba	쇄양	1	0.371	0.000	0.000	0.016	3
Rehmanniae Radix Preparata	숙지황	7	0.213~1.465	0.000~0.342	0.000~0.061	0.000~0.022	4~29
Bupleuri Radix	시호	7	0.661~1.253	0.000~1.403	0.000~0.422	0.013~0.050	4~1101
Angelica keiskei	명일엽	1	0.000	0.146	0.049	0.008	7
Forsythiae Fructus	연교	1	3.954	0.000	0.113	0.008	13
Nelumbinis Semen	연자육	2	0.000~0.105	0.000	0.105~0.141	0.002~0.005	2~4
Acanthopanax Root Bark	오가피	1	0.589	0.000	0.161	0.009	17
Acanthopanax Fructus	오미자	4	0.000~0.419	0.000	0.049~0.105	0.000~0.011	2
Evodiae Fructus	오수유	2	0.201~0.260	0.000	0.152~0.260	0.010~0.011	4~6
Linderae Radix	오약	1	4.719	1.497	1.584	0.025	37
Longanae Arillus	용안육	1	0.081	0.651	0.000	0.007	195
Arctii Semen	우방자	1	0.000	0.000	0.109	0.001	5
Achyranthis Radix	우슬	3	0.143~1.707	0.000~0.466	0.000~0.741	0.012~0.045	9~515
Pruni Nakaii Radix	옥리인	1	0.153	0.000	0.000	0.009	3
Curcuma longae Radix	울금	2	2.782~3.203	0.000	0.291~0.294	0.000~0.011	3~8
Polygalae Radix	원지	8	0.304~4.846	0.000~0.985	0.049~0.109	0.001~0.012	1~72
Clematidis Radix	위령선	2	10.521~11.872	0.790~2.016	0.243~0.318	0.012~0.035	4~13
Cinnamomi Cortex Spissus	육계	2	0.000~2.809	0.000	0.281~0.264	0.006~0.039	4
Epimedium Herba	읍양곽	1	1.258	0.302	0.201	0.010	3
Coicis Semen	의이인	2	0.000~0.148	0.000	0.000	0.000	2~3
Ginseng Radix Alba	인삼	6	0.000~0.633	0.000~0.764	0.000~0.104	0.003~0.020	2~29
Perillae Herba	자소엽	1	0.412	0.000	0.051	0.005	4
Paeoniae Radix	작약	11	0.000~0.316	0.000~0.591	0.006~0.206	0.000~0.019	2~289
Angelicae Decursivae Radix	전호	1	1.638	0.000	0.560	0.009	206
Drabae Semen	정력자	1	0.268	0.000	0.054	0.014	17
Aurantii Fructus Immaturus	지각	1	0.302	0.000	0.000	0.014	123
Anemarrhenae Rhizoma	지모	2	0.100~0.253	0.000~0.751	0.100~0.201	0.010~0.013	172~668
Kochiae Fructus	지부자	1	1.921	0.000	0.301	0.000	106
Ponciri Fructus	지실	2	0.300~18.090	0.000	0.047~0.051	0.062	1411
Sanguisorbae Radix	지유	1	0.459	0.000	0.051	0.021	5
Citri Unshii Pericarpium	진피	3	0.000~1.247	0.000	0.000~0.051	0.014	2~10
Tribuli Fructus	질려자	1	0.000	0.000	0.103	0.000	9
Atractylodis Rhizoma	창출	3	0.157~6.254	0.157~0.632	0.157~1.052	0.001~0.032	6~16
Cnidii Rhizoma	천궁	6	0.101~0.560	0.000~0.382	0.101~0.254	0.000~0.012	3~6
Arisaematis Rhizoma	천남성	2	0.000~0.221	0.000	0.221~0.254	0.000~0.012	17~26
Gastrodiae Rhizoma	천마	4	0.051~0.564	0.000~0.704	0.103~0.292	0.004~0.059	2~410
Asparagi Tuber	천문동	2	0.191~0.208	0.000~0.052	0.096~0.104	0.028~0.029	471
Rubiae Radix	천초	1	3.275	0.000	0.200	0.009	3

Latin name	한글명	samp no.	Heavy metal (mg/kg)				SO ₂
			Pb	As	Cd	Hg	
Trichosanthis Radix	천화분	1	0.505	0.101	0.050	0.000	2
Citrii Unshiu Immaturi Pericarpium	청피	2	0.357~0.829	0.000~0.104	0.000~0.051	0.008~0.020	4~7
Gardeniae Fructus	치자	5	0.049~1.596	0.000	0.000~0.186	0.007~0.036	4~8
Aquilariae Lignum	침향	1	0.000	0.000	0.000	0.001	4
Alismatis Rhizoma	택사	5	0.000~0.642	0.000~0.196	0.100~0.591	0.000~0.022	2~137
Morindae Radix	과극천	2	4.356~4.502	0.284~2.081	0.127~0.142	0.016~0.042	6~7
Taraxaci Herba	포공영	1	0.521	0.982	0.122	0.000	4
Typhae Pollen	포황	1	0.679	0.000	0.000	0.019	6
Polygoni Multiflori Radix	하수오	3	0.407~1.320	0.000~0.481	0.000~0.102	0.000~0.002	2~4
Rosa rugosa	해당근	1	0.362	0.000	0.154	0.008	6
Kalopanacis Cortex	해동피	1	0.000	0.000	0.094	0.003	5
Armeniacae Semen	행인	2	0.000~0.099	0.000~0.149	0.000~0.100	0.000	5~45
Cyperi Rhizoma	향부자	6	0.000~1.465	0.000	0.101~0.413	0.000~0.031	1~4
Scrophulariae Radix	현삼	3	0.317~1.242	0.000	0.158~0.287	0.002~0.057	7~87
Corydalis Tuber	현호색	1	0.598	0.144	0.087	0.009	203
Schizonepetae Spica	형개	1	2.426	0.000	0.099	0.016	10
Ginseng Radix Rubra	홍삼	3	0.198~0.356	0.000~0.255	0.099~0.203	0.009~0.029	4~11
Carthami Flos	홍화	1	3.608	0.000	0.103	0.002	9
Carthami Tinctorii Fructus	홍화자	3	0.000~0.805	0.000	0.051~0.105	0.000~0.005	2
Scutellariae Radix	황금	4	0.000~1.009	0.000~0.101	0.000~0.104	0.000~0.011	2~539
Astragali Radix	황기	9	0.000~34.622	0.000~0.442	0.000~0.102	0.000~0.043	2~26
Phellodendri Cortex	황백	3	0.330~1.372	0.000~0.610	0.000~0.055	0.004~0.030	3~113
Foeniculi Fructus	회향	2	0.411~1.880	0.000	0.051~0.253	0.010~0.018	6~51
Magnoliae Cortex	후박	2	1.552~2.966	0.000	0.048~0.052	0.016~0.033	4
Piperis Nigri Fructus	후추	1	0.000	0.000	0.000	0.000	7

잔류이산화황은 현재 시행되고 있는 고시¹⁰⁾ 기준(2005-44호)을 적용 했을 때는 전체의 5.1%가 부적합이었으나 새로 시행될 고시¹¹⁾기준(2008-3호, 시행일 2009년 1월 8일)인 30 mg/kg 이하를 적용했을 때는 전체의 17.3%가 부적합으로 판정되어 부적합률이 약 3.4배 상승하였다. 전체 검체의 잔류이산화황 농도분포는 Fig.1과 같다.

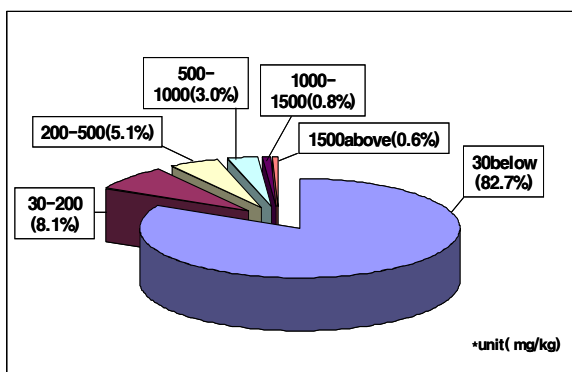


Fig. 1. Distribution of residual sulfur dioxide in circulated herbal medicines.

동일한 종류의 검체로서 5건 이상 수거된 한약재중 동일한 항목에서 부적합 판정된 검체들은 Fig. 2 와 같다. 세신은 5건의 검체 중 5건 모두에서 카드뮴 항목이 부적합이었고 평균 농도는 0.63 mg/kg이었다. 카드뮴 같은 중금속은 인위적인 첨가가 아닌 환경오염으로 인해 식물로 오염이 전이됨에도 불구하고 5건 모두에서 높은 농도의 카드뮴이 검출된 것으로 보아

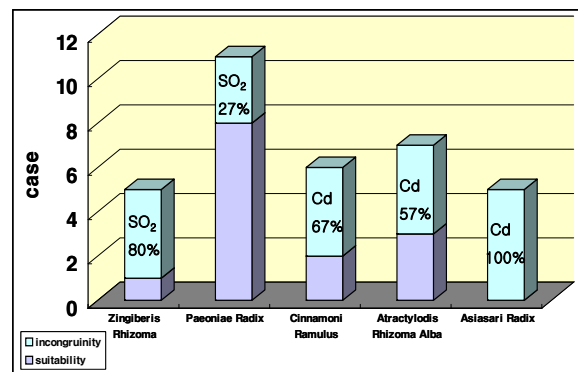


Fig. 2. Some herbal medicines show the tendency of incongruity item.

세신이라는 식물자체의 특성으로 인해 카드뮴이 식물체내에 잘 축적되는 것으로 추정되며 이 부분에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다고 사료된다. 백출, 계지도 카드뮴에서 50%이상의 높은 부적합률을 나타내었으며 작약과 건강은 잔류이산화황에서 각각 27%, 80%의 부적합률을 나타내었다.

3.2. 탕약과 찌꺼기속 납, 카드뮴, 잔류이산화황의 농도 측정결과

3.1.의 결과에서 납, 카드뮴, 잔류이산화황의 농도가 높은 검체를 선택하여 탕약을 제조하였다. 유해물질의 종류에 따라 탕약으로 제조하였을 때 탕약으로 우리나라는 유해물질의 이행률과 찌꺼기 속에 잔존하는 잔류율을 비교하기 위해서이다.

납의 농도가 10.2 mg/kg으로 높았던 계지의 경우 탕약으로 조제 하였을 때 탕약에는 평균 0.03 mg/kg, 찌꺼기에는 9.5 mg/kg의 납이 검출되어 0.25 - 0.3%의 납이 탕약으로 이행되었다(Fig. 3). 카드뮴의 농도가 원래 1.6 mg/kg이었던 오약은 탕약에서 평균 0.1 mg/kg, 찌꺼기에서 1.3 mg/kg의 카드뮴이 검출되어 7.2 - 8.1%가 탕약으로 이행되었다(Fig. 4). 잔류이산화황의 농도가 원래 365 mg/kg이었던 건강은 탕약에서 평균 35 mg/kg, 찌꺼기에서 267mg/kg의 잔류이산화황이 검출되어 9.0 - 10.2%의 이행률을 보였다(Fig. 5).

이는 박⁷⁾이 제조하여 조사한 사군자탕의 중금속 이행률과는 다른 결과로 작물의 종류와 각종 금속간의 결합형태 혹은 침전물 형성 등의 여부가 탕약으로의 이행률에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

신⁸⁾등의 연구에서 길경등 몇 가지 한약재에 있어서 3회 수세 후 탕약으로 조제시 잔류이산화황이 55.2 - 100.0% 감소된다고 보고하였다. 본 연구에서는 잔류이산화황의 이행률을 건강으로 시험해본 결과 탕약으로 9.0 - 10.2%가 이행되어 잔류이산화황은 약90%가 감소하여 신⁸⁾등의 결과와 비교해 볼때 감소율이 비교적 높은편에 속했다. 또한 잔류이산화황의 72.2 -

73.8%가 찌꺼기에서 검출되어 탕약 조제시 잔류이산화황은 휘발등에 의해 제거될 것으로 예상하였으나 실제로는 찌꺼기에 상당량이 잔류함을 확인하였다.

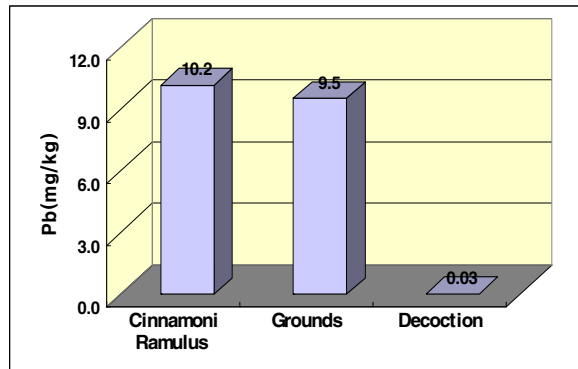


Fig. 3. A Pb(lead) Shift from Cinnamon Ramulusto decoction.

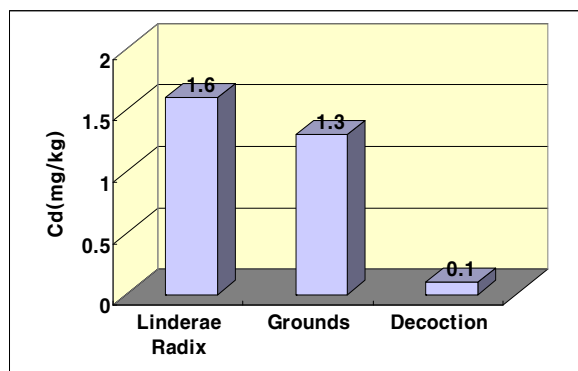


Fig. 4. A Cd(Cadmium) Shift from Linderæ Radix to decoction.

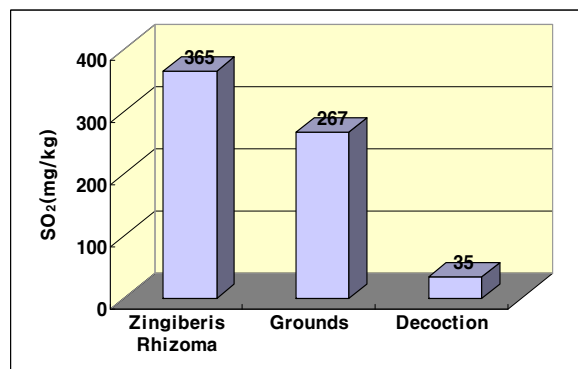


Fig. 5. A SO₂(residual sulfur dioxide) Shift from Zingiberis Rhizoma to decoction.

따라서 탕약의 초탕 후 찌꺼기에 잔류이산화황이 상당량 잔류하므로 재탕시에도 이산화황이 탕제로 이행될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. 경기도에 유통 중인 한약재 136종 총 369건을 수거하여 조사한 결과 납은 0.0 - 34.6 mg/kg, 비소는 0.0 - 2.2 mg/kg, 카드뮴은 0.0 - 1.6 mg/kg, 수은은 0.0 - 0.3 mg/kg, 잔류이산화황은 0 - 1,833 mg/kg의 범위에서 검출되었다. 현재 시행되는 고시^{9,10)} 기준으로 13.6%의 부적합률을 나타내었다.
2. 부적합률이 가장 높은 항목으로는 카드뮴이었고 그 다음으로 잔류이산화황, 납, 수은의 순서였다.
3. 세신, 백출, 계지에서는 카드뮴이, 건강과 작약에서는 잔류이산화황의 부적합률이 높게 나타났다. 그 중 세신은 총 5건의 검체 중 5건 모두에서 카드뮴이 부적합으로 판정되었다.
4. 개정 시행될 고시 기준(제2008-3호)을 적용할 때 잔류이산화황의 부적합률은 현재 5.1%에서 17.3%로 약3배 이상 증가하였다.
5. 탕약으로 조제하여 유해물질의 탕약으로의 이행을 확인할 결과 계지에서 납은 0.25 - 0.3%, 오약에서 카드뮴은 7.2 - 8.1%, 건강에서 잔류이산화황은 9.0 - 10.2%로 각각 나타났다. 하지만 중금속 종류와 작물의 종류에 따라 이행률은 다를 것으로 추정된다.
6. 탕약으로 조제하고 남은 찌꺼기에서 유해물질이 상당량 잔존하는 것으로 확인되었다. 한약재중 유해물질의 일부를 섭취하게 되는 탕약과 달리 산제나 환제의 경우 한약재 자체를 섭취하게 되므로 그 섭취량을 정확히 파악하여 유해물질의 기준을 달리 하는 것이 합리적이라 판단된다.

참고문헌

1. 김진숙, 황성원, 김중문, 마진열. (2001). 한약재와 탕액(십전대보탕)중 내분비계 장애물질로서의 개별중금속 함량분석(II), 약학회지. 45(5), pp. 448-454.
2. 국립환경연구원 (2005). 내분비계장애물질의 이해, 행정간행물 등록번호, 11 - 1480083 - 00285 - 01.
3. 박해모, 최경호, 정진용, 이선동. (2006). 한약재복용으로 인한 금속 섭취량 추정 및 위해성 평가연구, 한국 환경보건학회지. 32(2), pp. 186-191.
4. Tongk C.C.S. and Hick, K.B.(1991). Sulfate polysaccharide inhibition browning of apple juice diced apples. *J.A gric. Food Chem.* 39, pp. 1719-1725.
5. Vumous - Vigyazo, L.(1981). Polyphenol oxidase and peroxidase in fruits and vegetables. *CRC Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.* 15, pp. 49-56.
6. Kang, K.J., Oh, G.S., Kim, H.I., Choi, Y.H., Kim Y.J. and Chung, Y.(2001). Naturally occurring of sulfur dioxide in medicinal herbs (crude drug materials) and its origin, *Korean J. Food Sci. Technol.* 33(5), pp. 14-520.
7. 박문기.(2007). 사군자탕 제조시 탕약과 찌꺼기 중의 중금속 함량연구, 한국환경과학회지. 16(2), pp. 241-245.
8. 신영민등 11인. (2004). 유통 한약재의 이산화황 함유량에 관한연구, 한국환경과학회지. 13(12), pp. 1109 - 1115.
9. 생약 등의 중금속 허용기준및 시험방법 개정고시 제2008-2호 (2008).
10. 생약의 잔류이산화황 검사기준 및 시험방법 고시 제2005-44호 (2005).
11. 생약의 잔류이산화황 검사기준 및 시험방법 개정고시 제2008-3호 (2008).

여 백

NIRS를 이용한 들기름의 산가, 요오드가, 이종식용유지 정량법에 관한연구

김현주 · 최옥경 · 황선일 · 정진아 · 김윤성 · 손미희 · 권혜정 · 김난영
식품분석팀

Quantitative Analysis of Acid Value, Iodine Value and Contents of Vegetable Oils in Perilla Oils by NIRS

Hyun-Ju Kim, Ok-Kyung Choi, Sun-Il Hwang, Jin-A Jeong, Yun-Sung Kim, Mi-Hui
Son, Hye-Jung Kwon and Nan-Young Kim
Food Analysis Team

Abstract : The possibility of quantitative analysis of acid value, iodine value and contents of other vegetable oils in perilla oils by near-infrared spectroscopy(NIRS) was evaluated. Modified partial least squares(MPLS) regression was used to develop the calibration equation. Coefficients of determination in perilla oil for acid value and iodine value were 0.986 and 0.913 respectively. Coefficients of determination for contents of rapeseed, corn and soybean oil in perilla oil were 0.995, 0.996 and 0.997 respectively. The results indicate that the NIRS can potentially applied as a non-destructive analysis method for acid value, iodine value and products mixed other vegetable oils with perilla oil.

Key Words : NIRS, perilla oil, acid value, iodine value

요약 : 근적외선 분광분석법을 이용하여 들기름의 기준 · 규격인 산가 및 요오드가를 신속하게 분석하고 들기름에 혼입된 이종식용유지의 정량분석법의 개발 가능성에 관하여 연구하였다. 경기지역에서 유통중인 216건의 들기름을 near-infrared spectroscopy(NIRS) 분석결과, 산가 및 요오드가의 결정계수(RSQ)는 각각 0.986, 0.913으로 비교적 좋은 결과를 얻었다. 또한 들기름 중 채종유, 옥수수유 및 콩기름을 0, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50%의 비율로 혼합하여 NIRS를 이용하여 정량 분석한 결과, 결정계수(RSQ)는 각각 0.995, 0.996, 0.997인 결과를 얻었다. 본 연구 결과는 근적외선 분광분석법이 들기름의 산가, 요오드가 및 위조된 들기름의 진위판정에 유용한 분석방법이 될 수 있을 것으로 사료된다.

주제어 : 근적외선 분광분석법, 들기름, 산가, 요오드가

1. 서 론

들기름은 꿀풀과(Labiatae)에 속하는 들깨(*Perilla flutescens* var. *japonica* Hara)로부터 얻어지는 기름

으로 60% 이상이 omega-3계열의 지방산인 α -리놀렌산(α -linolenic acid ; $C_{18:3}$)으로 구성되어 있다. ω -3계의 α -리놀렌산은 동물체 내에서는 생성되지 않기 때문에 식품으로부터 섭취하지 않으면 안되는 필수

수 지방산으로, 혈압저하, 혈전증 개선, 암세포의 증식 억제, 학습능력 향상, 알레르기 체질 개선 등의 효과가 최근 발표됨에 따라 주목을 받고 있다¹²⁾.

들기름은 참기름보다는 저가이나 다른 식용유지에 비해 비싸기 때문에 소수 제조업자들은 값이 싼 콩기름이나 옥수수유를 의도적으로 혼합하여 시중에 유통시키는 사례가 있다. 그러나 현행 식품공전에 수록된 산가 및 요오드가 등 들기름의 기준·규격이 마련되어 있으나 식용유지간의 차이가 뚜렷하지 않아 이 두 가지 항목으로 들기름의 진위여부 확인이 쉽지 않다. 참기름은 sesamin의 함량³⁾과 지방산 조성을 분석⁴⁻⁸⁾하여 진위여부를 판별하는 여러 가지 방법이 보고되고 있으나 들기름에 관한 연구는 미비한 실정이다.

근적외선 분광분석법은 시료를 파괴하지 않고 여러 항목을 신속하게 분석할 수 있는 방법으로, 1960대 초 Karl Norris에 의해 농업분야에서 처음으로 실용화된 후에 응용범위를 확대하여 식품, 농업, 화학, 제약 및 의학 등의 여러 분야에서 정량 및 정성분석에 활발히 이용되고 있다⁹⁻¹⁴⁾.

본 연구는 근적외선 분광분석법(Near-infrared spectroscopy)을 이용하여 들기름 중 산가 및 요오드가를 측정하고 이중 식용유지 혼입비율을 정량할 수 있는 분석법을 개발하여 효과적으로 들기름의 품질을 관리하고 진위여부를 판별하는데 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료

본 실험에 사용된 들기름은 경기지역에서 유통중인 216점을 검량식 작성 및 검증용 시료로 사용하였다. 실험실내 이중식용유지 제조를 위해 사용된 식용유지는 경기지역의 대형마트에서 채종유 3점, 옥수수유 3점, 콩기름 3점을 구입하여 시료로 사용하였다.

2.2. 이중 식용유지 제조

경기지역에서 유통중인 들기름 중에서 리놀

렌산 함량을 측정하여 60%이상인 제품을 선별하였다. 선별된 들기름 30건에 채종유, 옥수수유 및 콩기름을 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%씩 함유 되도록 제조하여 근적외선 스펙트럼을 측정하였다.

2.3. 근적외선 스펙트럼 측정 및 이화학적 분석

근적외선분광광도계(Foss NIRSystem, model 6500, U.S.A.)를 사용하여 각 시료의 근적외선 스펙트럼을 Table 1의 조건에서 측정하였다. 시료를 60℃로 가온한 후 400~2500 nm의 범위에서 2 nm의 간격으로 투과도를 측정하였다. 각 시료마다 32회 반복측정한 후 평균 스펙트럼을 얻었으며 시료 1점당 2회 반복 측정하였다. 시료의 이화학적인 방법에 의한 산가 및 요오드가는 식품공전에 준하여 측정하였다.

Table 1. Condition of scanning parameters

Detection mode	Liquid transmission
Sample cell	Vial, 8×40mm
Temperature	60℃
Attachment profile	Liquid analyzer
Wavelength	400~2,500nm
Spectrum	1,050 data points
	Reference revs. 16
Scanning	Sample 1
	Sample revs. 32

2.4. 검량식 작성 및 검증

검량식 작성 algorithm은 시료 입자의 크기나 수분에 의한 물리적 성질에 의한 산란효과를 Table 2와 같은 조건으로 보정한 후 변형부분 최소제곱법(modified partial least squares)을 이용하여 분석하였다. 또한 통계적 처리는 상업용 프로그램인 ISI SCAN(Version 2.71)과 WINISI IIITM(Version 1.63) 프로그램을 사용하였다.

Table 2. Conditions of the first derivative

Math treatment	1, 4, 4, 1
derivative	1st
gap	4 nm
smooth	4 point
second smooth	1 point
Scatter	SNV and Detrend

3. 결과 및 고찰

3.1. 들기름의 근적외선 스펙트럼

근적외선 영역의 스펙트럼은 시료의 형태에 관계없이 비파괴적인 방법으로 측정할 수 있는 장점이 있으나, 그 흡수대가 중첩되고 시료의 입자크기, 밀도, 온도와 같은 물리적 영향과 화학적 영향으로 산란에 의한 baseline의 변화가 발생하여 오차가 발생한다고 알려져 있다¹⁵⁻¹⁶⁾. Fig. 1은 들기름의 근적외선 스펙트럼이며, Fig. 2는 오차를 줄이기 위해 1차 미분을 실시한 결과이다. 들기름의 근적외선 스펙트럼은 Fig. 1과 같이 400-700 nm, 1200 nm, 1400 nm, 1700 nm, 2300 nm 근처에서 흡수대를 관찰할 수 있다. 400-700 nm 부근에서 나타나는 스펙트럼은 들기름의 고유한 색깔 차이에 기인한 것으로 판단된다. 또한 1600-1800 nm와 2100-2200 nm에서의 근적외선 흡수대는 지방산 조성에 관한 정보를 가지고 있으며, 이중식용유지 판별에 활용 가능한 것으로 보고되고 있는데^{17,18)} 이는 들기름에 혼입된 이중유지를 판별하는데 있어서 활용이 가능할 것으로 사료된다. Wesley등¹⁹⁾은 근적외선을 이용하여 위조된 올리브유를 판별하였으며, 김등²⁰⁾은 참기름 중 이중유지의 정량법을 개발한 것으로 보고되었다.

3.2. NIRS를 이용하여 들기름의 산가 및 요오드가 측정

들기름의 근적외선 스펙트럼에 이화학적인 분

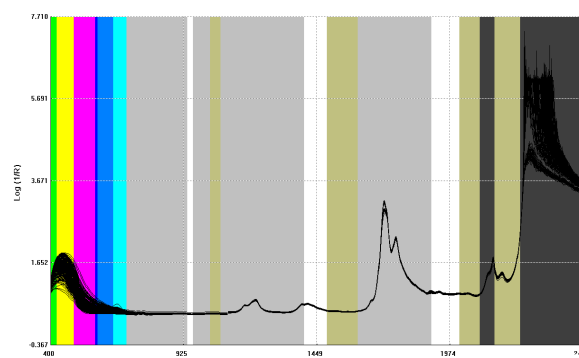


Fig. 1. NIR spectrum of perilla oils.

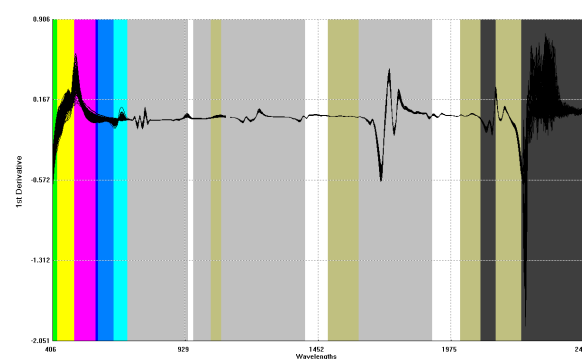


Fig. 2. The first derivative spectrum of perilla oils.

석으로 측정된 산가 및 요오드가를 입력한 후 변형부분최소제곱법(MPLS)을 이용하여 통계 처리한 결과 Table 3과 같다. 들기름의 산가는 표준검정오차(SEC) 0.094, 표준교차검정오차(SECV) 0.097, 결정계수(RSQ) 0.986인 검량식을 얻었으며, 요오드가는 표준검정오차(SEC) 0.794, 표준교차검정오차(SECV) 0.863, 결정계수(RSQ) 0.913인 검량식을 얻었다. 들기름의 산가보다 요오드가의 결정계수가 낮는데 이는 들기름의 요오드가 범위가 더 넓은 것에 기인한 것으로 판단된다.

일반적으로 NIRS상 예측된 값들에 대한 정확도는 이화학적인 분석치와 NIRS에 의한 분석치간의 예측표준오차(SEP)와 상관관계수(RSQ)로 나타내고 있다. 그 결과 Table 4와 같이 산가의 예측표준오차(SEP) 0.157, 결정계수(RSQ) 0.972인 결과를 얻었으며, 요오드가의 경우 예측표준오차(SEP) 0.939, 결정계수(RSQ) 0.931인 결과를 얻었다. 또한 이화학적인

분석치와 NIRS 분석치간의 회귀방정식의 기울기가 1에 가까울수록 우수한 검량식이라 할 수 있다. Fig. 3은 산가의 이화학적 분석치와 NIRS 분석치를 그림으로 나타낸 것으로 검량식의 기울기가 1에 가까운 0.97이라는 우수한 결과를 얻었다. Fig. 4는 들기름 중 지방산의 불포화도를 파악할 수 있는 요오드가를 이화학적 분석치와 NIRS 분석치와의 관계를 그림으로 나타낸 것으로 검량선의 기울기가 0.93인 결과를 얻었다. 일반적으로 들기름의 요오드가는 192-209로 알려져 있는데, 본 연구에서 측정된 결과 Fig. 4와 같이 요오드가의 데이터 포인트가 200근처에 몰려있는 경향을 볼 수 있다. 식품공전상 산가 및 요오드가의 시험 방법은 비교적 간단하나 공시험의 여부, 적정시 지시약의 차이, 시험자간 종말점 판단의 차이 등으로 오차가 발생하고 재현성이 떨어진다.

Table 3. Equation calibration statistics using MPLS for acid value and iodine value in perilla oils

	SEC	SECV	RSQ	1-VR
Acid value	0.094	0.097	0.986	0.985
Iodine value	0.794	0.863	0.913	0.897

SEC : Standard Error of Calibration
 SECV : Standard Error of Cross Validation
 RSQ : Coefficient of determination
 1-VR : 1-Variance Ratio

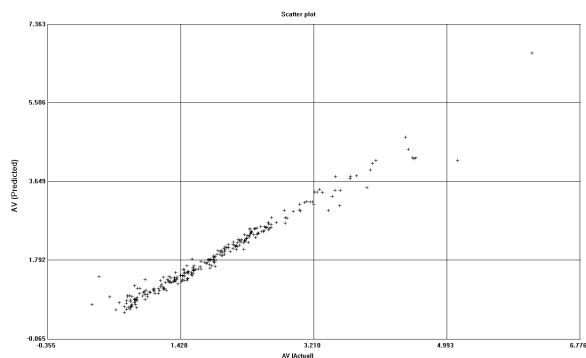


Fig. 3. Relationship between measured Lab. data and predicted NIRS data for acid value and in perilla oils.

한편 NIRS를 이용하여 들기름 중 산가 및 요오드가를 비파괴적인 방법으로 재현성 있게 측정가능하다면 활용가치가 높다고 판단된다.

3.3. NIRS를 이용하여 들기름 중 이종 식용유지 비율 측정

들기름 중 이종식용유지의 함유여부를 판별하기 위하여 들기름에 콩기름, 옥수수유, 채종유를 0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50% 비율로 혼합한 가짜 기름의 근적외선 스펙트럼을 측정 후 검량 및 검증을 실시하였다.

들기름에 채종유, 옥수수, 콩기름을 혼합하였을 때 Table 5와 같이 표준검정오차(SEC) 각각 1.555, 1.202, 1.144이었고, 표준교차검정오차(SECV) 각각 1.830, 1.374, 1.980이었다. 검량모델의 결정계수(RSQ)는 채종유 0.995, 옥수수유 0.996, 콩기름 0.997이었다.

Table 4. Comparative result between measured Lab. data and predicted NIRS data for acid value and iodine value in perilla oils

	SEP	Bias	RSQ
Acid value	0.157	0.008	0.972
Iodine value	0.939	-0.003	0.931

SEP : Standard Error of Prediction
 RSQ : Coefficient of determination
 1-VR : 1-Variance Ratio

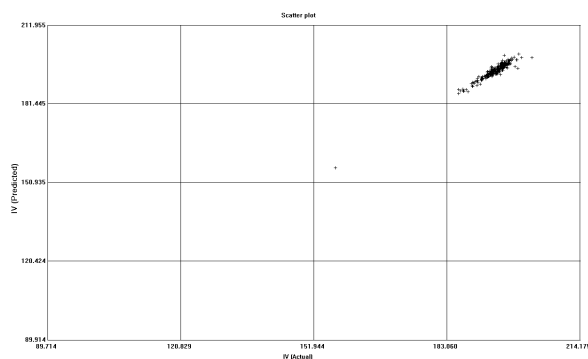


Fig. 4. Relationship between measured Lab. data and predicted NIRS data for iodine value and in perilla oils.

또한 validation file은 WINISI IIITM 프로그램에서 calibration file과 스펙트럼의 중복성이 나타나지 않는 시료들을 배제시킨 후, 나머지 시료들을 이용하여 자동적으로 계산하여 그 유효성을 판단하였다. Table 6은 이화학적 분석치와 NIRS에 의한 분석치간의 예측표준오차(SEP)와 결정계수(RSQ)를 나타내었다.

Table 5. Equation calibration statistics using MPLS for vegetable oils mixed rapeseed oil, corn oil and soybean oil with perilla oils

	SEC	SECV	RSQ	1-VR
Rapeseed oil	1.555	1.830	0.995	0.993
Corn oil	1.202	1.374	0.996	0.995
Soybean oil	1.144	1.980	0.997	0.990

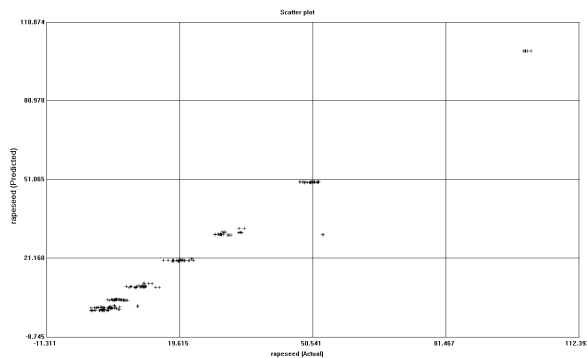
SEC : Standard Error of Calibration
SECV : Standard Error of Cross Validation
RSQ : Coefficient of determination
1-VR : 1-Variance Ratio

들기름에 채종유가 혼합되었을 때 예측표준오차(SEP) 2.778, 결정계수(RSQ) 0.983인 결과를 얻었으며, 옥수수유가 혼합되었을 때 예측표준오차(SEP) 2.459, 결정계수(RSQ) 0.987인 결과를 얻었다. 또한 콩기름이 혼합되었을 때 예측표준오차(SEP) 2.339, 결정계수(RSQ) 0.988인 결과를 얻었다.

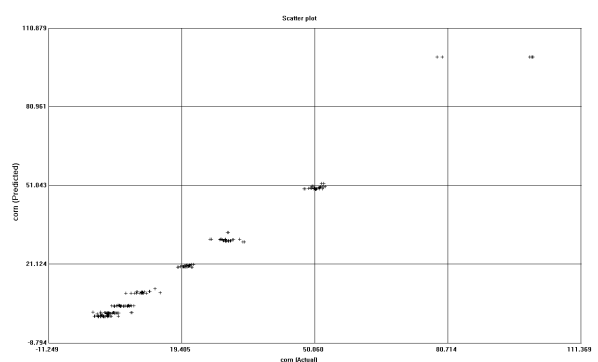
Table 6. Comparative result between measured Lab. data and predicted NIRS data for vegetable oils mixed rapeseed oil, corn oil and soybean oil with perilla oils

	SEP	Bias	RSQ
Rapeseed oil	2.778	-0.263	0.983
Corn oil	2.459	0.146	0.987
Soybean oil	2.339	0.258	0.988

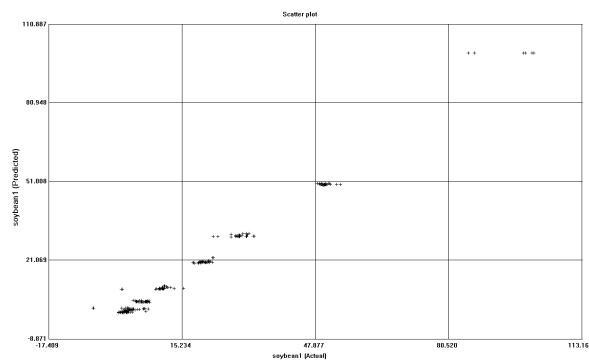
SEP : Standard Error of Prediction
RSQ : Coefficient of determination
1-VR : 1-Variance Ratio



(A) Rapeseed oil



(B) Corn oil



(C) Soybean oil

Fig. 5. Relationship between measured Lab. data and predicted NIRS data for vegetable oils mixed rapeseed oil, corn oil and soybean oil with perilla oils.

본 연구에서 근적외선 분광분석법을 이용하여 산가 및 요오드가등 들기름의 품질을 단시간내에 측정할 수 있는 가능성이 제시되었으며, 의도적으로 혼합한 가짜 들기름의 판별을 위한 스크리닝 분석법으로 충분한 활용 가치가 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

근적외선 분광분석법을 이용하여 들기름의 기준·규격인 산가 및 요오드가를 효과적으로 분석하고 들기름에 혼합된 이종식용유지의 정량분석법의 개발 가능성에 관하여 연구하였다.

1. 유통중인 들기름 216건에 대하여 NIRS 분석한 결과, 개발된 검량식의 산가 및 요오드가의 결정계수가 각각 0.986, 0.913으로 비교적 안정된 검량식을 얻었다.
2. 들기름의 이화학적 분석치와 NIRS 분석치와의 관계를 검량식으로 나타내었을 때, 결정계수는 산가 0.972이었으며 요오드가는 0.931인 결과를 얻었다.
3. 들기름 중 채종유, 옥수수유 및 콩기름을 0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50%의 비율로 혼합하여 NIRS를 이용하여 정량 분석한 결과 검량식의 결정계수는 채종유 0.995, 옥수수기름 0.996, 콩기름 0.997인 결과를 얻었다.
4. 이종식용유지와 혼합한 들기름의 이화학적 분석치와 NIRS 분석치와의 관계를 검량식으로 나타내었을 때, 결정계수는 채종유 0.983, 옥수수유 0.987, 콩기름 0.988인 우수한 검량식을 얻었다.

본 연구에서 근적외선 분광분석법이 들기름의 기준·규격인 산가 및 요오드가를 단시간내 간단하게 측정할 뿐만 아니라 위조된 들기름의 진위판정에 유용한 스크리닝 분석법으로 분석 시간 단축, 인력·시약 절약 등의 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 이양자 (1990). 유지영양의 문제점과 개선방향. *식품과학과 산업*. **23**, pp. 13-30.
2. 최춘언 (1990). α -리놀렌산의 생리기능. *식품과학과 산업*. **23**, pp. 58-67.
3. 노일협, 이문선 (1983). 참기름의 특이성분 함량과 순도 결정에 관한 연구(제1보)-Sesamin 및 관련 Sterol 중심으로. *한국영양학회지*. **16**(2), pp. 107-114.
4. 강치희, 박재갑, 박정웅, 전상수, 이승철, 하정옥, 황용일 (2002). 국내산 및 중국산 참기름과 변조참기름의 지방산 조성에 관한 연구. *한국식품영양과학회지*. **31**(1), pp. 17-20.
5. 황경철, 허우덕, 남영중, 민병용 (1983). 참기름의 진위판별에 있어서 지방산조성의 이용. *한국응용생명화학회*. **26**(3), pp. 157-162.
6. 서정희, 정윤희, 이기동, 권중호 (1998). 참기름의 옥배유 혼합에 따른 이화학적 특성 및 산화안정성 비교. *한국식품위생안전성학회지*. **13**(1), pp. 24-28.
7. 유영찬, 박유신, 정희선, 정진일 (1992). 시중 참기름에 혼합된 이종기름에 관하여. *한국식품위생안전성학회지*. **7**(1), pp. 29-36.
8. 서정희, 김제란, 이기동, 권중호 (1996). 한국산 및 중국산 참깨로부터 착유한 참기름의 주요성분비교. *한국식품위생안전성학회지*. **11**(3), pp. 215-220.
9. 노미정, 정진일, 민승식, 박유신, 김수정 (2004). 근적외선 분광광도계에 의한 참기름의 진위판별에 관한연구. *한국식품과학회지*. **36**(4), pp. 527-530.
10. 김재관, 이명진, 김명길, 김경아, 박은미, 김영숙, 고환옥, 손진석 (2006). 근적외선분광광도법을 이용한 참기름의 산가, 요오드가, 지방산정량법에 관한 연구. *한국식품위생안전성학회지*. **21**(4), pp. 204-212.
11. E. Bertran, M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH and I. Montoliu (2000). Near infrared spectro metry and

- pattern recognition as screening methods for the authentication of virgin olive oils of very close geographical origins. *J. Near Infrared Spectrosc.* **8**, pp. 45-52.
12. Hitoshi Takamura, Noriko Hyakumoto, Naoko Endo and Teru yoshi Matoba (1995). Determination of lipid oxidation in edible oils by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* **3**, pp. 219-225.
 13. Jaeho Ha, Minseon Koo and Hyunee Ok (1998). Determination of the constituents of sesame oil by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* **6**, 371 - 373.
 14. Seung-Yong Cho, Jee-Young Kim and Chul Rhee (1998). Determination of rancidity of soybean oil by near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* **6**, 349 - 354.
 15. Cho K. C. (1998). Application of near infrared spectroscopy in the field of agriculture. *J. Korean Soc. Agric. Machinery.* **23**, pp. 195-205.
 16. Chung K. C. and Kim H. J. (2000). Near infrared spectroscopy : principles. *Anal. Sci. Technol.* **13**, pp. 1A-14A.
 17. Sato, T., Kawano, S. and Iwamoto, M. (1994). Near infrared spectral patterns of fatty acid analysis from fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **68**, pp. 827-833.
 18. Sato, T. (1994). Application principal-component analysis on near infrared spectroscopic data of vegetable oils for there classification. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, pp. 293-298.
 19. Wesley, I. J., Barnes, R. J. and McGill A. E. J. (1995). Measurement of adulteration of olive oils by near infrared spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **72**, pp. 289-292.
 20. 김재관, 김종찬, 고환욱, 이정복, 김영숙, 박용배, 이명진, 김명길, 김경아, 박은미 (2007). 근적외선분광광도법을 이용한 참기름중 이종식용유지 정량법에 관한 연구. *한국식품위생안전성학회지.* **22**(4), pp. 257-267.

여 백

청국장 발효과정 중 잔류농약 감소효과

이성봉 · 엄미나 · 강정복 · 도영숙 · 문수경 · 김재관 · 허정원 · 박은미 ·
김영수 · 문선애 · 이미진 · 김봉렬 · 김현연 · 강충원 · 채경석 · 장진호
수원농산물검사소

Dissipation of residual pesticide during *Cheonggukjang* fermentation

Seong-Bong Lee, Mi-Na Eom, Jung-Bok Kang, Young-Suk Do, Su-Gyeong Moon,
Jae-Kwan Kim, Jeong-Weon Huh, Eun-Mi Park, Young-Su Kim, Sun-Ae Moon,
Mi-jin Lee, Bong-Ryeol Kim, Hyeon-Yeon Kim, Chung-Won Kang,
Kyeong-Seok Chae and Jin-Ho Jang
Suwon Agricultural Products Inspection Center

Abstract: This study was carried out to investigate the dissipation of four pesticides, alachlor, bifenthrin, diazinon and triflumizole, used for soybean during the fermentation of *Cheonggukjang*. Steamed soybean was spiked with the pesticides and fermented at 40°C for 72 hours. Residual levels of the pesticides were determined using a gas chromatograph equipped with electron capture detector(ECD). Recoveries of the pesticides from *Cheonggukjang* were in the range 93.9%-109.3% and limit of quantification was 0.01 mg/kg for alachlor and 0.005 mg/kg for bifenthrin, diazinon and triflumizole. During the 72 hours of fermentation, reduction rate of the pesticide residues in *Cheonggukjang* was in the range 46.2%-49.9%, 32.8%-35.9%, 16.8%-17.6% and 13.7%-22.5%, for alachlor, bifenthrin, diazinon and triflumizole, respectively.

Key Words: Residual pesticide, *Cheonggukjang*

요약 : 본 연구는 콩류의 재배 시 사용할 수 있도록 허용된 4종의 농약, alachlor, bifenthrin, diazinon, triflumizole에 대하여 청국장 발효과정 중 잔류농약의 감소효과에 대해 알아보기 위해 수행하였다. 증자대두에 각 농약의 표준물질을 첨가 후 40°C에서 72시간 발효시켜 GC/ECD를 이용하여 각각의 잔류농도를 분석하였다. 청국장 시료 중 각 농약의 회수율은 0.1-0.5 mg/kg 처리 수준에서 alachlor 96.9%-97.5%, bifenthrin 93.9%-97.3%, diazinon 99.0%-99.4%, triflumizole 106.3%-109.3%이었으며, 정량한계(LOQ)는 alachlor 0.01 mg/kg, bifenthrin, diazinon, triflumizole 0.005 mg/kg이었다. 증자대두에 각 농약 성분을 첨가하여 72시간동안 발효 후 잔류된 농약의 감소율은 alachlor 46.2%-49.9%, bifenthrin 32.8%-35.9%, diazinon 16.8%-17.6%, 그리고 triflumizole 13.7%-22.5% 감소한 것을 확인하였다.

주제어 : 잔류농약, 청국장

1. 서론

청국장은 콩을 원료로 한 우리나라의 대표적인 발효식품으로서 간장, 된장, 고추장 등과 함께 오늘날까지 상용되어 온 전통장류의 하나로, 곡류를 주식으로 하기 때문에 결핍되기 쉬운 필수 아미노산 및 지방산의 급원식품으로서 중요한 역할을 담당하여 왔다¹⁾. 청국장은 삶은 콩을 *Bacillus* sp. 미생물에 의해 40℃-42℃에서 2-3일간 발효시킨 것으로, 발효균주가 생산하는 효소작용으로 대두의 단백질이 분해되고 끈끈한 점질물이 생성되어 그 특유의 맛과 향을 낸다. 제조기간이 짧은 장점이 있으며, 소화율이 높고 영양학적 측면에서도 단백질과 지방함량이 높은 고 영양 식품이다²⁾.

청국장에 대한 연구로는 전통청국장의 이화학적 특성¹⁾, 청국장 발효과정 중 향기성분의 변화³⁾, 첨가물에 의한 품질개선^{4,5)}, 균주의 선별 및 발효특성^{6,7)} 등 청국장 제조에 관한 연구와 혈전용해능^{8,9)}, 항산화활성¹⁰⁾ 등 청국장의 기능성에 관한 다양한 연구결과가 보고 되어있으나 청국장의 발효과정 중 잔류농약의 농도변화에 대한 연구는 보고 되어있지 않다.

농약은 병해충 및 잡초로부터 농작물을 보호하여 농업 생산물의 양적 증대와 함께 품질을 향상시키기 위해 사용되는 현대 농업에 있어서 중요한 농업자재이다. 병해충 및 잡초방제를 위해 사용되는 농약은 강우에 의한 세척, 자외선에 의한 광분해, 증발, 미생물의 분해, 작물의 성장 등에 의해 자연적으로 잔류농도가 감소될 수 있다¹¹⁾. 또한 세척 및 조리, 가공 등 인위적인 방법에 의한 잔류농약의 감소에 대한 연구도 보고 되어있다¹²⁻²⁰⁾.

식품 중 잔류농약에 대한 Codex 국제기준(maximum residue limit, MRL)을 설정할 때는 조리 가공, 저장에 의한 농약의 잔류량이 감안되고 있다. 즉 농약 잔류량의 변화가 가공계수(processing factor) 또는 감소계수(reduction factor)로 수치화되어 농약의 일일섭취량 계산에 적용되며 추정된 섭취량이 일일섭취허용량을 초과하지 않는 것을 확인하면서 최대잔

류기준 값을 설정한다^{21,22)}. 모든 농약이 모든 식품에서 동일한 변화양상을 보이는 것이 아니라 식품별, 농약별로 제거율이 다르기 때문에 세척, 껍질벗기기, 데치기, 삶기, 도정, 발효 등 다양한 방법의 조리, 가공에 의한 잔류농약의 변화 양상에 대해 자세한 연구가 필요하다²³⁾.

본 연구는 가정에서 청국장의 제조에 사용하는 시판 청국장제조기를 이용해서 콩 재배 시 자주 사용되는 농약 4종을 대상으로 발효과정 중 잔류농도의 변화에 대해 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 시약

청국장을 제조하기 위한 콩(2007년산, 백태)은 수원소재 수원농수산물시장에서 구입하였다. 잔류농약 분석에 사용된 acetonitrile(Burdick & Jackson, USA), acetone, hexane(Wako, Japan)은 잔류농약급을 사용하였으며, NaCl(Junsei, Japan)은 특급시약을 사용하였다. 물은 초순수 제조기(Milli-Q, Millipore, USA)로부터 생산한 초순수를 사용하였다.

2.2. 표준용액 조제 및 검량선 작성

본 연구에 사용한 농약 분석용 표준물질 alachlor, bifenthrin, diazinon, triflumizole(Dr. Ehrenstorfer, Germany)을 acetone에 녹여 표준원액을 제조하였다. 표준원액을 20% acetone/hexane으로 순차 희석하여 각 표준품의 농도가 50 mg/L이 되도록 혼합표준용액을 제조, 청국장 발효 시 spiking solution으로 사용하였다. 잔류 농약의 정량분석을 위한 검량선은 표준물질의 농도가 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 mg/L가 되도록 희석한 후 1 µL씩 GC/ECD로 분석한 크로마토그램상의 피크면적을 기준으로 작성하였다.

2.3. 청국장의 발효

청국장의 발효는 시판되는 청국장 발효기(CSW

Table 1. Physicochemical properties of the pesticides

Common name	Alachlor	Bifenthrin	Diazinon	Triflumizole
Molecular formula	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	C ₂₃ H ₂₂ ClF ₃ O ₂	C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS	C ₁₅ H ₁₅ ClF ₃ N ₃ O
Molecular weight	269.77	422.88	304.35	345.7
Vapour pressure	3.0 mPa(25℃)	0.024 mPa(25℃)	0.097 mPa(25℃)	0.0014 mPa(25℃)
Water solubility(mg/L)	148	0.1	40	12500
Chemical Class	Chloroacetanilide	Pyrethroid	Organophosphorus	Imidazole

Table 2. Analytical conditions of GC/ECD

Instrument	GC Agilent 6890N
Column	DB-1701, DB-5 (30 m × 0.25 mm I.d., 0.25 μm)
Temperature	125℃ (1min)-8℃/min-200℃(2min) -10℃/min-250℃(2min)-8℃/min -280℃(10min)
Carrier Gas	N ₂ , 1.0 mL/min
Injector	split(1:10), T=270℃
Detector	ECD, T=300℃
Injection Volume	1.0 μL

-5521, CUCKOO. co, Korea)를 이용하였다. 제조과정은 콩을 수세하여 25℃의 물에 14시간동안 침지시킨 다음 체에 받쳐서 물빼기를 하고 발효기로 6시간 증자하였다. 증자한 콩은 잘 저어주면서 실온으로 식힌 후 250 mL 비이커에 50 g씩 나누어 담고, 발효과정 중 농약의 잔류량 변화를 조사하기 위해 4종의 농약 성분을 첨가하였다. 농약 표준물질의 첨가는 spiking solution을 이용하였으며, 증자한 콩의 무게에 대한 최종 농도가 0.1, 0.5 mg/kg이 되도록 첨가, 혼합한 다음 1시간 동안 용매를 휘발시킨 후 발효기를 이용하여 40℃에서 72시간동안 발효시켰다. 대조구는 침지 및 물빼기를 한 콩을 멸균기를 이용하여 121℃에서 15분간 증자 후 시료와 동일한 과정으로 제조하였다.

2.4. 청국장 발효과정 중 잔류농약 분석

발효과정 중 잔류농약의 농도 변화를 알아보기 위해 24, 48, 72시간 경과 후 각각 시료를 취하여 잔류량을 분석하였다. 분석방법은 시료 50 g에 acetonitrile 100 mL을 가하고 homogenizer를 이용하여 4000 rpm에서 2분간 균일하게 마쇄, 추출하였다. 추출 시료는 여과 보조제인 celite 545(0.02-0.1 mm, Merck, Germany)와 여과지(Whatman No.2)가 깔린 buchner funnel을 이용하여 감압 여과하였다. 여과액을 NaCl 10 g이 들어있는 용기에 옮긴 후 1분간 진탕하고 1시간 정치하여 층을 분리시켰다. 분리된 상층액 20 mL을 둥근바닥플라스크에 담아 40℃ 수욕조상에서 감압 농축하여 acetonitrile을 제거하였다. 잔류물을 2 mL의 20% acetone/hexane으로 재용해하여 hexane 5 mL, 20% acetone/hexane 5 mL로 활성화시킨 SPE Florisil cartridge(Spe-ed, 1 g, 6 mL, Applied sepatatritions)에 loading 후 20% acetone/hexane 10 mL로 용출시켰다. 용출액을 농축, 건조 시킨 후 20% acetone/hexane 2 mL로 재용해하여 GC/ECD에 1 μL를 주입, 분석하였으며 기기의 분석조건은 Table 2와 같다.

2.5. pH 측정

pH의 측정은 50 g의 시료에 동량의 증류수를 가하고 homogenizer를 이용하여 균일하게 마쇄(4000 rpm, 1min)한 다음 여과하여 고형물을 제거 후 pH meter로 측정하였다.

Table 3. Recoveries of pesticide residues in *Cheonggukjang* (n=3)

Compound	Fortification level(mg/kg)	Mean recovery $\pm$ S.D. ^{a)} (%)	LOQ ^{b)} (mg/kg)
Alachlor	0.1	97.5 $\pm$ 3.4	0.005
	0.5	96.9 $\pm$ 8.8	
Bifenthrin	0.1	93.9 $\pm$ 9.3	0.005
	0.5	97.3 $\pm$ 8.8	
Diazinon	0.1	99.0 $\pm$ 6.2	0.01
	0.5	99.4 $\pm$ 7.4	
Triflumizole	0.1	109.3 $\pm$ 6.9	0.005
	0.5	106.3 $\pm$ 9.6	

^{a)} S.D. : Standard Deviation

^{b)} LOQ : Limit of Quantification

Table 4. Linear equations of calibration curve for the quantification of the pesticide residues in *Cheonggukjang*

Pesticide	Linear equation	R^2
Alachlor	$y=3356.6x + 63.325$	0.9993
Bifenthrin	$y=5419.9x + 89.529$	0.9998
Diazinon	$y=2208.2x + 107.47$	0.9982
Triflumizole	$y=5771.1x - 3.778$	1

3. 결과 및 고찰

3.1. 회수율 및 정량한계

잔류농약 분석법의 적정성을 판단하기 위한 회수율 시험은 증자대두를 발효시킨 후 본 연구에 사용된 4종의 농약 표준물질을 0.1, 0.5 mg/kg의 수준으로 처리하고 시료의 잔류농약 분석방법에 따라 3회 반복하여 측정하였다 (Table 3). 측정결과 회수율은 93.9%–109.3%, 표준편차는 3.4%–9.6%로 나타났으며, 정량한계 (LOQ)는 alachlor는 0.01 mg/kg, bifenthrin, diazinon, triflumizole은 0.005 mg/kg으로 분석되었다.

3.2. 정량분석용 검량선

농도별 시험농약의 표준물질을 분석하여 얻은 검량선(calibration curve)의 직선식(linear equation)과 상관계수(R^2)는 Table 4와 같고, 시험농약의 검량선은 모든 농약 표준물질에서 직선성이 양호하였다.

3.3. 발효과정 중 pH의 변화

청국장 발효과정의 정상적인 진행과 pH의 변화와 농약의 잔류농도 변화의 관계를 알아보기 위해 발효과정 중 pH의 변화를 측정하였다. pH의 측정은 발효초기부터 12시간 간격으로 측정하였으며, 각 시간별로 3개 시료를 측정 후 평균값을 구한 결과는 Fig. 1과 같다. 대두의 경우 pH 6.6이었으며, 24시간까지는 변화가 거의 없었으나, 24시간 이후 상승하여 발효 36

Table 5. Reduction of pesticides during the 72h of fermentation

Fortification level(mg/kg)	Pesticide residue (mg/kg)			
	Alachlor	Bifenthrin	Diazinon	Triflumizole
0.1	0.054 (46.2) ^{a)}	0.064 (35.9)	0.083 (16.8)	0.086 (13.7)
0.5	0.251 (49.9)	0.336 (32.8)	0.412 (17.6)	0.387 (22.5)

^{a)}Data presented in parenthesis is the percent loss of pesticides during fermentation.

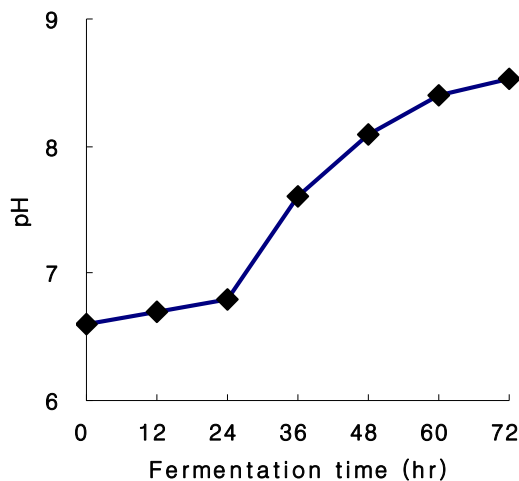


Fig. 1. pH changes of *Cheonggukjang* during fermentation stage.

시간째에는 pH 7.6, 발효 72시간째에는 pH 8.5를 나타내었다. 이러한 결과는 손 등²⁴⁾의 보고에서 증자대두(pH 6.8)에 *Bacillus* sp. CS-17 균주를 접종하여 청국장 제조 시 발효가 진행됨에 따라 점차 알칼리화하여 96시간째에는 pH 8.9를 나타내었고, 석 등²⁵⁾의 *B. licheniformis* CN115 균주를 이용한 경우에도 증자 직후 pH 6.23에서 발효가 진행됨에 따라 60시간째에는 pH 8.39로 상승하였다는 보고와 일치하고 있다. 따라서 본 연구에서도 청국장의 발효과정은 정상적으로 진행된 것으로 판단된다. 또한 Wang 등²⁶⁾의 pH 상승에 따른 alachlor의 분해를 증가, Richman²⁷⁾ 등의 보고에 의한 토양 pH상승이 pyrethroid계 농약의 분해에 영향을 주었다는 보고에 비추어 pH가 일부 농약의 분해에 영향을 주고 있으며 특히 청국장 제조시 pH의 증가는 농약 분해에 바람직한 영향을 주는 것으로 사료된다.

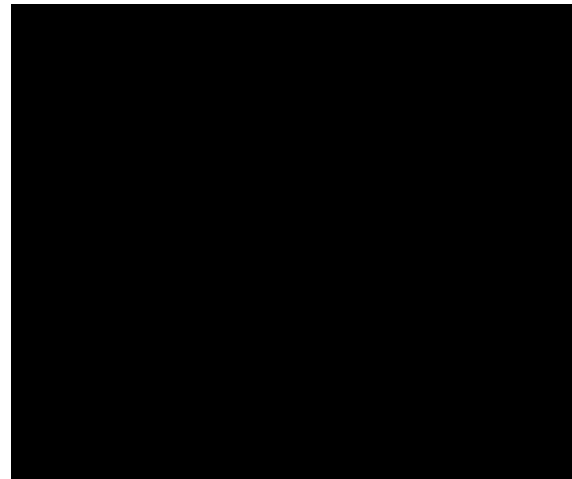


Fig. 2. Reduction rate of pesticides in *Cheonggukjang* during fermentation stage(fortication level : 0.5 mg/kg).

3.4. 발효과정 중 농약 감소율

증자대두에 농약 표준물질 alachlor, bifenthrin, diazinon, triflumizole을 각각 0.1, 0.5 mg/kg의 수준이 되도록 첨가한 후 72시간 발효과정 후 시료 중 각 농약 표준물질의 잔류농도는 Table 5와 같다. 대조구는 균의 생장을 배제하여 농약 잔류에 대한 발효 조건의 영향을 알아보기 위해 수행하였다. Table 5에서 보는 바와 같이 4종의 농약 중 alachlor, bifenthrin의 경우 상대적으로 감소율이 높았다. 0.5 mg/kg 농도로 첨가하여 72시간 동안 발효 시 감소율의 변화는 Fig. 2와 같다. 잔류량 변화는 대조구(결과 미기재)와 비교 시 bifenthrin을 제외한 3종의 경우 청국장 발효에 따른 감소로 볼 수 없었으며 bifenthrin의 경우에는 발효 시료에서 감소율의 증가를 확인할 수 있었다.

농약의 잔류농도의 변화에 대한 연구는 여러

과정에서 다양하게 보고 되어있으며, 서 등¹⁵⁾은 깻잎의 저장 기간 중 3가지 농약성분(dimethomorph, indixacarb, procymidone)의 잔류특성에 대한 연구에서 4℃(냉장조건)와 20℃(실온조건)에서 10일간 저장 시 저온 대비 실온 보관에서 2.1-3.8배 감소율이 높은 것으로 보고하였고, Uygun 등²⁰⁾은 spaghetti 제조과정 중 유기인계 농약의 감소율에 대한 연구 보고에서 농약의 감소율은 서로 다를 수 있는데 이는 물리화학적 특성에 기인한다. Spaghetti 제조과정 중 잔류농약의 분해와 휘발의 증가는 건조과정 중의 열과 환기에 의해 증가되었다. 휘발은 농약의 잔류에 영향을 주는 기본적인 과정 중의 하나이다. 특히 스파게티 제조과정 중 40℃에서 20시간동안의 건조 과정 중에 malathion이 가장 많이 감소하였는데 이는 높은 vapor pressure의 물리화학적 특성 때문인 것으로 설명하였다. 오 등²⁸⁾은 triflumizole의 잔류량의 변화에 대한 온도의 영향을 규명하기 위해 8주간 키운 토마토 식물체에 triflumizole을 분무 살포한 후 식물생장용 항온실에서 4가지 온도 조건(15℃, 25℃, 20℃-30℃, 35℃)으로 키우면서 주기적으로 토마토 잎을 채취하여 잔류량을 조사하였다. 온도가 높을수록 빠른 속도로 잔류량이 감소하며 온도 상승에 따른 휘발량 증가로 인한 유실과 식물체의 생육 증가로 인한 희석 효과에 기인하는 것이라고 보고하였다.

이상의 보고들에 비추어 볼 때 콩 재배 시 사용되는 농약이 잔류 할 경우 청국장 제조 과정 중의 온도, pH의 증가, 휘발 등 물리화학적 변화에 따른 감소가 대부분인 것으로 사료된다.

4. 결 론

증자대두에 4종류의 농약 표준물질(alachlor, bifenthrin, diazinon, triflumizole)을 첨가 72시간 동안의 발효과정 중 잔류농도의 변화에 대해 조사하였다. 4종의 농약 중 발효에 의한 농도변화는 bifenthrin만 감소하였을 뿐 다른 3종의 농약은 0.1 mg/kg-0.5 mg/kg 첨가 수준에서 영향을 미치지 않았다. 잔류농약의 농도 변

화는 alachlor 46.2%-49.9%, bifenthrin 32.8%-35.9%, diazinon 16.8%-17.6%, triflumizole 13.7%-22.5% 감소하였다. 이상의 결과는 발효과정 중의 40℃의 비교적 높은 온도와 발효과정 중 증자대두의 물리화학적 변화에 의한 pH의 상승에 의한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김진숙, 유선미, 최정숙, 박홍주, 홍선표, 장창문 (1998). 전통청국장의 이화학적 특성. *한국농화학회지*. **41**(5), pp. 377-383.
2. 인재평, 이시경, 안병권, 정일민, 장진혁 (2002). 유카 추출물 첨가에 의한 청국장의 풍미 개선에 관한 연구. *한국식품과학회지*. **34**(1), pp. 57-64.
3. 최성희, 지영애 (1989). 청국장 숙성중의 향기성분 변화. *한국식품과학회지*. **21**(2), pp. 229-234.
4. 인만진, 김동원, 김동청 (2004). 녹차 추출물을 함유하는 청국장의 제조. *한국산학기술학회지*. **5**(4), pp. 345-349.
5. 손미예, 권선화, 박석규, 박정로, 최진상 (2001). 키위와 무를 첨가한 검정콩청국장의 발효 중 화학성분의 변화. *농산물저장유통학회지*. **8**(4), pp. 449-455.
6. 안용선, 김용석, 신동화 (2006). 전통 청국장으로부터 protease 분비능이 우수한 *Bacillus* sp. 균주의 분리 동정 및 발효 특성. *한국식품과학회지*. **38**(1), pp. 82-87.
7. 우승미, 권중호, 정용진 (2006). 청국장 균주의 선발과 발효 특성. *한국식품저장유통학회지*. **13**(1), pp. 77-82.
8. 장진희, 심윤영, 김승호, 지규만, 차성관 (2005). 청국장에서 분리한 *Bacillus* sp. 균주의 혈전용해능 및 면역증강활성. *한국식품과학회지*. **37**(2), pp. 255-260.
9. 이동근, 김남영, 장민경, 유병홍, 김기영, 김성구, 정영기, 이상현 (2006). 청국장으로부터 Fibrin 분해 세균의 분리 및 이를 이용한 발효 청국장의 생리활성. *한국미생물·생*

- 명공학회지. **34**(4), pp. 299-305.
10. 이경희, 류승희, 이영순, 김영만, 문갑순 (2005). 콩 삶은 물을 첨가한 청국장 제조 시 항산화활성 및 관련 성분들의 변화. *한국조리과학회지*. **21**(2), pp. 163-170.
 11. 정영호 등 6인 (2004). *최신농약학*. 시그마프레스, 서울, pp. 5, 269-271.
 12. 권혜영, 김진배, 이희동 (2006). 약제 살포 후 경과일수별 세척에 의한 방울토마토의 잔류농약경감. *농약과학회지* **10**(4), pp. 306-312.
 13. 김남형, 이미경, 이서래 (1996). 쌀의 취반 중 Phenthoate 농약 잔류분의 제거. *한국식품과학회지*. **28**, pp. 490-496.
 14. 박종우, 주리아, 김장억 (2002). 배추김치의 담금 및 숙성과정중 유기인계 농약의 제거. *한국식품위생안전성학회지*. **17**(2), pp. 87-93.
 15. 서정미, 김종필, 양용식, 오무술, 정재근, 신현우, 김선주, 김은선 (2007). 깻잎의 재배, 저장 및 세척에 따른 잔류농약 분해특성. *한국식품위생안전성학회지*. **22**(3), pp. 199-208.
 16. 윤숙자 (1989). 배추김치 숙성 중 Chlorpyrifos 잔류량 변화. *한국식품과학회지*. **21**, pp. 590-594.
 17. 이종미, 이혜란, 남상민 (2003). 수세 방법에 따른 깻잎의 잔류농약 제거율 연구. *한국식품과학회지*. **35**(4), pp. 586-590.
 18. 이철원, 신호선 (1996). 미강유의 정제과정 중 잔류농약의 감소. *한국식품위생안전성학회지*. **11**(2), pp. 89-97.
 19. Sharma, J., Satya, S., Kumar, V., & Tewary, D. K. (2005). Dissipation of pesticides during bread-making. *Chemical health & safety*. **12**(1), pp. 17-22.
 20. Uygun, U., Senoz, B., & Koksels, H. (2008). Dissipation of organophosphorus pesticides in wheat during pasta processing. *Food Chemistry*. **109**, pp. 355-360.
 21. 이미경 (1999). 감귤과피를 이용한 기능성 식품 중 유기인계 농약의 잔류기준 설정. *한국환경농화학회지*. **18**(4), pp. 349-354.
 22. Codex Alimentarius Committee (1997). Report of the 29th Session of the Codex Committee on Pesticide Residues ALINORM 97/24A, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Rome.
 23. 김정한 (2007). 식품과 농약(II)-농약의 독성과 1일섭취허용량. *Safe food. 한국식품위생안전성학회*. **2**(1), pp. 51-61.
 24. 손동화, 권오진, 지원대, 최용규, 권오준, 이은정, 조영제, 차원섭, 정영건 (2000). *Bacillus* sp. CS-17로 제조한 청국장 발효기간별 품질변화. *한국농화학회지*. **43**(1), pp. 1-6.
 25. 석영란, 김영환, 김 성, 우희섭, 김태완, 이선호, 최 청 (1994). *Bacillus licheniformis* CN-115 균주를 이용한 청국장 제조 과정에 있어서 단백질 및 아미노산의 변화. *한국농화학회지*. **37**(2), pp. 65-71.
 26. Wang, X. and Zhang, Y. (2009). Degradation of alachlor in aqueous solution by using hydrodynamic cavitation. *Journal of Hazardous Materials*. **161**, pp. 202-207.
 27. Richman, D. L., Tucker, C. L. and Koehler, P. G. (2006). Influence of Portland cement amendment on soil pH and residual soil termiticide performance. *Pest Manag Sci*. **62**, pp. 1216-1223.
 28. 오연이, 박은우, 조일규, 강창성, 김성기, 양장석 (1996). 토마토 잎에 집적된 Trifluzole 잔류량의 온도에 따른 경시적 동태와 잎곰팡이병균에 대한 약효. *한국식물병리학회지*. **12**(3), pp. 307-315.

여 백

UPLC/MS를 이용한 카바메이트계농약의 다성분동시분석 시험법 연구

조상훈 · 오문석 · 김범호 · 김기유 · 손종성 · 신상운 · 오상현 · 강석호 ·
윤희정 · 정유정 · 조유종 · 박용복 · 류재영 · 이병훈 · 조운학
구리농산물검사소

Multi-residue analysis study of carbamate pesticides by ultra-performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry

Sang-Hun Cho, Moon-Seog Oh, Bum-Ho Kim, Ki-Yu Kim, Jong-Sung Son, Sang-woon Shin,
Sang-Hun Oh, Suk-Ho Kang, Hee-Jeong Yun, You-Jung Jung, Yu-Jong Jo, Yong-Bok Park,
Jae-Young Ryu, Byoung-Hoon Lee and Woon-Hack Cho
Guri Agricultural Products Inspection Center

Abstract : Potential of ultra-performance liquid chromatography(UPLC) separation strategy coupled with mass spectrometry in multiresidue pesticide analysis was assessed. UPLC/MS method has been established for the determination of 16 carbamate pesticides(Aldicarb, Bendiocarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cabofuran, Ethiofencarb, Isoprocarb, Methomyl, Methiocarb, Metolcarb, Oxamyl, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, 2,3,5-Trimethacarb, 3,4,5-Trimethacarb) and compared with high- performance liquid chromatography (HPLC) coupled to fluorescence detector(FLD) that is KFDA(Korea Food and Drug Administration) method. The results are as follows:

1. Separation of 15 carbamate pesticides has been completed. but 2,3,5-Trimethacarb and 3,4,5- Trimethacarb used another method allow for analysis efficiency.
2. Run-time of UPLC/MS method is 1/2 and over shorter then HPLC/FLD.
3. Judgment result of about 80 cases of examined samples(vegetable and fruits) that used UPLC/MS method similar to used HPLC/FLD.

Key Words : multi-residue analysis, carbamate, UPLC, MS, FLD

요약: 본 연구는 UPLC(ultra-performance liquid chromatography)와 UPLC전용 MS인 SQD(single quad detector)를 이용하여 카바메이트계 농약 16종의 분석조건을 개발하고 현재 농산물검사소 검사방법인 식품공전방법(다성분동시분석법)과 비교하여 농산물검사소의 잔류농약 검사체제에 적용가능성을 검토했다.

1. UPLC/MS를 통하여 15종의 카바메이트계 농약성분을 분리하는데 성공했으나 2,3,5-Trimethacarb와 3,4,5-Trimethacarb 두 물질의 경우 분리효율을 감안하여 별도의 분석조건으로 분리하였다.
2. UPLC/MS 분석방법으로 기존의 분석방법인 HPLC/FLD방법의 분석시간을 반 이상 줄일 수 있었다.
3. 실제 약 80건의 시료검사에 UPLC/MS 분석방법을 적용한 결과 최대허용기준(MRL) 범위에서 판정결과에는 영향이 없었다. MS를 이용한 카바메이트계 농약의 분석방법은 스크리닝(screening) 방법으로 유용성이 있다고 판단된다.

주제어 : 다성분동시분석, 카바메이트, UPLC, 질량분석기, 형광검출기

1. 서 론

농산물 잔류농약 분석법은 분석의 목적과 1회당 분석성분 수에 따라 다성분동시분석법(multi-residue analytical method)과 개별(단성분)분석법(individual analytical method)으로 구분된다. 다성분동시분석법은 분석의 정밀도나 신뢰도에서 개별분석법에 비해 다소 열등한 단점이 있으나 분석효율이 매우 높아¹⁾ 한정된 시간에 실험결과를 얻어야 하는 농산물 검사소 검사체제에 적절하게 활용되고 있다.

식품공전 상 다성분동시분석법으로 분석되는 잔류농약의 항목은 GC(gas chromatography) 분석 대상 150종과 LC (liquid chromatography) 60종이다²⁾. 분석대상 농약은 화학 구조와 분석 가능한 검출기 특성에 따라 유기염소계 농약(organochlorine pesticides), 유기인계 농약(organophosphorous pesticides), 카바메이트계 농약(carbamate pesticides) 및 기타 특정 UV흡광도(254 nm)를 갖는 여러 형태의 물질들로 구분된다.

카바메이트계 농약은 비교적 적용범위가 넓고, 식물체에 대한 침투력이 있어 오늘날 그 종류가 상당히 많다³⁾. 구조적으로 카바믹산(carbamic acid)에서 분리된 기본구조($R_1\text{OCONHR}_2$)에 여러 작용기들이 붙은 형태의 물질군을 말하며, 물리적으로 열에 약하고 분해가 쉽게 일어나⁴⁾ 잔류량 분석이 까다롭다.

일반적으로 카바메이트계 농약은 GC와 LC로 분석이 가능하다. FID(flame ionization detector)나 NPD(nitrogen-phosphorus detector)를 이용한 GC분석법은 LC법에 비해 검출감도가 좋다. 그러나 카바메이트계 농약 자체가 열에 약하고 극성(polarity)이 있어 GC분석을 위해 시료를 유도체화(derivatization)하는 과정이 필요하다. 유도체화 시약으로는 methyl iodide, acetic anhydride, trifluoroacetic anhydride, diazomethane 등이 사용된다⁵⁾.

형광검출기(FLD : fluorescence detector)를 이용한 HPLC(high-performance liquid chromatography)법은 현재 우리나라 공전법으로 카바메이트계

농약을 분석하는 가장 일반적인 방법이다. 그러나 이 방법도 분석성분을 methyl amine으로 가수분해하고 o-phthaldehyde (OPA)로 유도체화하는 두 단계의 post-column reaction 과정이 필요하다^{4,6)}. 가수분해과정에서 농약성분의 소실가능성과 OPA시약제조 시 인체유해물질의 노출위험이 LC법의 단점이다.

최근 UPLC(ultra-performance liquid chromatography)나 MS(mass spectrometry) 및 MS/MS (tandem mass spectrometry) 등 고성능 분석장비들의 개발로 미량분석기술은 정밀도가 향상되고 분석속도는 단축되는 추세다. 특히 MS 및 MS/MS기술은 분석과정에서 미량의 카바메이트계 농약을 유도체화 과정 없이 고감도로 분석할 수 있는 장점이 있어⁷⁾ 새로운 분석법 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다⁸⁻¹²⁾. 그러나 국내에서 LC/MS법을 이용한 잔류농약 다성분동시분석법 연구는 초기단계이고 UPLC와 같은 보다 발전된 장비를 이용한 연구는 거의 없는 실정이다.

본 연구는 UPLC와 MS의 일종인 SQD(single quad detector)를 이용하여 카바메이트계 농약 16종의 분석조건을 개발하고 공전 방법과 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 농약표준용액 및 시약

본 실험에서 분석대상으로 선정한 농약표준물질은 Aldicarb, Bendiocarb, Butocarboxim, Carbaryl, Cabofuran, Ethiofencarb, Isoprocarb, Methomyl, Methiocarb, Metolcarb, Oxamyl, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, 2,3,5-Trimethacarb, 3,4,5-Trimethacarb (Dr. Ehrenstorfer GmbH)로 2008년 12월 현재 경기도보건환경연구원 구리농산물검사소 분석대상 농약 중 카바메이트계 농약 16종이다. 대상 농약표준물질은 Acquity™ UPLC(WATERS, USA) 조건을 고려하여 0.2 μm filter로 여과한 acetonitrile(Buerdick & Jackson, USA)에 용해하여 실험에 사용하였다.

각각의 표준물질 농도는 Table 1과 같다.

추출 및 UPLC 이동상으로 사용된 시약 중 methanol(B&J, USA)은 HPLC grade를 사용하였고, deionized water는 Barnstead사의 Fistream™ 증류기를 이용하여 만든 저항값 18.2 Ω의 3차 증류수를 이용하였다.

Table 1. Concentration(w/v) of carbamate pesticides standards

Name	μgkg^{-1}
Aldicarb	1016.5
Bendiocarb	1055.9
Butocarboxim	1037.6
Carbaryl	1063.8
Cabofuran	1040.2
Ethiofencarb	1046.6
Isoprocarb	1045.1
Methomyl	1007.4
Methiocarb	1024.4
Metolcarb	1084.1
Oxamyl	1055.4
Promecarb	1016.1
Propoxur	1074.6
Thiodicarb	1023.9
2,3,5-Trimethacarb	990.0
3,4,5-Trimethacarb	1221.4

2.2. HPLC/FLD 분석조건

카바메이트계 농약분석을 위한 HPLC는 Allience(WATERS, USA)로, 검출기는 Waters2475 Multi λ Fluorescence Detector(WATERS, USA)를 사용하였으며, 컬럼은 Carbamate Analysis 3.9×150 mm Column(WATERS, USA)을 사용하였다. 초기 조건은 유속 1.0 mL/min, 12 % acetonitrile (water : acetonitrile = 88:12)과 혼합용매(water : methanol : acetonitrile = 2:4:4)를 60:40비율로 gradient를 작성하였다(Table 2).

Table 2. Analytical conditions of HPLC/FLD

Model	Allience		
Detector	Fluorescence		
Column	Carbamate Analysis	3.9×150 mm Column	
Wavelength	Ex 340 nm, Em 455 nm		
PCR	Waters Post Column Reaction Module		
Mobile phase	A:H ₂ O:MeOH:ACN=2:4:4 B:H ₂ O:ACN=88:12		
Run time	12 min		
Gradient condition	Time(min)	A	B
	Initial	40	60
	2.5	40	60
	3.0	50	50
	10.5	70	30
	11.5	20	80
	12.0	40	60

2.3. UPLC/MS 분석조건

Acquity™ UPLC를 사용하였으며, 검출기로 Waters Single Quad Detector(SQD, WATERS, USA)를 사용하였다. 기기분석조건은 Table 3과 같다. 분석대상 농약표준물질 16종 각각의 MS 분석조건을 찾기 위해 표준물질을 infusion mode로 주입하였다. Intellistart 라는 프로그램으로 분석조건을 구하고 분석환경에 적합하도록 조정 한 후 최적의 MS분석조건을 얻었다.

2.4. 검출시료를 이용한 비교시험

2.4.1. 분석시료

분석조건이 확립된 HPLC/FLD와 UPLC/MS를 이용하여 2008년 5월부터 11월까지 구리농수산물도매시장에서 경매 및 판매된 채소류 및 과일류 약 80건을 대상으로 실험하였다. 두 분석방법을 비교하기 위해 carbaryl이 검출된 배(pear)를 시료로 이용하였다.

Table 3. Analytical conditions of UPLC/MS

Model	UPLC		
Detector	SQD		
Column	ACQUITY UPLC® BEH C18 1.7 μ m 2.1×100 mm Column		
Gas	N ₂		
Mobile phase	A: 15% MeOH(AA) ¹⁾ B: 100% MeOH(AA) ¹⁾		
Source Temp.	130℃		
Desolvation Temp.	400℃		
Desolvation Gas Flow(L/h)	550(N ₂)		
Cone Gas Flow(L/h)	50(N ₂)		
Run time	5 min		
Gradient condition	Time(min)	A	B
	Initial	85	15
	1.0	50	50
	2.5	40	60
	3.0	35	65
	3.5	25	75
	3.6	90	10
	5.0	85	15

1) Ammonium acetate 5 mM

2.4.2. 시료의 전처리

시료의 전처리는 식품공전(2008년, 한국식품공업협회) 다중농약다성분 시험법(Multi class pesticide methods)에 따라 시료를 균질화하여 약 50 g을 취하고 acetonitrile 100 mL을 넣어 2분간 균질화 하였다. 균질액을 여과한 후 NaCl 10 g이 담긴 용기에 옮기고 약 1분간 진탕하여 30분 정치하였다. 이렇게 액액분리(liquid-liquid extraction)로 층이 분리되면 acetonitrile층(상층) 20 mL을 시험관에 취하고, 질소 농축한 후 NH₂ SPE cartridge로 추출 정제하였다(Fig. 1).

2.4.3. 검량선작성

배에서 검출된 carbaryl성분의 MRL (maximum residue level, 최대허용기준)은 500 μ gkg⁻¹이다. 검량선 작성을 위한 표준물질의 농도는 MRL

수준을 포함한 100, 200, 500 μ gkg⁻¹로 하였다. HPLC/FLD와 UPLC/MS에서 각각의 검량선을 작성하고 시료를 분석하였다.

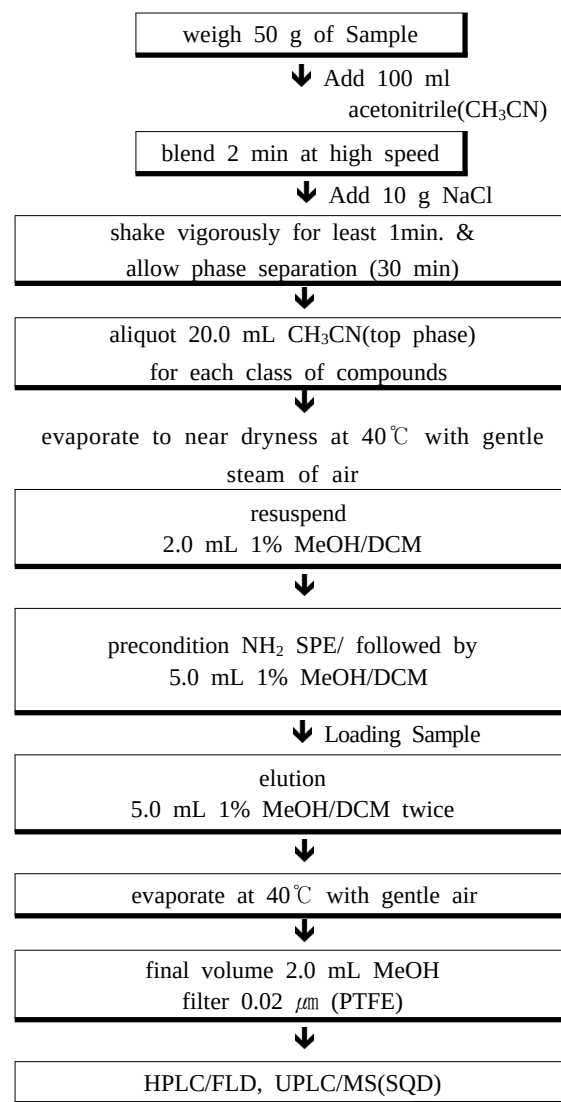


Fig. 1. Flow chart of sample preparation method.

3. 결과 및 고찰

3.1. UPLC/MS 분석조건

실험대상 카바메이트계 농약표준물질 16종의 UPLC/MS분석조건(cone voltage, retention time)은 Table 4와 같다. UPLC/MS방법으로 5분 동

안 16종의 분석대상 표준물질을 모두 분석하였다. 결과 크로마토그램은 Fig 3과 같다. SQD는 single mass detector의 일종으로 Aldicarb와 Promecarb 그리고 Ethiofencarb와 Methiocarb 등과 같이 질량대전하비(m/z)가 같거나 1 Da 미만인 물질을 같은 물질로 표현된다. 이런 물질들은 크로마토그램 상에서 각 물질들의 피크가 같이 표현되는데 이런 경우 단일 표준물질을 분석하여 retention time(RT)으로 구분하였다. Isoprocab, 2,3,5-Trimethacarb, 3,4,5-Trimethacarb는 Fig 2와 같이 분자량이 193.25로 같고 분자구조도 비슷하여 분리가 매우 까다로웠다.

Table 4. Summary of MS operating parameters selected for analysis of the pesticides in ES, positive mode

Name	M.W.	m/z	CV ¹⁾	RT ²⁾
Aldicarb	190.27	208	13	2.253
Bendiocarb	223.23	224	25	2.546
Butocarboxim	190.30	214	34	2.245
Carbaryl	210.23	202	23	2.727
Cabofuran	221.26	222	28	2.562
Ethiofencarb	225.31	226	23	2.858
Isoprocab	193.24	95	45	3.104
Methomyl	162.21	163	18	1.472
Methiocarb	225.30	226	25	3.824
Metolcarb	165.20	166	22	2.394
Oxamyl	219.30	237	15	1.297
Promecarb	207.26	208	25	3.901
Propoxur	209.25	210	22	2.533
Thiodicarb	354.46	355	23	2.693
2,3,5-Trimethacarb	193.24	137	22	3.098
3,4,5-Trimethacarb	193.24	194	22	3.099

1) Cone voltage(V)

2) Retention Time(min)

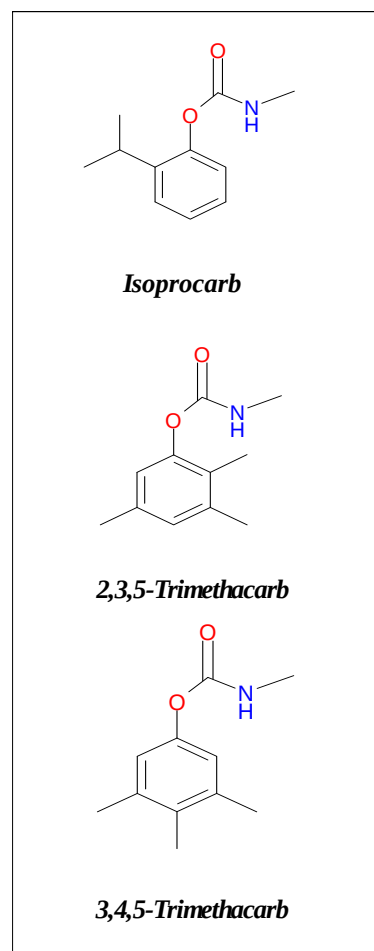


Fig. 2. Chemical structures of Isoprocab, 2,3,5-Trimethacarb and 3,4,5-Trimethacarb.

질량대전하비(m/z)는 194.10에서 세 가지 물질이 모두 나타났다. 단지, Isoprocab와 Trimethacarb 이성체 사이에는 근소하게 RT차이가 있었다. Primary ion인 194.10로 분리가 어려워 secondary ion을 이용하여 분석하였다. Isoprocab의 secondary ion은 95.10이었고 Trimethacarb 이성체는 137.10이었다(Fig 4). Secondary ion을 이용하여 분석한 결과 Isoprocab는 확인할 수 있었으나 2,3,5-Trimethacarb와 3,4,5-Trimethacarb는 분리할 수 없었다. 분석조건과 시간을 조절하여 두 물질을 RT차로 분리하였다(Fig 5). 분석의 효율성을 고려하여 5분 동안 분석하는 UPLC/MS방법과 이성체인 두 물질을 12분 동안 분리하는 방법은 별도로 구분하였다.

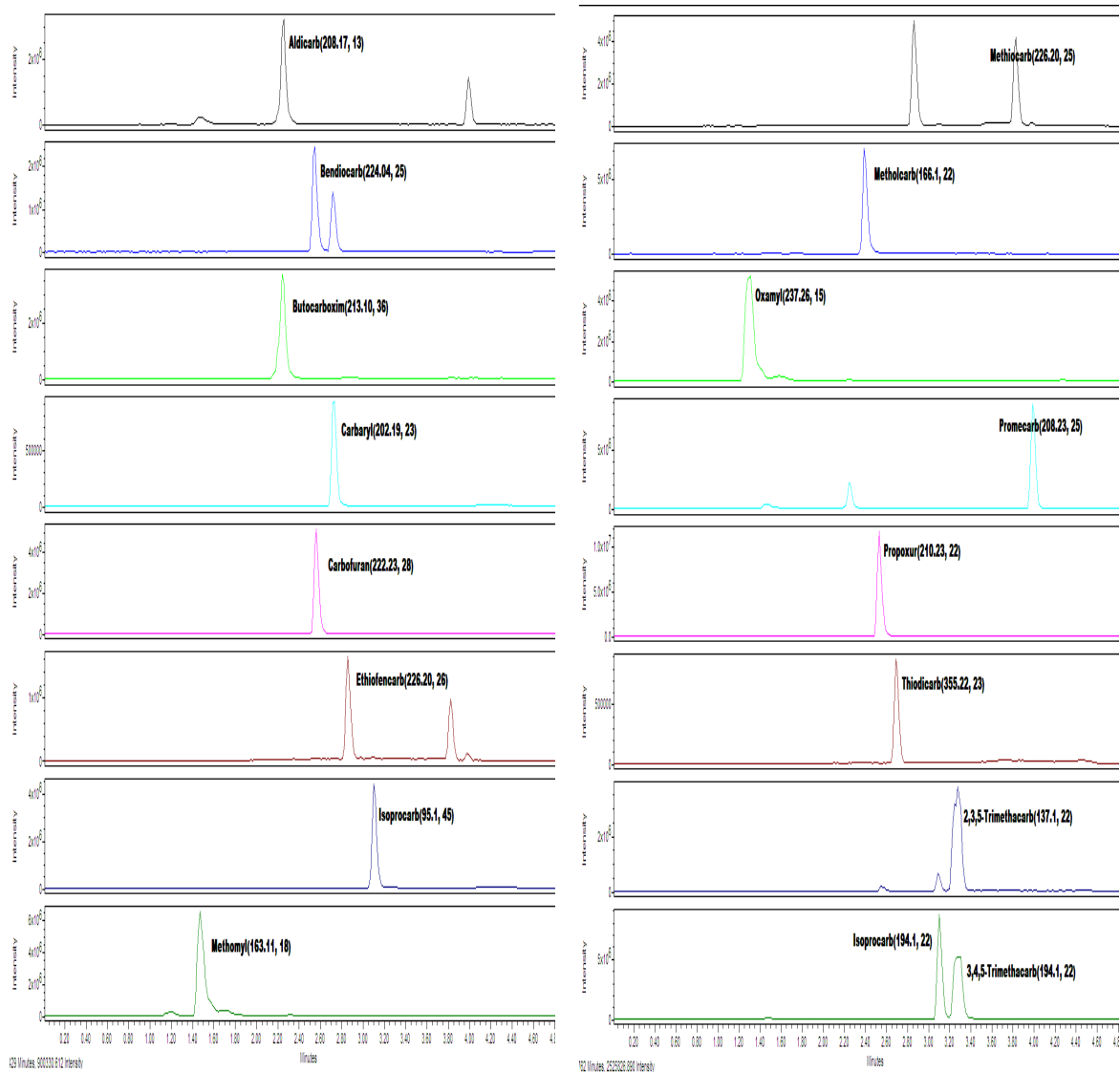


Fig. 3. Combined UPLC/MS chromatogram of 16 carbamate pesticides. standards mixture.

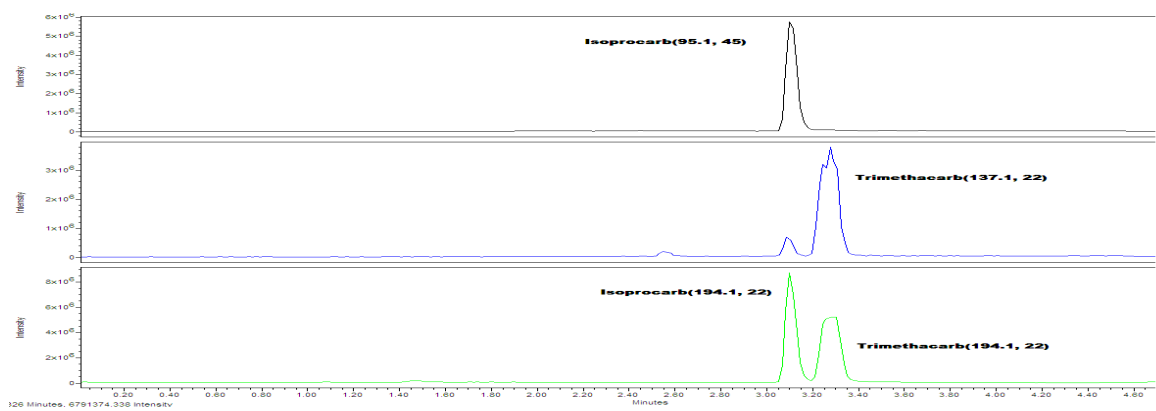


Fig. 4. Combined UPLC/MS chromatogram of Isoprocarb and Trimethacarb at 194.1, 137.1 and 95.1 m/z.

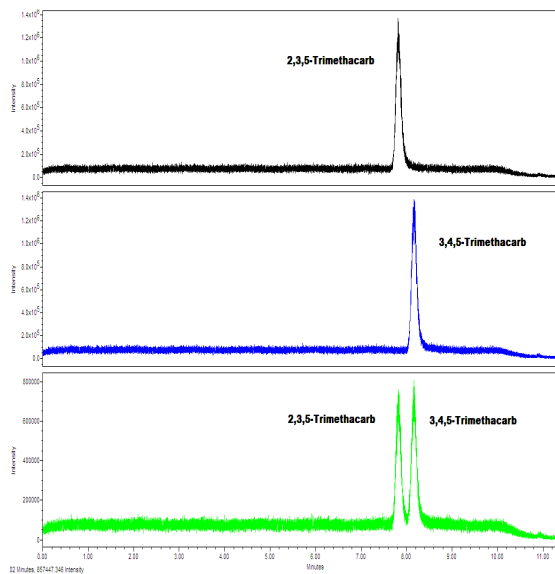


Fig. 5. Chromatogram of separated 2,3,5-Trimethacarb and 3,4,5-Trimethacarb at 194.1 m/z.

3.2. 검출시료를 통한 HPLC/FLD와 UPLC/MS의 비교실험

HPLC/FLD에서 검출된 시료들 중 carbaryl이 검출된 배 시료를 이용하여 UPLC/MS로 정량하였다. 각각의 검량선에 대한 R^2 값은 0.999이상이었다.

비교실험 결과는 Table 5와 같다. UPLC/MS를 이용하는 경우 HPLC/FLD에 비하여 분석시간을 12분에서 5분으로 절반 이상 단축할 수 있었다. 실제 시료를 정량한 값에서 $50 \mu\text{gkg}^{-1}$ 정도의 차이가 있었다. 차후 여러 가지 검출시료에 대한 정량성 검사가 필요할 것으로 생각된다.

3.3. UPLC/MS 시험법을 이용한 잔류농약 검사 결과

확립된 시험법을 통해 구리농산물검사소에서 검사한 약 80건의 시료 중 상추, 부추, 풋고추, 깻순, 오이, 피망, 시금치, 열갈이, 귤, 배 등의 작물에서 Carbofuran 3건, Carbaryl 2건, Methomyl 8건 총 13건의 카바메이트계 농약이 검출되었다. 대체로 HPLC/FLD법의 정량값이

UPLC/MS보다 높았으나 MRL수준에서 적부판정결과에는 영향을 주지 않았다(Table 6).

Table 5. Result report of HPLC/FLD and UPLC/MS for analysis Carbaryl in the sample

	HPLC/FLD	UPLC/MS
sample	pear(50 g)	
run time (min)	12	5
RT	5.690	2.709
Calibration curve	Linear(1st order)	
R^2	0.999428	0.999977
Amount ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	377	324

Table 6. Result of HPLC/ FLD and UPLC/MS for analysis carbamate pesticides in about 80 samples

	HPLC/FLD	UPLC/MS	MRL
Methomyl in lettuce(leaf)	30	27.3	500
Methomyl in leek	20	18.9	200
Methomyl in green pepper	15.6	13.3	1000
Methomyl in perilla leaves	32.6	29.7	500
Methomyl in cucumber	66	62.2	200
Methomyl in sweet pepper	100	98.2	1000
Methomyl in eggplant	58.5	55.1	200
Methomyl in green pepper	183.1	137.3	1000
Carbofuran in spinach	51.7	50.2	100
Carbofuran in korean cabbage	33.6	32.1	300
Carbofuran in perilla leaves	67.9	62.7	100
Carbaryl in pear	377	324	500
Carbaryl in mandarin	165.8	128	500

unit: μgkg^{-1}

4. 결 론

UPLC/MS를 이용한 카바메이트계 농약 16종의 다성분동시분석법을 연구하여 HPLC/FLD를 이용한 방법(공전방법)과 비교하였다. 다음과 같은 결론을 얻는다.

1. UPLC/MS를 통하여 15종의 카바메이트계 농약성분을 분석하는데 성공했으며, 2,3,5-Trimethacarb와 3,4,5-Trimethacarb 두 물질의 경우 분석효율을 감안하여 별도의 분석조건을 만들었다.
2. UPLC/MS 분석방법으로 기존의 분석방법인 HPLC/FLD방법의 분석시간을 12분에서 5분으로 단축할 수 있었다.
3. 실제 약 80개 시료를 검사한 결과 UPLC/MS방법을 적용한 경우 HPLC/FLD방법과 정량값에서 차이가 있었으나 MRL수준에서 판정 결과에는 차이가 없었다.

참고문헌

1. 이영득 (2004). 식품 중 개별분석 농약의 잔류시험법 개선 연구. 식품의약품안전청 연구결과보고서.
2. 식품의약품안전청 (2008). 식품공전 내 다중농약다성분 시험법, 한국식품공업협회. 서울, pp. 575-581.
3. 양환승, 이두형, 이승찬 (1998). 신농약. 2판 향문사, 서울, pp. 300-311.
4. Santos Delgado, M. J., Rubio Barroso, S., Toledano Fernandez-Tostado, G., Polo-Diez, J. L. M.. (2001). Stability studies of carbamate pesticides and analysis by gas chromatography with flame ionization and nitrogen-phosphorus detection, *Journal of Chromatography. A*. **921**, pp. 287-296.
5. Mohammad S., and Nafise E. (2008). Analysis of carbamate pesticides in water samples using single-drop microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem.* **391**, pp. 1091-1100.
6. Berger, T. A., Wilson, W. H. and Deye, J. F. (1994). Analysis of carbamate pesticides

by packed column supercritical fluid chromatography, *Journal of Chromatographic Science*. **32**, pp. 179-184.

7. Bark, J. J., Keum, M. R., Koh, K. C., Park, B. O. and Lee, S. S. (2002). Confirmation of carbamate pesticides by liquid chromatography coupled with electrospray ionization mass spectrometry, *Korean J Vet Serv.* **25(1)**, pp. 23-29.
8. Kovalczuk, T., Jech, M., Poustka, J. and Hajslova, J. (2006). Ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: A novel challenge in multiresidue pesticide analysis in food. *Analytica Chimica Acta.* **577(1)**, pp. 8-17.
9. Botitsi, H., Economou A. and Tsipi, D. (2007). Development and validation of a multi-residue method for the determination of pesticides in processed fruits and vegetables using liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem.* **389(6)**, pp. 1685-1695.
10. Ortelli, D., Edder P. and Corvi, C. (2004). Multiresidue analysis of 74 pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography -electrospray-tandem mass spectrometry., *Analytica Chimica Acta.* **520(1/2)**, pp. 33-45.
11. Pang, G. F., Liu, Y. M., Fan, C. L., Zhang, J. J., Cao, Y. Z., Li, X. M., Li, Z. Y., Wu, Y. P. and Guo, T. T. (2006). Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem.* **384**, pp. 1366-1408.
12. Krueve, A., Kunnappas, A., Herodes, K. and Leite, I. (2008). Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **1187(1/2)**, pp. 58-66.

미세먼지 예측정합도의 지역적 특성과 적중률 개선방안 연구

이용기 · 이수문 · 신종현 · 김인구 · 이기종 · 김구환 · 김종찬
대기조사팀

Regional Characteristics of Prediction Accuracy and Evaluation Program of Prediction Hit Rate for PM₁₀

Yong-Ki Lee, Soo-Moon Lee, Jong-Hyun Shin, In-Goo Kim
Ki-Jong Lee, Goo-Hwan Kim and Gong-Chan Kim
Ambient Research Team

Abstract : This study was performed to investigate the regional characteristics of index prediction through the evaluation of prediction accuracy from statistical models, and also to make new methods which is combined with long-range chemical transport model in order to improve the hit rate of forecast for PM₁₀. From the results of forecast models of index, network model and regression model are more suitable for the central region and the other regions respectively. The new forecast methods have increased the hit rate of average 6.2% ranged from 4.7 to 8.1%. To improve the accurate prediction of PM₁₀, the model variables of MM5(The-fifth Generation Meso-scale Model) should be further developed, and the evaluation should be performed during long period for the more correct accuracy. In addition, It is necessary to use a multi-step neural model(MNM) that can operate all available data repeatedly.

Key Words : PM₁₀, statistical model, neural network, regression, prediction

요약 : 미세먼지 예측 통계모델에 대한 예측정합도 평가를 통하여 지수예보의 지역특성을 조사하고 익일예보를 대상으로 예측유형을 세분화 한 후 장거리 화학수송모델과 결합하여 예보하는 새로운 예보시스템 체계로 예보적중률 개선방안을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

모델별 지수예보 적중률 특성은 중부지역에서는 신경망모델이 적합한 것으로 나타났으며 그 외 지역은 회귀모델이 비교적우수한 적중률을 보인 것으로 나타났다.

신규예보방법으로 판정자가 예측한 결과 적중률은 평균 68.2%에서 74.4%로 6.2% 상승하였으며 권역별로 4.7~8.1%의 적중률이 상승된 것으로 나타났다.

미세먼지 예측의 정확도를 개선하기 위해서는 중규모 기상수치모델인 MM5(The-fifth Generation Meso-scale Model) 모델 변수를 추가적으로 개발하고, 보다 광범위한 기간을 대상으로 평가를 수행하여 보완하여야 하며 과거로부터 전일 까지 이용 가능한 모든 자료를 반복적으로 학습시켜 작성되는 다단계 신경망모델(multi-step neural model, MNM)을 사용 할 필요가 있다.

주제어 : PM₁₀, 통계모델, 신경망, 회귀, 예측

1. 서론

대기오염물질은 한번 배출되면 인위적으로 제거하는 과정이 용이하지 않을 뿐만 아니라 인체, 자연생태계 및 사회경제적 재산손실 등 다방면으로 피해를 주는 특성을 가지고 있다. 그중에서도 시민의 건강을 위협하고 시정장애 등을 유발하는 미세먼지에 대한 관심은 매우 증가하고 있다. 실제 수도권의 미세먼지 농도는 다른 선진국 대도시에 비하여 매우 악화된 상태이다. 또 미세먼지는 지역적으로 발생한 것과 장거리이동에 의한 유입 또는 대기 중 반응에 의해서 생성되는 2차 먼지 등 발생원이 매우 다양하여 대기 중 농도는 좀처럼 개선되고 있지 못한 실정이다.

미세먼지는 현재 추진되고 있는 ‘수도권 대기환경 개선 특별대책’의 주요대상물질이기도 하다. PM10에 대한 대기환경기준은 1995년에 설정하였으나 배출원에 대한 관리 등은 아직까지 총먼지(TSP) 중심으로 되어있어 건강위해성이 특히 큰 PM10에 대한 저감은 효과를 보지 못하고 있는 실정이다. 미세먼지는 배출원에서 직접 배출되는 1차 먼지와 대기 중 반응에 의해서 생성되는 2차 먼지로 구분되어 오존과 함께 관리가 매우 어려운 물질로 알려져 있다. 특히 최근에는 1차 먼지보다는 2차 먼지가 수도권대기질을 더욱 악화시키는 요인으로 주목받고 있다. 2차 먼지는 PM2.5와 밀접한 연관이 있으며 인체 및 시정에 직접적인 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 따라서 우리나라의 대기정책도 PM2.5 중심으로 시급히 전환해 나갈 필요가 있다. 미세먼지는 다양한 대기오염물질 중에서 인체건강에 가장 직접적으로 영향을 미치는 물질이다. 미세먼지 오염의 인과관계분석이나 그에 따른 효율적인 저감은 시민 건강보호에 직접적으로 기여할 수 있다.

호흡성 먼지(Respirable Particle) 또는 미세먼지라고 부르고 있는 PM10은 대기 중 체류시간이 길며 인체에 대한 위해성을 갖고 있으나 피해를 예방할 수 있는 대처 방법은 미세

먼지에 대한 노출을 사전에 방지 하는 방법밖에 없는 것으로 알려져 있다. 따라서 미세먼지에 대한 노출을 사전에 막고 이에 대한 대처를 위하여 수도권을 시작으로 광역도시에 미세먼지농도의 예보 시스템 체계를 가동하고 있다. 미세먼지 예보 모델은 배출원 자료와 2차 먼지 생성기구 등을 바탕으로 한 물리적 수치모델이 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 배출원 자료의 부족과 2차 먼지 생성기구의 이해부족 등으로 한계가 있어 측정망에서 관측한 대기오염자료와 지표기상자료의 상관관계를 기본으로 한 통계모델을 사용하고 있다. 통계모델에 의한 미세먼지 예보는 모델자체의 한계성 등으로 예보적중률은 비교적 높지 않으며 당일예보 보다 익일예보의 적중률이 더 낮다.

따라서 본 연구에서는 현재 운영하고 있는 미세먼지 예측 통계모델에 대한 예측정합도 평가를 통하여 지역특성에 맞는 모델을 제시하고자 하였다. 또 적중률이 낮은 익일예보를 대상으로 국내외 연구 자료를 바탕으로 예측유형을 기압패턴별로 세분화하여 예측 정합도를 향상시키고자 하였으며 동아시아 배출량 및 3차원 바람장을 이용한 장거리 화학수송모델을 통계모델과 결합하여 예보하는 새로운 예보시스템 체계를 구축하여 적중률 개선방안을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

현재 예보시스템에서 사용하고 있는 통계모델은 중회귀 및 신경망모델로 측정한 오염물질을 근거로 오염물질의 농도에 영향을 주는 대기오염도 및 기상인자와의 통계적 상관관계를 유추해내는 경험적 모델의 일종이다. 즉 회귀모델은 관측 기상자료 및 측정 대기 오염도를 독립변수로 하고 특정 오염물질의 농도를 종속변수로 하여 독립변수와 종속변수의 상관관계를 통계적 기법을 이용하여 농도를 예측하는 것이며 신경망모델은 인간이 경험과 훈련에 의해 지식을 축적하듯이 주어진 자료들

을 학습시키고 새로운 정보가 유입되면 학습된 연결강도에 따라 출력을 재생하는 자기조직 시스템이다. 대상지역은 경기도를 4개 권역(1권역 동북, 2권역 서북, 3권역 중부, 4권역 남부)으로 구분하였으며 각 권역별 대기오염 및 기상자료를 이용하여 예측모형을 생성한 후 익일 미세먼지 농도를 예측하는 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

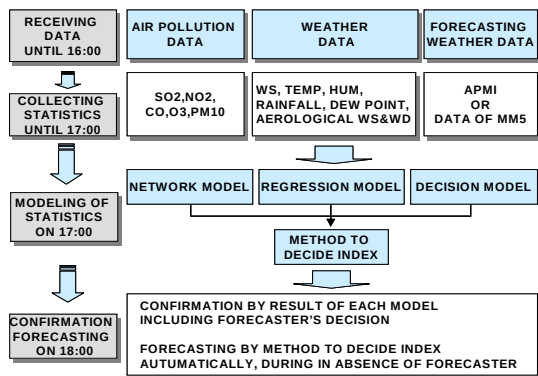


Fig. 1. Schematic diagram of PM10 forecasting.

본 연구에서는 4개 권역별로 예측한 농도를 정량평가 지표를 바탕으로 권역별 정합도 특성을 평가하여 지역특성에 맞는 모델을 분류하였다. 또 익일예보의 모델을 한반도에 자주 나타나는 3가지 유형의 기압패턴별로²⁾ 세분하

여 작성하고, 모델을 수행하여 얻은 1차 예측치를 국가에서 지원하는 장거리 화학수송모델을 참고하여 판정자가 재차 예측하는 방법으로 최종 예측하였다. 이렇게 얻은 예측치를 기존의 권역별 모델로 예측한 값과 정량평가 지표를 이용하여 비교분석하였다.

장거리 화학수송모델은 동아시아 및 국내배출량을 근거로 계산한 시간별 종분류 배출량과 3차원 바람장을 입력 자료로 CMAQ(Community Multi scale Air Quality) 모델을 수행하여 동아시아 지역(27 km 해상도)과 한반도지역(9 km 해상도) 그리고 수도권지역(3 km 해상도)의 미세먼지 농도를 48시간 예보하는 것으로 한국환경기술진흥원이 제공하는 대기질 예보모델이다. Fig. 2에 장거리 화학수송모델의 결과 및 수행 체계도를 나타내었다. 모델에 사용된 대기오염자료는 SO₂, NO₂, CO, O₃, PM10으로 1시간자료를 수신하여 평균값을 입력 자료로 하였으며 기상자료는 기상대로부터 수신되는 풍속, 온도, 습도, 강수량의 1시간자료를 FTP(File Transfer Protocol)로 수신하여 사용하였다. 기압패턴 분류를 위하여 사용된 일기도는 기상청의 분석일기도를 사용하였으며 예측에 사용된 모델 인자는 Table 1과 같다.

Table 1. Parameters list used in prediction model

No	Section	Description	Unit	Remark
1	PM ₁₀	The average between 01:00 and 16:00	μg/m ³	Network data
2	SO ₂	The average between 01:00 and 16:00	ppb	Network data
3	O ₃	The average between 01:00 and 16:00	ppb	Network data
4	NO ₂	The average between 01:00 and 16:00	ppb	Network data
5	CO	The average between 01:00 and 16:00	ppb	Network data
6	WS	The average wind speed between 01:00 and 16:00	m/s	Surface observation data
7	TA	The average temperature between 01:00 and 16:00	℃	Surface observation data
8	HM	The average humidity between 01:00 and 16:00	%	Surface observation data
9	RN_Sum	The sum of rainfall between 01:00 and 16:00	mm	Surface observation data
10	WD_500	The upper wind direction of 500hpa on 15:00	deg	Upper observation data
11	WS_500	The upper wind speed of 500hpa on 15:00	m/s	Upper observation data
12	Min850WS	The least speed of 850hpa from APMI	m/s	Air pollution meteorological index
13	AvgWS	The average wind speed from APMI	m/s	Air pollution meteorological index
14	AvgIL	The grade of inverse from APMI		Air pollution meteorological index
15	MinST	The least stability from APMI		Air pollution meteorological index
16	AvgMH	The average of mixing height from APMI	m	Air pollution meteorological index
17	MaxRN	The maximum rainfall from APMI	mm	Air pollution meteorological index
18	MinEI	The minimum environmental index from APMI		Air pollution meteorological index
19	AvgVI	The average ventilation index from APMI	m ² /s	Air pollution meteorological index

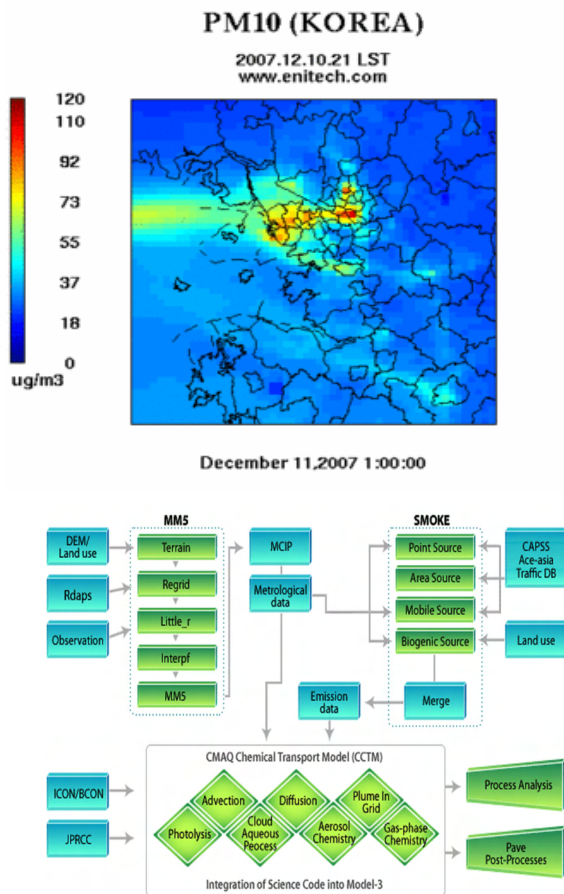


Fig. 2. Modeling result for long-distance transportation by the procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세먼지 예측 정확도의 지역적 특성

3.1.1 모델의 지역별 예측정확도 분석

현재 국내에서 사용되고 있는 대기오염지수는 인체영향등급을 기준으로 미국의 AQI를 바탕으로 설정되어 체감오염도를 반영하기에는 적절치 못한 것으로 인식되어 새로운 대기환경지수의 개발 필요성이 제기되고 있다²⁾. 본 연구에 사용한 대기오염지수는 환경부 용역보고서에서 제시한 것으로 국내대기환경기준과 미세먼지농도가 가장 엄격하게 적용되는 EC(European Community) 권고기준을 고려하여 좋음(1), 보통(2), 민감한 사람에게 영향(3), 약간 나쁨(4), 나쁨(5), 매우 나쁨(6)의 6단계

로 구분한 것으로 하였다.

Fig. 3에 나타난바와 같이 모델별 지수예보 적중률 특성은 회귀모델의 경우 중부지역과 남부지역이 각각 61.8%와 60.8%로 높게 나타난 반면 서북 및 동북지역은 낮은 적중률을 보였다. 그러나 차이는 심하지 않아 모든 지역에서 적중률이 비슷한 것으로 나타났다. 신경망모델은 중부지역이 가장 높은 63%를 나타냈으며 지역간 적중률의 차이가 크게 나타났다. 결과적으로 중부지역에서는 신경망모델이 적합한 것으로 나타났으며 그 외 지역은 회귀모델이 비교적우수한 적중률을 보인 것으로 나타났다.

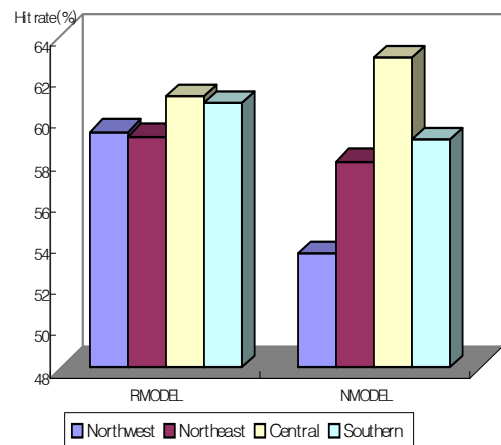


Fig. 3. Comparison of agreement index by regional groups.

3.1.2 모델별 정량평가

모델의 지역적 특성을 평가하기 위하여 신경망모델과 회귀모델 결과에 대한 지역별 상관계수를 계산하였으며 이외에도 MBIAS (mean bias) 및 RMSE(root mean square error), IOA(index of agreement)를 계산하여 각각의 결과를 지역별로 비교하였다(Table 2). 정량평가는 모델에 의해 얻어지는 예측치와 실측치의 결과를 가지고 계산되기 때문에 이를 구간으로 나누어서 예측하는 지수일치도와는 차이가 있다. 신경망모델은 예측치와 관측치의 분산정도를 나타내는 RMSE가 가장 낮은 중부지역에서 일치도(IOA)가 높았다. 이에 반해

회귀모델은 신경망 모델보다 IOA는 높지 않았지만 RMSE 값이 비교적 낮게 나타났으며 IOA와 함께 지역별로 큰 차이를 나타내지 않았다. 결과적으로 예측치와 관측치를 모델별로 비교하면 Fig. 4에 나타난바와 같이 신경망모델은 분산이 매우 커서 적중률이 떨어지고 회귀모델은 낮은 농도에서는 비교적 잘 일치하나 고농도로 갈수록 분산이 커져 적중률이 낮아지는 것으로 나타났다.

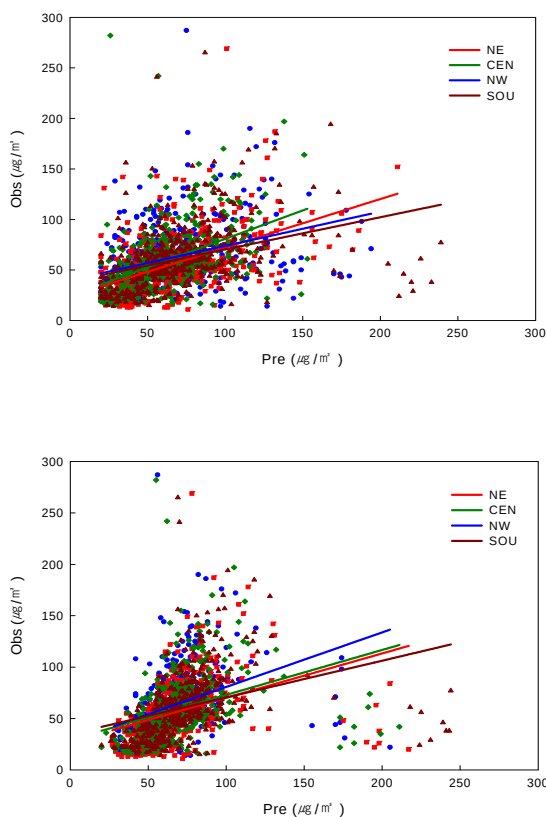


Fig. 4. Index of agreement of measured value and predicted value by regional groups.

3.2. 기압패턴과 화학수송모델을 이용한 예측정합도 분석

3.2.1 예측지수 일치도

기상현상과 종관기상장과는 매우 밀접한 관계를 가지고 있다. 특히 최근에는 고농도 오존과 미세먼지의 발생학적 관점에서 많이 연구되고 있다⁽⁶⁾. 고농도 미세먼지에 영향을 주는

Table 2. Quantitative evaluation for the index of each statistical model

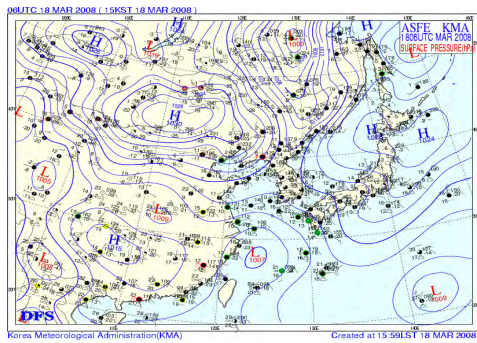
Model		CORR(r)	MBIAS	RMSE	IOA
Neural Network	Northwest	0.3149	4.3868	39.8541	0.5797
	Northeast	0.4570	11.1722	35.6230	0.6633
	Central	0.4561	2.6439	30.6160	0.6681
	Southern	0.3519	10.0024	40.7988	0.5974
Regression	Northwest	0.3276	3.3349	34.7975	0.5246
	Northeast	0.3267	12.3703	36.6620	0.5635
	Central	0.3291	9.4057	34.2935	0.5592
	Southern	0.3203	12.8208	38.6704	0.5621

종관기압계는 대부분 우리나라가 고기압의 영향을 받고 있는 경우가 대부분이기 때문에 고기압의 위치에 따라 분류할 수 있다. 한반도에 영향을 주는 고기압은 계절별로 크게 시베리아 고기압(겨울), 양쯔강 고기압(봄, 가을), 오오츠크해 고기압(초여름), 북태평양고기압(여름)으로 구분할 수 있다. 수도권지역의 고농도 미세먼지에 영향을 주는 고기압은 주로 이런 고기압으로부터 분리되어 이동성고기압이 형성되었을 경우라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이동성고기압의 중심위치가 어디에 있는가를 기준으로 하여 출현 빈도가 높은 기압패턴을 다음과 같이 크게 3개로 분류하였다.

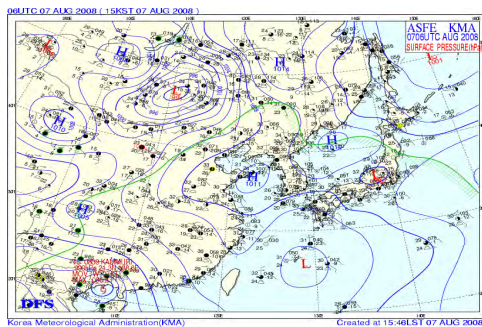
I형(서쪽으로부터 접근) 고기압 중심이 화북 또는 화남지방에 위치하여 한반도에 영향을 주는 형태로 중국의 대기오염영향을 많이 받는 형태이다(Fig. 5).

II형(동서고기압대) 고기압 중심이 한반도의 동쪽과 서쪽에 위치하여 맑은 날씨를 보이지만 정체성 고기압 현상을 나타내 대기오염이 가중되는 경우이다(Fig. 5).

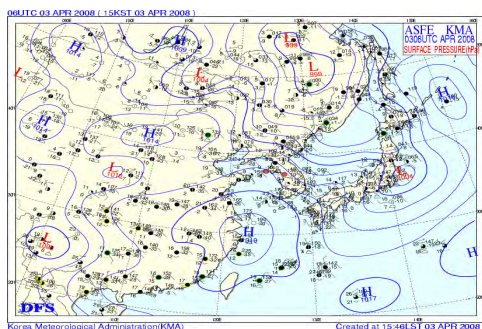
III형(기타) 위와 같은 고기압분류에 속하지 않는 기압 형태로 주로 고기압 중심이 남쪽에 위치하는 형태로 북태평양고기압이 분리된 형태 또는 대륙성 고기압이 남쪽으로 치우친 경우이다(Fig. 5).



Pattern I



Pattern II



Pattern III

Fig. 5. Classified synoptic pattern for examination in Korea.

위와 같이 수도권 지역에 자주 나타나는 기압패턴 별로 과거 자료를 이용하여 3가지 회귀모델을 만들어 미세먼지를 예측하고 장거리 화학수송 모델결과를 참조하여 익일 예보를 실시한 결과 예측지수의 일치도는 그림 과 같다. 그림에 나타난바와 같이 신규예보방법으로 판정자가 예측한 결과 적중률은 평균 68.2%에서 74.4%로 6.2% 상승하였으며 권역별로 4.7~8.1%의 적중률이 상승된 것으로 나타났다. 이는 2007년도 경기도 미세먼지 예보적중률 65%보다 약10%이상 높은 적중률이다.

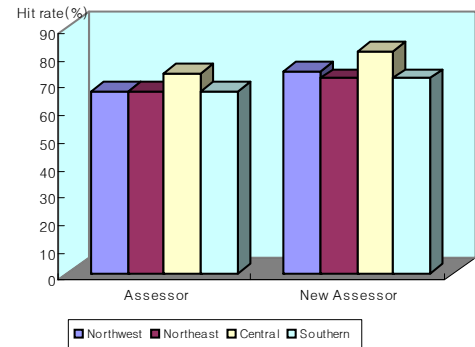


Fig. 6. Comparison of agreement index by assessor and new assessor.

3.2.2 예보 정합도 정량평가

일기 패턴과 장거리 화학수송모델을 참고로 한 새로운 예보방법과 기존의 예보방법으로 예측했을 때 예측결과에 대한 정량평가 결과를 Table 3에 나타냈다. MBIAS는 편의를 나타내는 값으로 이 값이 (+) 경우 실제보다 과대평가 되는 것을 의미하며 1에 가까울수록 정확하므로 새로운 모델로 예보했을 때 실제보다 높게 예측하는 경향이 있는 것으로 나타났다. 그러나 상관계수(r) 및 분산의 정도를 나타내는 RMSE가 매우 좋아지는 것을 알 수 있으며 IOA는 0.65에서 0.74범위를 나타내 예측치와 실측치의 1:1 대응관계가 비교적 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 이로부터 새로운 예측방법에 의한 미세먼지예측은 예측정확도를 한층 높여주는 것으로 평가되었다.

Table 3. Quantitative evaluation for the index of each assessor method

Assessor		CORR(r)	MBIAS	RMSE	IOA
Assessor	Northwest	0.3291	3.3125	23.4223	0.5713
	Northeast	0.3545	7.2708	22.7161	0.5952
	Central	0.4325	5.2917	21.2358	0.6431
	Southern	0.4687	5.9583	20.7996	0.6670
New Assessor	Northwest	0.4489	6.7619	21.1322	0.6482
	Northeast	0.4996	12.5952	22.1462	0.6638
	Central	0.5732	6.5000	18.0904	0.7358
	Southern	0.5354	7.3571	19.4392	0.7149

3.3. 예측 정확도 개선방안

미세먼지 예보시스템의 경우 당일 모델은 비교적 정확도가 높은 반면 전일모델의 정확도가 현저하게 떨어지는 결과가 나타나고 있다. 전일모델의 정확도가 떨어지는 가장 큰 이유는 기상예보자료에 있다. 현재 전일모델에서는 예보대상일의 대기오염지수, 850hpa풍속, 지표풍속, 역전층 유무, 강수량, 안정도, 환기지수, 혼합고를 6시간 간격으로 48시간 예보된 자료로 제공하고 있으나, 미세먼지 농도와 상관성이 높은 습도, 이슬점온도 및 상층기상요소 등에 대한 예보변수를 제공하지 못하고 있다. 따라서 기상청에서 제공하는 30Km 해상도의 RDAPS(Regional Data Assimilation Prediction System)자료를 수신하여 중규모 기상수치모델인 MM5(The-fifth Generation Meso-scale Model)를 수행하여 미세먼지 예보에 필요한 변수인 습도와 이슬점 온도, 상층기상요소 등을 직접 계산하여 통계모델의 입력변수를 구성하여야 한다. 대기오염 기상지수 자료를 이용한 예보 모델과 MM5 자료를 활용한 예보모델 결과를 상호 비교하기 위하여 서울지역에서 평가한 결과⁷⁾는 Table 4와 같다.

지수별 일치도에서 신경망모델에서는 48.25%에서 53.51%로 높아지고 회귀모델에서는 42.98%에서 57.89%로 높아졌음을 알 수 있다. 따라서 MM5 모델 변수를 추가적으로 개발하고, 보다 광범위한 기간을 대상으로 평가를 수행하여 보완하면 전일예보모델의 정확도를 당일예보모델의 정확도만큼으로 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Table 4. Comparison of accuracy for change of the meteorological factor

Data	Accuracy	
	Neural Network	Regression
APMI data	48.25 %	42.98 %
MM5 data	53.51 %	57.89 %

또한 본 연구에서 사용한 신경망모델은 일정한 기간의 자료를 학습시켜 얻어지는 모델로 단단계 신경망모델(Single step neural network model, SNM)이라 하며 SNM은 과거 학습자료의 범위를 벗어나는 조건이 발생하는 경우 예측오차가 커질 수 있다. 그러므로 예측 정확도를 높이기 위해서는 과거로부터 전일 까지 이용 가능한 모든 자료를 반복적으로 학습시켜 작성되는 다단계 신경망모델(multi-step neural model, MNM)을 사용할 필요가 있다. 수도권지역에서 회귀모델과 단단계 신경망모델 및 다단계 신경망모델의 결과를 가지고 모델간의 정량평가 결과를 표 7에 나타내었다⁸⁾. 다단계신경망 모델의 경우 결정계수는 단단계 모델에 비하여 작으나 실측치와 예측치의 분산정도를 나타내는 RMSE와 NMSE(normalized mean square error)는 작은 오차를 나타냈으며 특히 MRE(mean relative error)는 0에 근접하는 결과를 나타내 실측치와 예측치의 1:1대응관계를 잘 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 예보 적중률을 개선하기 위해서는 이러한 체계적인 시스템이 보완되어야 할 것이다.

Table 5. Evaluation of the different model result (n=113)

Model	r^2	RMSE	NMSE	MRE
MRM	0.38	21.1	0.324	-0.164
SNM	0.56	13.8	0.107	-0.037
MNM	0.55	13.2	0.089	0.003

4. 결 론

미세먼지 예측 통계모델에 대한 예측정합도 평가를 통하여 지수예보의 지역특성을 조사하고 익일예보를 대상으로 예측유형을 세분화한 후 장거리 화학수송모델과 결합하여 예보하는 새로운 예보시스템 체계로 예보적중률 개선방안을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

모델별 지수예보 적중률 특성은 중부지역에서는 신경망모델이 적합한 것으로 나타났으며 그 외 지역은 회귀모델이 비교적우수한 적중률을 보인 것으로 나타났다.

신규예보방법으로 관정자가 예측한 결과 적중률은 평균 68.2%에서 74.4%로 6.2% 상승하였으며 권역별로 4.7~8.1%의 적중률이 상승된 것으로 나타났다.

미세먼지 예측의 정확도를 개선하기 위해서는 중규모 기상수치모델인 MM5(The-fifth Generation Meso-scale Model)모델 변수를 추가적으로 개발하고, 보다 광범위한 기간을 대상으로 평가를 수행하여 보완하여야 하며 과거로부터 전일까지 이용 가능한 모든 자료를 반복적으로 학습시켜 작성되는 다단계 신경망모델(multi-step neural model, MNM)을 사용 할 필요가 있다.

참 고 문 헌

1. 구윤서 (2005). 미세먼지 예보시스템 적중률 제고 방안 연구. 환경부. pp. 5-253.
2. 김신도 (2005). 대도시 대기질 관리방안 조사 연구. 국립환경과학원.
3. 財団法人 日本氣象協會 (1990) “オキシダント 濃度 予測 モデル開發調査研究. 日本. pp. 77-93.
4. 김문정 (1998). 중회귀 분석을 이용한 수원지역의 오존 최고 농도 예측에 관한 연구. 서울 시립대학교 산업대학원 석사 논문. pp. 22-58.
5. U.S. EPA (2003). Guideline for Developing an air quality(ozone and PM-2.5) forecasting program.
6. 전병일, 황용식((2007). 최근 5년간 부산지역의 미세먼지(PM10) 농도 특성에 관한 연구. 환경영향 평가학회지 제16권 제6호 pp. 553~542.
7. “미세먼지 예경보제 확대실시 기반 구축, 2006. 12. 환경부”
8. 김용국, 이종범(1994). 하계의 일 최고 오존 농도 예측을 위한 신경망 모델의 개발. 한국대기환경학회지 제10권 제4호 pp224~232.

수원지역 주택단지 도로교통소음 조사

이종길 · 김구환 · 이재성 · 임한수 · 유재인 · 홍순모 · 임채국
대기화학팀

The Characteristics of Road Traffic Noise on the Apartment Houses in Suwon

Jong-Gil Yi, Gu-Hwan Kim, Jae-Sung Lee, Han-Su Lim,
Jae-In Yoo, Soon-Mo Hong and Chae-kook Lim
Atmospheric Chemistry Team

Abstract : In this study, 10 areas in Suwon were selected and the noise levels were measured and evaluated. The result showed that 12 places exceeded road noise limits from in 35 places. The apartment which has the noise barrier was low from below 5 floor but increase from above of 5 floor. Traffic noise from the 15 floor with overpass road was measured highly. The traffic noise of 3 areas was predicted by traffic noise prediction formula. As a result, when the height of noise barrier of overpass road was changed, traffic noise was somewhat decreased about high floor.

Key Words : Traffic Noise, Noise Barrier, Traffic Noise Prediction Formula

요약 : 수원시내 10곳의 주택단지에서 교통소음을 측정한 결과 주택 내 35개 측정지점 중 12곳에서 주간교통소음한도를 초과하였다. 방음벽이 있는 주택에서는 1층에서 5층 사이의 소음은 비교적 낮게 측정되었으나 5층 이상에서는 방음벽의 유무에 상관없이 소음도가 증가하였다. 특히, 고가도로가 지나가는 주택은 15층에서 소음이 가장 높게 측정되어 고가도로 소음에 대한 대책이 시급하다. 일부 지점에 대해 방음벽의 높이를 변경하였을 경우 교통소음예측식을 이용하여 소음도를 예측해 본 결과 고가도로의 방음벽을 높였을 경우 고층에 대한 저감효과가 있는 것으로 예측되었다.

주제어 : 교통소음, 방음벽, 교통소음예측식

1. 서 론

소음이란 “사람이 원하지 않는 소리 (unwanted sound)”를 총칭한다¹⁾. 여러 가지 의미로 소음이란 말이 쓰이고 있지만 크게 나누면 큰 음량의 소리, 방해되는 소리, 불쾌한 소리, 없는 편이 더 나은 소리 등으로 분류된다. 도로를 주행하는 자동차 등으로부터 발생하여 도로주변에 전파되는 소음을 일반적으로 도로교통소음이라 하며 이러한 소음은 직접 귀를 통해 인체에 감지되기 때문에 도로환경 문제 가운데 가장 민원이 많다. 그러나 교통수단은

생활을 하는데 있어 필수불가결한 요소이며 피해를 받는 동시에 피해를 주는 특성이 있다.

그동안의 경제성장을 통한 소득증대와 함께 우리나라의 자동차 등록대수는 1985년 100만대에서 2007년 현재 1,640만대로 16배가량 증가하였다. 이에 따라 도로가 증가하고 거주지역과 인접하게 되면서 도로소음의 영향을 받는 지역이 확대되었다. 쾌적한 삶을 추구하는 사람도 증가하면서 소음민원은 최근 가장 빈번하게 발생하는 환경민원이 되었다.

Fig. 1은 경기도에서의 소음·진동 민원발생 현황을 나타낸 것으로 2000년 1,846건에서

2007년 9,725건으로 최근 급속하게 증가하고 있다²⁾. 2007년에 발생한 환경관련 민원 중 교통소음민원이 차지하는 비율은 6%정도로 낮은 비율을 차지하고 있지만 다른 민원에 비해 빠른 증가율을 나타내고 있다. 특히, 경기도시·군중에서 수원의 경우 지난 몇 년간 대규모 주택단지가 건설되었고 서울에 근접하여 교통 통행량이 많아 교통소음 민원이 꾸준히 제기되고 있다.

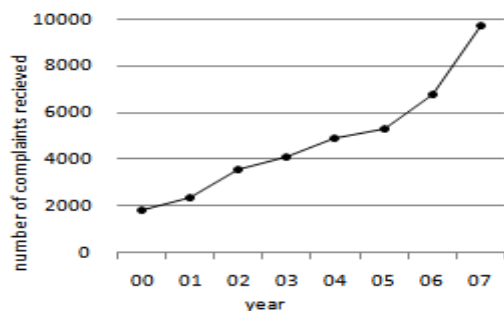


Fig. 1. Number of complaint received about traffic noise pollution.

수원시에서는 27개 지역, 약 42km에 이르는 소음규제지역을 지정하였지만 민원제기지역 대부분이 규제지역임을 볼 때 큰 실효성을 얻지 못하는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수원지역내에 도로에 인접한 공동주택 중 교통소음 민원 발생지역을 대상으로 교통소음을 파악하여 향후 합리적인 민원해결과 차음대책을 마련하기 위한 기초자료를 제공하고 일부 지역의 사례를 통하여 적절한 차음대책을 제시하고자 한다.

2. 본 론

2.1 교통소음의 발생원인

일반적으로 자동차의 소음은 엔진과 부속장치에서 발생하는 엔진소음, 흡·배기 및 자동차 표면과 공기의 흐름에 의해 발생하는 기체음, 타이어와 도로 표면과의 마찰에 의한 주행음이 주된 원인이다³⁾. 그밖에 동력전달음, 차체의 바람소리 등이 있으나 이들 음은 동력음

이나 주행음에 비해 자동차소음에 기여하는 비율이 매우 적다. 도로교통소음의 특성상 발생한 소음은 한 곳에 집중되는 것이 아니라 교통량, 교통흐름과 관련된 차량 종류 및 차량 운행 방법 등에 따라 달라지며, 도로의 직진성, 도로면의 상태나 도로지형의 조건, 건물이나 차폐물에 의한 음의 반사와 차폐 효과 등의 복합적인 소음발생인자들에 의해 영향을 받게 된다. 아래 Table 1은 국내 소음진동규제법 시행규칙 별표12에서 규정하고 있는 교통소음의 한도를 나타내고 있다.

Table 1. Road traffic noise limits

Target Area	Noise Limits (dB(A))	
	Day (06:00 ~ 22:00)	Night (22:00 ~ 06:00)
Residential area, green belt, management area(agricultural & forest area, tour & rest development district), natural environment preservation area, area within 50 m from site border of school·hospital·public library	68	58
Commercial area, industrial area, agricultural & forest area, production management area and management area(industry & distribution development district), and non-noticed area	73	63

2.2 측정 대상 지역

현재 수원시에서 운영 중인 소음측정망은 중앙측정망 30개소, 지방측정망 30개소로 총 60개소가 운영되고 있다. Fig. 2는 2007년 소음측정망 중 도로변 지점에서의 평균소음도로 인계동과 화서동이 가장 높게 나타났고 권선동이 가장 낮은 소음도를 보였다.

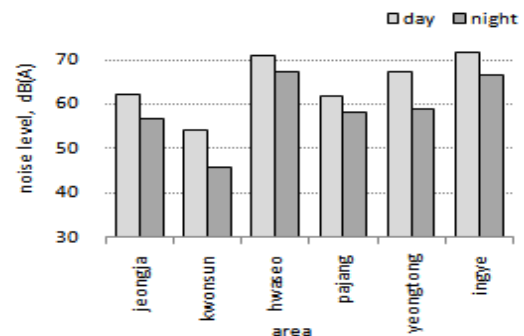


Fig. 2. Roadside traffic noise level in Suwon.

인계동과 화서동은 주요도로가 지나며 상업, 학교, 주거지역이 혼재하고 있는 반면 권선동의 경우 측정지역이 학교지역이어서 낮시간대 뿐만 아니라 밤시간대에도 가장 낮은 소음도를 나타내고 있다.

측정대상지역은 수원시에 접수된 민원 중 소음에 의한 민원이 제기된 공동주택지역 10곳을 연구대상지역으로 선정하였다. 대부분 고가도로, 지하차도 주변에 위치하고 있으며 Fig. 3에서 알 수 있듯 주요국도, 간선도로 주변 지역에 대부분 위치하고 있고 G지역의 경우 행정타운으로 계획되어 향후 민원이 증가할 것으로 보인다.

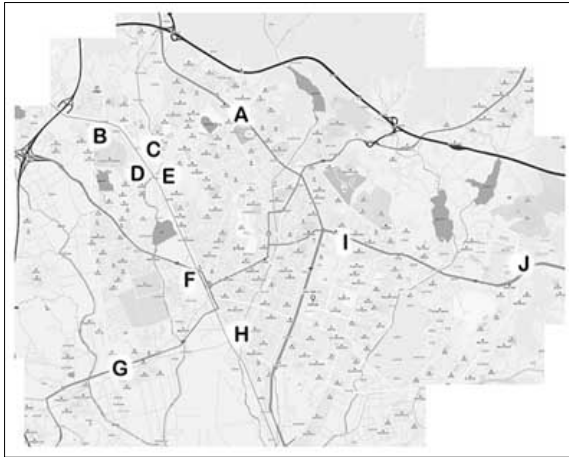


Fig. 3. Measuring areas of traffic noise.

2.3 측정 지점 현황

10개 측정지점 중 6개 지역은 지하차도가 지나고 4개 지역은 고가도로에 인접해 있다. 차로수는 고가 또는 지하차도와 일반차도를 합한 숫자이며, 방음벽은 고가(또는 지하)차도와 공동주택 경계부근에 동시에 세워진 형태(G, I, J지점), 고가(또는 지하)차도에만 있는 형태(B, H지점), 주택 경계에만 있는 형태(A, E, F지점)로 나뉘며, C와 D 지점은 도로와 주택경계에 모두 방음벽이 없이 언덕과 수림이 방음벽 역할을 하고 있다. 선정된 지점에 대한 개요는 Table 2와 같다.

Table 2. Summary of survey areas

Site	Type of roadway	Existence and type of barrier	Survey floor
A	under	reflecting (cement block)	2, 4
B	overpass	reflecting (PC*)	5, 8, 15, 18
C	-	×	5, 8, 15
D	under	×	5, 12
E	under	absorbing (aluminum)	4, 15
F	under	reflecting (PC+wood)	5, 7, 14
G	under	reflecting (PC+wood)	5, 8, 14
H	overpass	absorbing (aluminum)	4
I	overpass	reflecting (PC+wood)	8, 15, 20
J	overpass	absorbing (aluminum)	5, 8, 15

*PC : polycarbonate

A지점(송죽동)

지하차도가 시작되는 지점으로 차들이 가속하는 구간에 있고, 버스가 많이 지나다닌다. 약 2m높이의 시멘트벽이 설치되어 있으며 약간의 방음벽 역할을 하고 있다.

B지점(울전동)

고가도로가 지나며 고가도로 시작지점에 교차로가 있어 출발시 엔진소음과 고가도로에서 고속진행에 의한 타이어 소음이 발생한다. 별도의 방음벽은 없으나 수목이 있다. 지상도로면 보다 높이 위치하여 저층부터 고가도로로 인한 고층까지 소음 피해가 우려된다.

C지점(정자동)

일반도로형태로 방음벽은 없으나 언덕이 조성되어 있다. 도로와 아파트와의 이격거리가 넓어 도로에 의한 소음보다는 철도에 의한 소음피해가 클 것으로 예상된다.

D지점(화서동)

아파트를 지나 60미터 지점에 지하차도가 있어 지하차도에 의한 영향은 거의 없을 것으로 예상되지만 이 지점의 주택은 도로와 평행으로 배치되어 있고 맞은편에 고층 아파트가 들어서고 있어 반사음의 영향이 클 것으로 예상되는 곳이다.

E지점(화서동)

지하차도가 있는 곳이나 D지점과 마찬가지로 지하차도와 약 50미터 정도 떨어져 있어 지하차도의 영향을 크지 않을 것으로 보이나 다른 곳에 비해 도로폭이 넓어 소음이 미치는 범위도 넓을 것으로 예상된다. 버스정류장이 있어 주정차시 브레이크 소음과 엔진소음이 있을 것으로 보인다.

F지점(서둔동)

소음규제지역으로 지정되지 않은 지점으로 2008년 가을에 지하차도를 개통하였다. 측정은 지하차도가 시작되는 곳을 중심으로 이루어졌다.

G지점(고색동)

교통량이 비교적 적고 맞은편이 평지를 이루고 있어 반사음의 영향이 거의 없는 지점이다. 이지점의 지하차도에는 지붕형 방음벽이 일부 설치되어 있으며, 지하차로에 있는 미끄럼방지 안전홈(grooving)은 오히려 소음을 발생시키는 것으로 보인다.

H지점(세류동)

고가도로가 끝나는 지점으로 이 지점은 통행량이 매우 많고 속도도 매우 빨라 엔진소음, 타이어소음이 매우 크다. 또한 이음새 부분의 접촉음이 소음을 가중시킨다. 고가도로에는 방음벽이 설치되어 있으나 주택이 인접한 도로에는 방음시설이 전혀 없고 도로 가까이 인접해 있어 소음영향이 매우 클 것으로 예상되는 지점이다.

I지점(우만동)

시내 중심에 위치한 고층 아파트로 지상도로의 교통량은 적고 방음벽이 있어 아파트 저층에는 소음피해가 적을 것으로 보이나, 고가도로가 인접해 있고 차량의 속도가 빨라 고층으로 갈수록 그 피해가 우려된다.

J지점(영통동)

고가도로가 있는 지점으로 고가도로에 방음벽이 설치되어 있고 아파트 경계는 언덕으로 수목이 조성되어 있다. 지상의 경우 도로와의 이격거리가 넓고 언덕이 있어 소음이 작을 것으로 예상되며, 고층의 경우 도로와 평행하게

배치된 아파트 단지 형태와 고가도로로 인하여 소음의 영향이 미칠 것으로 보인다.

조사지점에 설치된 방음벽의 형태는 Fig. 4 처럼 고가도로의 경우 알루미늄재질의 흡음형이 주를 이루고 아파트단지의 경우 경관을 고려한 아크릴 재질의 투명-반사형이 주로 설치되어 있다.



Fig. 4. Shape of variety noise barriers.

2.4 측정방법

위 측정대상지역에 대하여 3월부터 10월까지 도로변, 부지내 및 각 층에 대하여 4회 실시하여 소음을 측정하였다. 교통소음의 측정은 소음진동규제법에서 정한 소음진동공정시험법 5장 1절에 준하여 실시하였고 소음측정기는 Rion사의 NL-32, 소음기록기는 Rion사의 DPU-414를 사용하였다. 측정시에는 삼각대에 소음측정기를 부착하여 지면에서 약 1.2m정도 높이에서 측정하였으며, 지면에 세울 수 없는 곳에서는 삼각대를 손으로 지지하여 벽 또는 몸에서 50cm이상 떨어지도록 하였고 측정기기의 청감보정회로는 A특성, 동특성은 빠름(Fast), 측정주기는 0.1초 이내로 5분간 등가소음(*Leq*)을 측정하였다.

Leq(equivalent continuous sound pressure level)는 변동하는 소음의 에너지 평균치로써 변동음과 같은 에너지를 가진 정상음의 레벨을 타나낸 것으로 ISO에서 제정하여 현재 많은 나라에서 소음측정 평가단위로 채택하고 있다. 우리나라 소음진동규제법에서도 이를 교통소음 평가척도로 사용하고 있다^{4,5)}.

$$L_{eq} = 10 \log_{10} \frac{1}{N} (N_1 \cdot 10^{\frac{L_1}{10}} + N_2 \cdot 10^{\frac{L_2}{10}} + \dots N_n \cdot 10^{\frac{L_n}{10}})$$

N : 측정횟수

L_n : 각각의 소음레벨, dB

이렇게 얻어진 측정결과를 통하여 측정지점별 소음도 현황과 차량통행량, 수음점(층별)의 높이, 차도형태 등과 소음도와와의 관계를 살펴보고자 한다.

2.5 교통소음 예측

소음예측 모델은 음향학적 해석 모델, 경험적 모델, 축소모형실험에 의한 방법 등이 있다. 우리나라에서는 주로 소음도에 가장 많은 영향을 주는 인자를 선정하고 실측값과의 관계를 분석하여 제시한 예측식을 사용하고 있으며 국립환경과학원, 한국도로공사, 환경정책평가연구원 등의 기관에서 제안한 식이 환경영향평가에 널리 쓰이고 있다. 본 연구에서는 국립환경과학원식을 이용하여 교통소음을 예측하였다. 국립환경과학원의 소음 예측모델은 현장조사를 통하여 소음영향 인자의 상관성을 분석하여 제시한 예측 모델로써 고속도로, 간선도로로 나누어 교통량, 차량속도, 도로폭, 도로구배, 소음발생원과 수음점과의 이격거리, 언덕이나 방음벽에 의한 회절감쇠등의 소음감소 요인을 포함하고 있다⁶⁾. 본 연구에서는 간선도로 예측식을 사용하여 방음벽에 의한 회절감쇠와 수음언덕에 의한 감소 그리고 수음점의 높이에 따른 소음보정은 한국영향평가학회에서 제시한 층별보정계수를 이용하여 아파트 층별 소음을 예측하였다^{7,8)}.

2.5.1 이격 거리에 따른 소음도 예측

i) 도로변에서 10m이상 떨어진 지역

$$L_{eq} = 8.55 \log \left(\frac{QV}{l} \right) + 36.3 - 14.1 \log r_a + C$$

여기서, Q : 1시간당등가교통량(대/hr)

= 소형차(대/hr)+10×대형차(대/hr)

V : 평균차량속도(km/hr)

l : 가상주행 중심선에서 도로변까지의 거리
+도로변에서 기준10m까지의 거리(m)

r_a : 거리비(도로변에서 예측지점까지의 거리/10)

C : 상수

15 000 < Q $C = -2.0$

10 000 < $Q \leq 15 000$ $C = -1.5$

5 000 < $Q \leq 10 000$ $C = -1.0$

2 000 < $Q \leq 5 000$ $C = -0.5$

$Q \leq 15 000$ $C = 0$

ii) 도로변에서 10m이내 지역

$$L_{eq} = 10 \log \left(10^{\frac{L_P}{10}} + 10^{\frac{L_B}{10}} \right)$$

$$L_P = 45 + 10 \log(N_1/l) + 30 \log(V_1/60)$$

$$L_B = 53 + 10 \log(N_2/l) + 30 \log(V_2/60)$$

여기서, N_1 : 시간당 소형차 통과대수(대/hr)

N_2 : 시간당 대형차 통과대수(대/hr)

l : 가상주행 중심선에서 도로변 지역까지의 거리(m)

V_1 : 소형차의 평균 차량 속도(km/hr)

V_2 : 대형차의 평균 차량 속도(km/hr)

2.5.2 회절감쇠

방음벽의 회절감쇠는 Fig. 5에서와 같이 음원, 방음벽 상판과 수음점을 잇는 최단거리와 수음점과 소음원을 잇는 직선거리와의 경로차(δ)에 의해 결정된다. 회절감쇠(ΔD)에 의한 보정치를 수식화하면 아래와 같다.

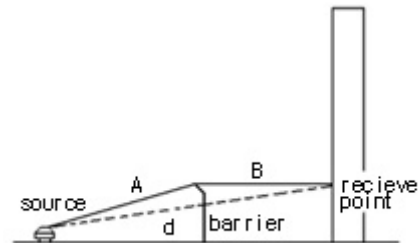


Fig. 5. Diffraction of sound by barrier.

여기서, $\delta = A + B - d$

$$-0.2 \leq \delta < 0, \quad \Delta D = -\log(-\delta)$$

$$0 < \delta \leq 0.2, \quad \Delta D = 15.5 + 10 \log \left[\frac{\sqrt{1.2\delta}}{2 \tanh(10\sqrt{\delta})} \right]$$

$$0 < \delta \leq 0.2, \quad \Delta D = 12 + 20 \log \left[\frac{\sqrt{2\pi\delta}}{2 \tanh(\sqrt{1.2\pi\delta})} \right]$$

$$0 < \delta \leq 0.2, \quad \Delta D = 14 + 12 \log \left[\frac{\sqrt{0.5\pi\delta}}{\tanh(\sqrt{1.2\pi\delta})} \right]$$

$$\delta > 14, \quad \Delta D = 22$$

2.5.3 층별 보정계수

도로에서 발생한 소음은 Fig. 6처럼 대기 중으로 전파된다. 이에 따라 아파트 고층부에서는 방음시설의 영향이 미미하고 이격거리에 따른 소음감소만이 주로 일어나기 때문에 고층으로 갈수록 소음이 증가하다가 감소하는 형태를 보인다. 일반적으로 도로와의 이격거리가 10 m 이내로 가까운 경우 4층~7층, 이격거리가 30 m 이상으로 먼 경우 14층~17층에서 최고 소음도를 나타낸다고 한다⁹⁾. 본 연구에서는 한국환경영향평가학회에서 제시한 Table 3의 층별 보정계수를 적용하여 층별 소음도를 산정하였다.

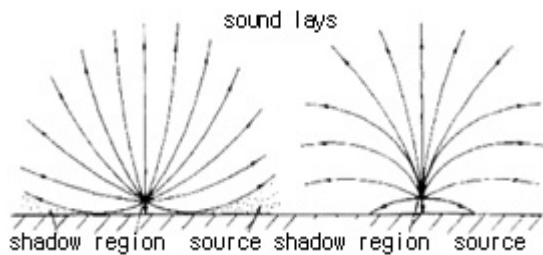


Fig. 6. Scheme of sound lays.

Table 3. Correction coefficient according to apartment floor

Floor	ΔF^* (dB(A))	Floor	ΔF (dB(A))	Floor	ΔF (dB(A))
1	0.0	6	2.6	11	1.4
2	1.1	7	2.6	12	0.9
3	1.9	8	2.4	13	0.6
4	2.4	9	2.2	14	0.4
5	2.6	10	2.0	15	0.5

*correction coefficient according to apartment floor

3. 결 과

3.1 측정결과

10개 지점에 대하여 실시한 측정결과를 교통량, 측정지점, 소음도로 구분하여 평균값을 Table. 4에 나타내었다. 중소형 차량은 승용차, 24인승 이하 승합차량, 8톤 이하 화물차를 포함하였고 대형차량은 24인승 이상 승합차, 8

톤 이상 화물차, 건설기계차량을 포함하여 소음 측정을 하는 5분간 계수한 결과이다. 도로변에서 측정값은 69 dB(A)에서 76.1 dB(A)까지 나타났으며 고가도로가 지나고 차량통과 대수가 비교적 적은 곳에서 가장 낮은 값을 보였다.

Table 4. Noise level at each measurement site

area	light (vehicle /5min)	heavy (vehicle /5min)	site	noise level (dB(A))
A	334	67	road	74.0
			1 floor	59.6
			2 floor	65.6
			4 floor	70.0
B	138	15	road	69.0
			1 floor	62.3
			5 floor	62.7
			8 floor	66.8
			15 floor	69.0
C	158	16	road	73.0
			1 floor	60.1
			5 floor	65.3
			8 floor	67.5
D	79	8	road	69.6
			1 floor	58.5
			5 floor	66.8
			12 floor	67.7
E	184	20	road	71.4
			1 floor	55.8
			4 floor	68.1
			15 floor	69.5
F	157	26	road	73.1
			1 floor	53.0
			5 floor	60.8
			7 floor	66.3
G	140	25	road	71.4
			1 floor	55.1
			5 floor	68.0
			8 floor	70.2
H	380	93	road	76.1
			4 floor	74.9
I	198	18	road	69.1
			1 floor	58.9
			8 floor	67.8
			15 floor	70.0
J	282	66	road	70.1
			1 floor	56.9
			5 floor	66.7
			8 floor	71.2
			15 floor	72.3

Fig. 7은 주택부지내에서 측정한 값으로 층별

소음을 나타내고 있다. 점선은 주간 교통소음 한도(68 dB(A))를 표시한 것으로 35개 측정지점 중 12개 지점이 측정 당시 주간 소음한도를 초과한 것으로 조사되었다.

부지측에 방음벽이 설치된 지역의 1층 소음도는 도로변의 소음도에 비해 약 15 dB(A)정도 저감되었고 방음언덕이 있는 곳도 이와 비슷한 저감효과를 보였다. 방음벽이 없는 지역은 약 11 dB(A)정도 감소되었는데 이는 이격거리에 따른 감소라고 생각할 수 있다.

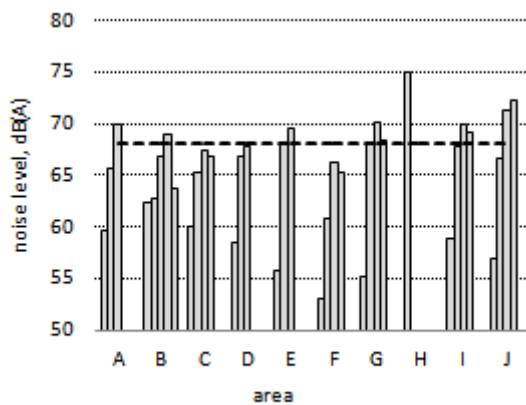


Fig. 7. Noise level at each measurement site.

3.2 교통량과의 관계

교통량은 차량의 속도와 함께 소음을 평가하는 주요요소이다. Fig. 8은 도로변에서 소음도와 5분간 총 교통량을 나타낸 그래프로 교통량과 소음도가 어느 정도 관련이 있음을 알 수 있다.

교통량과 상관성이 비교적 낮을 것으로 예상되는 고가도로를 제외한 지하차도와 일반도로 지역에 대하여 중·소형 차량과 대형차량 통과대수로 구분하여 교통량, 차량 종류에 따른 상관관계를 알아보았다.

그 결과 Fig. 9처럼 중·소형 차량 통과대수와 소음도와는 R^2 값이 0.717, 대형차량의 경우 R^2 값이 0.662로 나타났다. 일반적으로 차량 종류에 따른 소음의 크기는 대형차량이 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있으나, 이번 측정의 경우 혼재된 차량에서 중·소형 교통량이 약 6배 정도 많아 R^2 값이 다르게 나타

난 것으로 보인다.

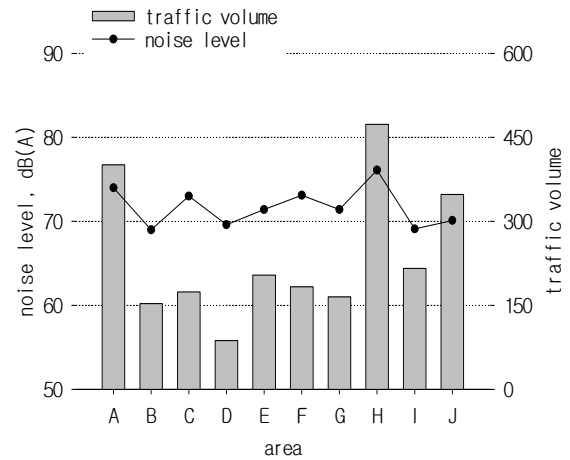
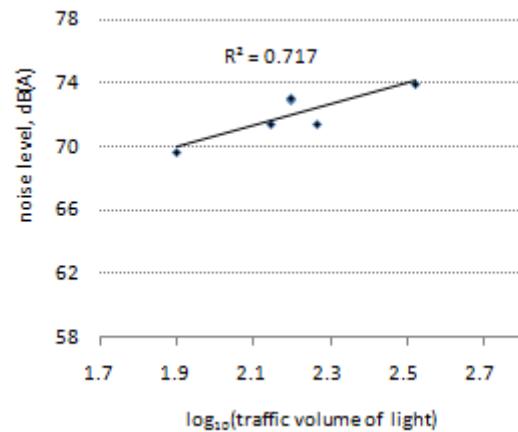
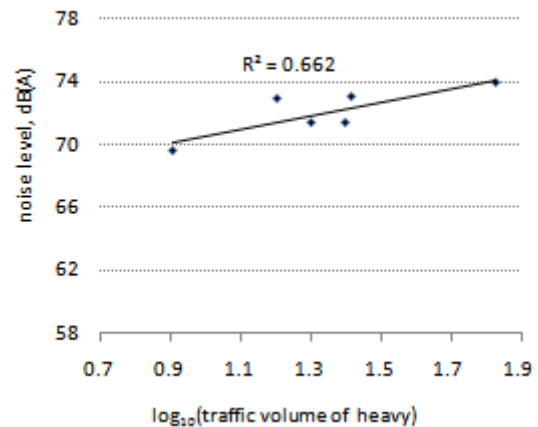


Fig. 8. Traffic noise level at the roadside and traffic volume.



(a) case of light vehicle



(b) case of heavy vehicle

Fig. 9. Correlation with traffic volume and traffic noise level.

3.3 층수에 따른 소음도

도로에서 발생한 소음은 발생원을 중심으로 원형으로 퍼져 나가며 지형, 방음벽, 높이 등에 따라 수음점에서의 소음크기가 달라진다. Fig. 9(a)는 고가도로가 설치된 지역에서 층별 소음도를 표시하였다. 고가도로는 주변보다 높아 소음이 더 넓은 지역까지 전달되고 고가도로의 양쪽에 설치된 방음벽에 의하여 반사소음의 영향이 커서 상층부로 갈수록 소음이 더 커지게 된다. 측정결과에서 도로변에서의 소음은 고가도로의 영향이 비교적 적어 다른 지역에 비하여 다소 낮게 측정되었으나 고층으로 갈수록 소음도가 커지며 15층을 전후로 최고 소음도를 보이고 점차 낮아진다. 이러한 지역에서는 고가도로에 대한 직접적인 방음대책이 필요할 것으로 판단된다.

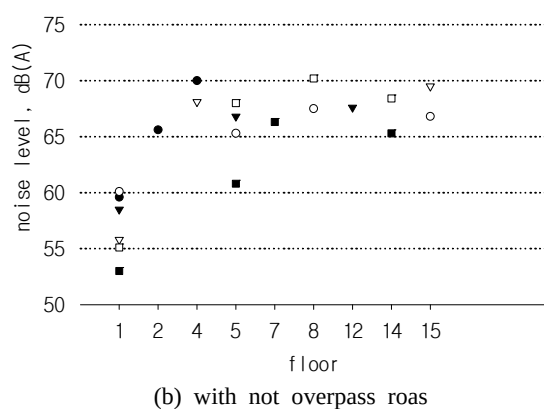
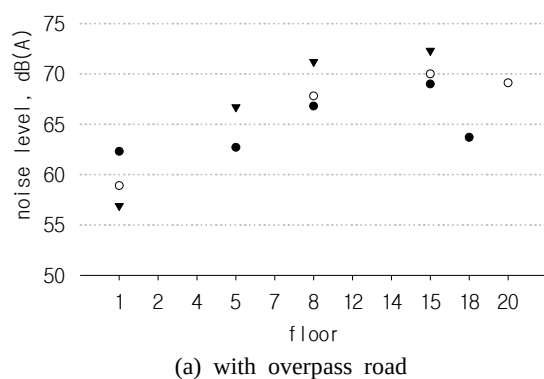


Fig. 10. Noise level for variation floor.

Fig. 10(b)는 주변에 일반 지상으로 또는 지하차도가 함께 있는 지역의 층별 소음도를 나타낸 것으로 역시 1층에서는 큰 폭으로 감소한 후 4층~8층 사이에서 최고 소음도를 보이고 점차 작아진다.

3.4 예측 소음도

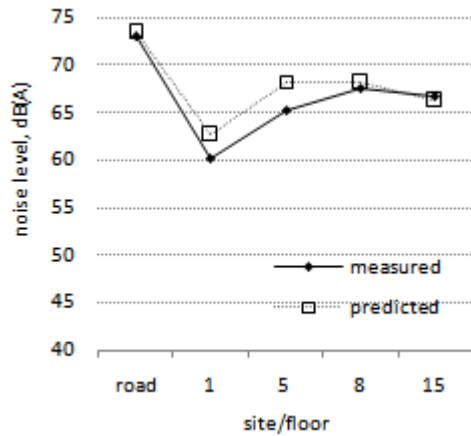
조사대상 지점 중 일반도로 1곳(C지역), 지하차도(G지역) 및 고가도로 1곳(J지역)을 대상으로 교통소음 예측식을 이용하여 도로변에서의 소음과 아파트층별 소음을 예측하고 방음대책 수립 후 소음도를 예측해 보았다. 예측식에 사용되는 인자 중 자동차 속도는 고가도로에서 80 km/hr, 그 외 지역에서는 60 km/h로 계산하였고, 지하차도의 경우 경사로 인한 정확한 표고차를 얻기 어려워 1 m로 가정하였다. 방음언덕의 경우 1층에서만 3 dB(A)의 보정을 해주었다.

Fig. 11에 (a), (b), (c)는 각각 C, G, J 지점에 대한 측정결과와 예측식에 의한 예측소음도가 유사한 경향을 보여준다.

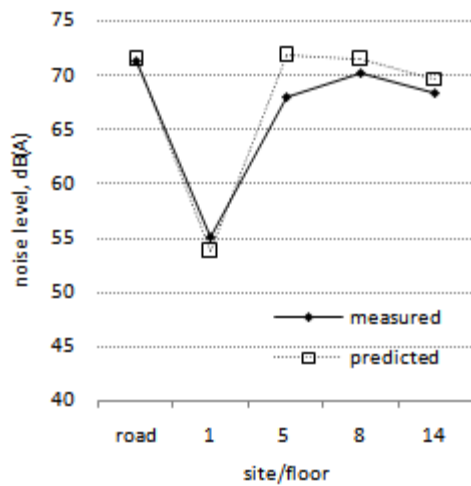
C지점은 지하차도가 위치하고 있으나 거리가 멀어 지하차도에 의한 영향은 거의 없을 것으로 예상된다. 방음벽등의 소음저감시설은 없고 약 3 m 높이의 언덕과 수림대가 약간의 소음을 차단해 주고 있다.

G지점은 지하차도에 의한 영향이 있을 것으로 예상되는 곳으로 지하차도가 가로 형태의 안전홈이 시공되어 있어 지하차도 진출입시 타이어와 노면에 의한 소음이 발생하고 있다.

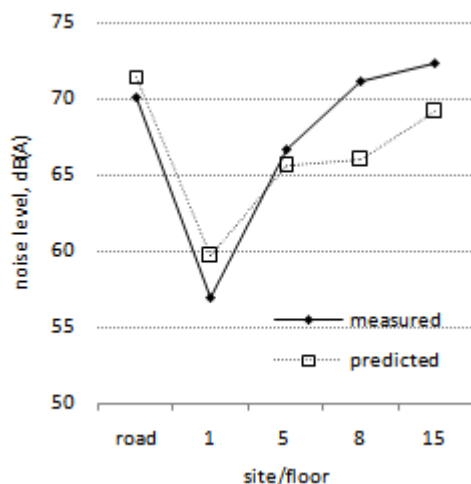
J지점은 아파트와 고가도로가 수평 형태로 배치되어 있어 소음영향을 더 많이 받고 있다. 고가도로에는 방음벽이 설치되어 있으나 다른 지역과 마찬가지로 고층에 대해서는 효과가 미미하다. 이러한 이유로 도로변에서의 소음보다 15층에서 소음도가 더 높게 측정되었다. 고가도로의 영향으로 고층에서는 예측소음도와 실측소음도간에 다소 차이가 생기는 것으로 보인다.



(a) C area



(b) G area



(c) J area

Fig. 11. Prediction of traffic noise level by traffic noise predicted formula.

3.5 소음저감 방안

① 방음 구조물 설치

방음벽, 방음터널, 방음독 등이 있으며 그중 방음벽이 방음시설물로 가장 많이 쓰이고 있다. 방음터널의 경우 효과는 가장 좋지만 고가의 설치비용과 내부환기 등의 문제가 있고 방음독은 자연경관을 그대로 유지할 수 있으나 토지가 많이 필요하고 저감효과가 낮다. 방음벽은 기본적으로 음의 회절효과를 이용한 것으로 최근에는 흡음형, 반사형, 공명형 등의 다양한 방음판과 금속, 시멘트, 플라스틱, 목재등 여러 재질을 이용하여 효율과 경관을 고려한 시공이 많아지고 있다. 그러나 방음벽도 7층 이상의 높이에서는 저감효과가 거의 없어 다른 대책과 함께 사용되어야 할 것이다.

② 저소음 도로포장재에 의한 도로 포장

타이어와 노면간 마찰에 의한 소음은 주요 소음 발생원이다. 건조한 상태에서의 콘크리트 포장은 아스팔트 포장보다 약 5 dB(A) 정도 소음이 높다¹⁰⁾. 다공성 아스팔트, 고무 아스팔트 포장재는 일반 아스팔트 포장재에 비해 3 dB(A)~6 dB(A)의 소음 저감 효과가 있는 것으로 연구되었다. 이 방법은 시공 초기에는 소음을 저감하는데 효과적이나 시공비가 고가이며 추가적인 유지관리비가 소요된다.

③ 이중창 설치 및 흡음재 시공

발생원, 전달 경로에서 소음을 저감하기 어려운 경우 실내로 유입되는 소음을 최대한 줄여야 한다. 이런 경우 효과적인 방법으로 이중창 설치와 흡음재를 시공하는 방법이 있다¹¹⁾. 이중창을 설치할 경우 약 25 dB(A) 정도 저감 효과가 있다. 또한 환기구, 발코니 천장의 흡음재 설치시 최대 25 dB(A)의 소음저감 효과를 얻을 수 있다는 연구 결과가 보고되었다.

④ 소음규제지역에서의 교통속도 규제

소음규제지역에서는 60 km/hr 이하로 규제되어 있으나 고가도로의 경우 신호등이나 과속방지턱등이 없어 이 속도를 준수하지 않는

경우가 빈번하다. 따라서 감시카메라 설치와 같은 방법을 도입하여 제한속도를 줄일 수 있도록 해야 할 것이다.

3.6 소음 저감량 예측

C지점은 언덕 상단에 방음벽을 설치할 경우, G지점은 지하차도에 아파트 측면으로 방음벽을 설치할 경우, J지역은 고가도로의 방음벽을 높이고 부지경계 부근에 방음벽을 설치할 경우로 각각 구분하여 소음저감량을 예측해 보았다. 또한 차량속도규제를 통하여 기존 속도에서 10 km/hr 가량 감속하였을 경우도 함께 고려하였다. 예측 결과를 Table 5와 Fig. 12에 나타냈었다.

Table 5. Noise decreasing prediction after applying of noise reducer

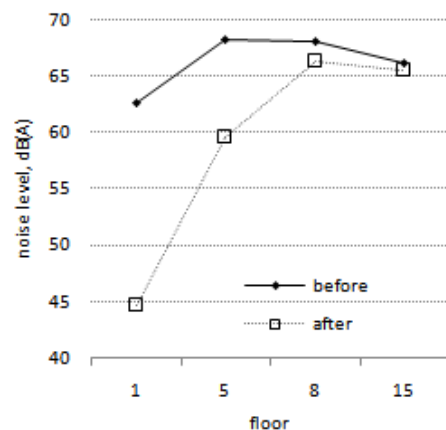
area	floor	predicting noise level, dB(A)	
		existing noise reducers	complimented noise reducers
C	1	62.7	44.6
	5	68.3	59.6
	8	68.1	66.3
	15	66.2	65.5
G	1	53.7	53.1
	5	71.8	67.9
	8	71.5	68.5
	14	69.7	69.0
J	1	60.3	46.5
	5	66.1	58.0
	8	66.3	65.1
	15	68.8	64.4

C지점 부지 경계선에 6 m 높이의 방음벽을 설치했을 경우 1층에서는 18 dB(A), 5층에서는 9 dB(A) 정도의 감음효과를 얻을 수 있다. 8층 이상에서 감음효과는 2 dB(A) 이하로 낮아지게 된다.

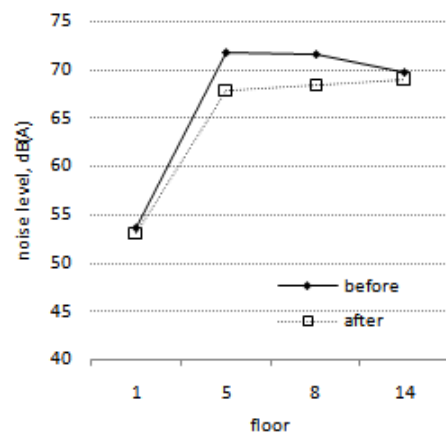
G지점은 기존에 부지경계에 방음벽이 설치되어 있는 곳으로 지하차도 일부만 지붕형 방음벽이 설치되어 있다. 나머지 지하차도에 5 m의 방음벽을 설치할 경우 소음감소량을 예측해 보았는데 약 3 dB(A) 정도로 낮았다. 그러나 이 값도 방음벽에 의한 반사음을 고려할 경우 더 낮아질 가능성이 있다. 이곳은 지하차

도 노면에 안전홈이 있다. 안전홈이 소음을 감소시킨다는 일부 연구결과가 있지만¹²⁾ 이곳은 다른 도로에 비해 타이어 소음이 크게 발생하므로 저소음포장재로 바꾸는 것을 우선적으로 고려해 보아야 할 것이다.

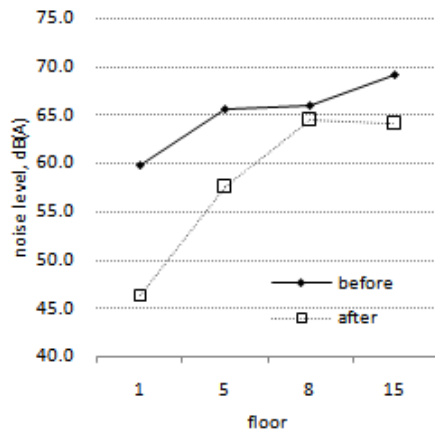
J지점은 고가도로와 주거지역이 평행하게 배치되어 있어 소음에 정면으로 노출되어 있어 전면 배치된 동에서 소음문제가 크다. 부지 경계에 4 m 높이의 방음벽을 설치하고 고가도로의 방음벽을 4 m 높이에서 7 m 로 높이면 1층에서는 13 dB(A), 5층에서는 8 dB(A) 정도의 소음감소 효과를 얻을 수 있다. 8층과 15층에서도 각각 1.6 dB(A), 5.2 dB(A)의 감소효과가 나타나 주간교통소음도를 만족할 수 있었다. 그러나 고가도로의 경우 기존 예측모델을 적용하기 어려운 부분이 많기 때문에 향후 추가적인 연구가 필요하겠다.



(a) C area with 6 m barrier at boundary



(b) G area with 5 m barrier at underpass



(c) J area with 7 m barrier at overpass and 4 m barrier at boundary

Fig. 12. Noise decreasing prediction after applying of noise reducer.

4. 결 론

수원시에서 발생한 소음민원지역을 중심으로 현장의 교통상황, 도로여건 등에 대해 조사하고 도로변에서의 소음과 주거지역에서 층별 소음을 측정하였다. 또한 소음예측식을 통하여 방음벽 설치시 소음감소 효과를 예측해 본 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 조사 대상 지점에서의 부지내 소음도는 교통소음한도를 만족하였으며, 5층 이상에서는 소음도가 일률적으로 증가하면서 일부지점에서 교통소음한도를 초과하였다.
2. 소음도와 교통량의 상관관계수(R)는 중·소형 차량의 경우 0.847 및 대형차량의 경우 0.813을 나타내었다.
3. 고가도로 지역 소음도는 층이 높을수록 소음도 증가폭이 커 일부지점에서는 도로변 소음도보다 높게 측정되었다.
4. 예측소음을 이용한 저감 방안 강구시 고가도로는 방음벽 등 방음구조물 설치에 의한 감음효과가 커 다양한 방음벽등의 설치가 요구되며, 지하철도는 배수성 포장과 같은 저소음포장시공 등을 실시하

는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

5. H 지역등 일부 지역의 대형차 혼입율이 20%에 이르고 있어 대형차가 도심을 통과하지 않고 우회도로를 이용하도록 유도하고 소음규제지역에 대해서는 급가속의 제한 등 행정적 제도장치를 통한 감음효과를 얻는 방법 등도 고려하여야 할 것이다.

참고문헌

1. 정일록 (2005). 소음진동학.
2. 경기도 (2008). 경기환경백서.
3. 환경부·대한주택공사·한국토지공사 (2008). 주택단지 및 택지 등 도시개발시 도로소음 저감방안에 관한 연구.
4. 한국도로공사 (2005). 고속도로 교통소음 저감대책 수립에 관한 용역.
5. 유호천, 이영아, 심기용, 이시욱 (2001). 울산시 주요 도로변 공동주택의 교통소음에 관한 연구. 대한건설학회지논문집 17(11).
6. 국립환경연구원 (1999). 도로교통소음(I)
7. 이내현, 선우영, 조일형 (2006). 아파트단지에서 도로교통소음 예측식 개발 및 검증. 대한환경공학회지 28(1).
8. 대한주택공사 (2005). 광주 효천2지구 국민임대주택단지조성사업 환경영향평가서.
9. 이한진, 김재수 (2004). 방음벽 설치에 따른 도로교통소음의 저감효과 및 문제점. 대한환경공학회지 26(10).
10. 충주대학교 (2004). 도로교통소음 개선에 관한 연구. 신광출판사.
11. 이평직, 전진용 (2006). 공동주택 입면 및 발코니 형상 변화를 통한 도로교통 소음 저감에 관한 연구. 대한건설학회논문집 22(8).
12. G. Descornet et al. (1993). Noise-Reduction Concrete Pavement. Fifth International Conference on Concrete Pavement Design and Rehabilitation.

여 백

음식물쓰레기 자원화시설 운영개선에 관한 연구

김현자 · 김태현 · 김종보 · 오천환 · 배용수 · 김태화 · 김구환 · 김종찬
생활환경팀

A Study on Management Improvement of Food Waste Treatment Facility

Hyeon-ja Kim, Tae-Hyun Kim, Jong-Bo Kim, Cheon-Hwan Oh, Yong-Su Bae,
Tae-Hwa Kim, Goo-Hwan Kim, and Jong-Chan Kim
Life Environment Team

Abstract : In this study, to improve the management of food waste treatment facility, it was investigated the emission characteristics of odorous compounds around treatment process and deodorization equipment of three food waste treatment facilities(the transformation, feed production and composting facility). Furthermore, the removal experiment of odorous compounds using various absorbent was conducted.

The odor concentrations of food waste storage hopper and separation process were higher than other processes and the major odorous compounds were methyl mercaptan, acetaldehyde, hydrogen sulfide and ammonia. The odor removal efficiencies of deodorization equipment such as activated carbon tower, wet scrubber and biofilter were mostly insufficient. Especially, the removal efficiency of wet scrubber is lower than the others, therefore the improvement of optimal operating condition is required. As a result of removal experiment of various absorbent, the removal efficiency was over 98% in case of 1% $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{HPO}_4$ for ammonia, KMnO_4 for acetaldehyde and KMnO_4 and 5% $\text{NaOH}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ for hydrogen sulfide and methyl mercaptan. To achieve the effective odor control of food waste treatment facility, it is necessary increasing the removal efficiency of scrubber by using optimal absorbent for target odorous compounds.

Key Words : Odor, Food waste treatment facility, deodorization equipment

요약 : 본 연구는 경기도 내 음식물쓰레기 자원화시설인 중간처리, 퇴비화, 사료화시설의 공정(투입, 선별, 건조, 폐수처리장)과 방지시설 전·후단의 악취배출특성을 조사하여 주요 악취원인물질 파악 및 방지시설 효율평가를 수행하였고, 흡수액에 따른 악취물질 제거능 실험을 통해 자원화시설의 적정운영을 위한 개선방안을 제시하였다. 개별 공정으로는 투입과 선별공정에서 악취배출량이 많았으며, 시설에 따라 높은 농도를 나타내는 물질이 상이하기는 하였으나 메틸머캅탄, 아세트알데하이드, 황화수소, 암모니아가 음식물쓰레기 자원화시설의 주된 악취원인물질로 조사되었다. 주요 악취물질에 대한 방지시설의 제거효율 평가결과, 대부분 방지시설의 악취 제거효율이 저조하였고, 흡착탑은 황화합물 및 VOCs류, 바이오필터는 알데하이드류의 제거 효율이 비교적 높은 반면, 세정탑은 3개 시설 모두 악취제거에 효과적이지 못한 것으로 나타났다. 제거능 실험결과 암모니아는 1% $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{HPO}_4$, 아세트알데하이드는 KMnO_4 , 메틸머캅탄과 황화수소는 KMnO_4 와 5% $\text{NaOH}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ 에서 각각 98% 이상의 제거효율을 나타냈다. 따라서, 음식물쓰레기 자원화시설의 효과적인 악취제거를 위해서는 제거목적 성분에 맞는 흡수액 사용을 통한 세정탑 효율 증가 등의 운영 개선이 필요할 것으로 판단되었다.

주제어 : 악취, 음식물쓰레기 자원화시설, 방지시설

1. 서론

최근 자원고갈과 대체에너지의 개발 및 점차적인 환경규제의 강화와 더불어 각종 폐기물의 자원화시설은 매년 증가하고 있으며, 우리나라는 음식물쓰레기 처리시설이 인구밀도가 높은 주거지역과 혼재하고 있는 경우가 많아 악취감각공해에 의한 피해가 매년 급격히 증가하는 추세에 있다¹⁾.

우리나라는 2005년 11월부터 음식물류폐기물 직매립 금지와 국민의 생활수준 향상 및 웰빙문화 확산으로 인한 과일·채소류의 소비증가 등으로 2006년 음식물류폐기물 발생량이 대폭 증가한 것으로 나타났다²⁾.

음식물류폐기물 관리정책의 기본방향으로 발생량을 줄이는데 정책의 최우선 순위를 두고 추진하는 감량화 노력에도 불구하고 불가피하게 발생하는 음식물류 폐기물을 유기성 자원으로 재활용을 적극 추진하고 있다. 음식물류폐기물 자원화는 사료용 양곡 및 원료의 수입 의존도가 95%에 이르는 우리나라 실정을 감안하여 유용한 자원으로 최대한 활용하여 자원재순환형 사회를 구축하는데 그 목적이 있다²⁾.

1998년 9월 ‘음식물류폐기물 자원화 기본계획’을 마련하여 2002년까지 음식물류폐기물의 총 배출량을 10% 이상 감소시키는 방안과 배출된 총량의 60% 이상을 자원화하기 위한 방안을 마련·추진하였다. 그리하여 2004년 음식물류 폐기물 종합대책 등 중장기대책을 수립·추진한 결과, 2006년 현재 음식물류 폐기물 발생량(13,372톤/일)의 94.2%를 음식물쓰레기 자원화시설을 통해 사료·퇴비 등으로 재활용하고 있다²⁾.

이러한 음식물쓰레기 자원화시설에서 발생하는 악취는 주변 생활환경뿐만 아니라 작업장 근무자들의 작업환경에도 악영향을 미치고 있으며, 관할구역이 점차 확대됨에 따라 환경기초시설이 주거지역과 근접하게 되어 넘비현상을 가중시키는 등 악취는 더욱 더 심각한 환경문제로 대두되고 있다^{3,4)}. 특히, 음식물쓰레기 자원화시설(퇴비화, 사료화 등)은 대략 부지경계

로부터 500m 지점까지 악취 영향을 미칠 수 있으며, 실제 악취를 완벽하게 차단하는 시설은 없고 처리과정 중에 많은 악취를 발생시켜 민원 발생을 야기하고 있는 것으로 나타났다⁵⁾.

음식물쓰레기 자원화시설의 경우 기타지역으로 분류되어 엄격한 기준적용을 받고 있으며, 이는 자원화의 재생산 측면에서 꼭 필요하긴 하나 민간시설과 근접한 거리에 있어 악취에 대한 문제를 해결하는 것이 시급한 문제로 대두되고 있다. 그러므로 이러한 문제를 해결하기 위해서는 음식물쓰레기 자원화시설 악취저감을 위한 연구가 매우 중요하다⁶⁾.

현재 운영되고 있는 음식물 재활용시설은 2007년 기준으로 255개소로 파악되고 있는데⁷⁾, 민간시설이든 공공시설이든 작업공정에서 발생하는 악취의 외부유출 제어가 제대로 이루어지지 않고, 악취제거를 위한 방지시설 또한 악취를 효과적으로 처리하지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구는 음식물쓰레기 처리시설의 각 공정과 방지시설 전·후에 대해 악취배출특성 및 효율을 평가하고 그 결과를 바탕으로 흡수액에 따른 세정탑의 제거효율을 알아보고자 기초실험을 수행함으로써 효율적인 악취제거를 위한 방지시설의 적정 운영 방안 마련 및 향후 음식물쓰레기 처리시설의 설계 및 운영에 유용한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 연구대상시설 악취 배출특성 조사

2.1.1 연구대상시설

본 연구의 대상 시설은 경기도 내 음식물처리 자원화시설로써 중간처리시설, 퇴비화시설, 사료화시설을 선정하였으며, 각 시설의 용량은 중간처리시설 30톤/일, 퇴비화시설과 사료화시설은 각각 50톤/일이다.

중간처리시설은 투입, 선별, 파쇄, 탈수의 전처리를 하고 있으며, 이 과정에서 발생하는 악취는 흡착탑을 거쳐 배출된다. 단, 탈수 시 발생

되는 폐수는 폐수처리장으로 이송되어 별도의 세정탑을 통해 배출되고, 폐수와 탈수 후 잔여물은 모두 민간위탁 처리하고 있다.

사료화시설은 투입, 선별, 파쇄, 건조 과정으로 이루어져 있으며, 이 과정에서 발생하는 악취와 폐수저장조의 악취를 모아 세정탑-바이오필터의 2단 방지사설을 통해 배출하고 있다.

퇴비화시설은 투입, 선별, 파쇄, 건조, 발효, 후숙의 과정을 거치는데 수분조절제와 통기개량제로 톱밥을 사용하고 있다. 전처리, 후숙, 발효, 폐수처리장에 세정탑-바이오필터의 2단으로 구성된 방지사설이 각각 별도로 설치되어 4개의 굴뚝으로 배출되고 있다.

중간처리시설의 흡착탑에 사용되는 분말활성탄의 교체주기는 6개월이며, 모든 대상시설 세정탑의 세정액은 물을 순환시켜 사용하고 일부를 교체하는 방식으로 운영하고 있다. 사료화시설과 퇴비화시설의 바이오필터는 담체로 다공성세라믹을 사용하고 있으며 1년을 주기로 교체하고 있다. 각 시설의 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

2.1.2 조사개요

2008년 4월부터 11월까지 3회에 걸쳐 대상사업장의 정상가동시 시설의 각 공정과 방지사설 전·후단에서 복합악취와 17개 지정악취물질에

대해 조사를 실시하여 주요 악취배출원을 파악하고 방지사설의 제거효율을 평가하였다. 1차 조사시에는 공정내부 및 모든 방지사설의 전·후단에서, 2·3차 조사시에는 방지사설의 전·후단을 대상으로 하였다. 다만, 퇴비화시설의 1차 조사 결과 전처리 공정 및 폐수처리장의 악취 발생량이 작아 2, 3차에는 후숙과 발효조에 설치되어 있는 방지사설 전·후단만을 연구대상으로 하였다.

2단 방지사설을 운영하고 있는 퇴비화, 사료화시설은 각 방지사설의 제거효율을 확인하기 위해 세정탑 전·후단 및 바이오필터 후단(최종배출)에서 시료를 채취하였다.

2.1.3 조사방법

(1) 시료채취

악취물질 중 복합악취, 황화합물은 고순도 질소로 3회 이상 세척한 Tedlar bag을 이용하여 간접흡인 방식으로 채취한 시료를 차광하여 악취분석실로 운반하고 분석하였다. 암모니아는 20 mL 붕산흡수액, 트리메틸아민은 20 mL 묽은 황산이 담긴 임핀저를 각각 2개씩 직렬로 연결하여, 10 L/min 유량으로 5분간 진공펌프를 이용하여 채취하였다. 알데하이드류는 오존스크리버를 연결한 DNPH 카트리지(LpDNPHS10L, Waters)를 이용하여 자외선을

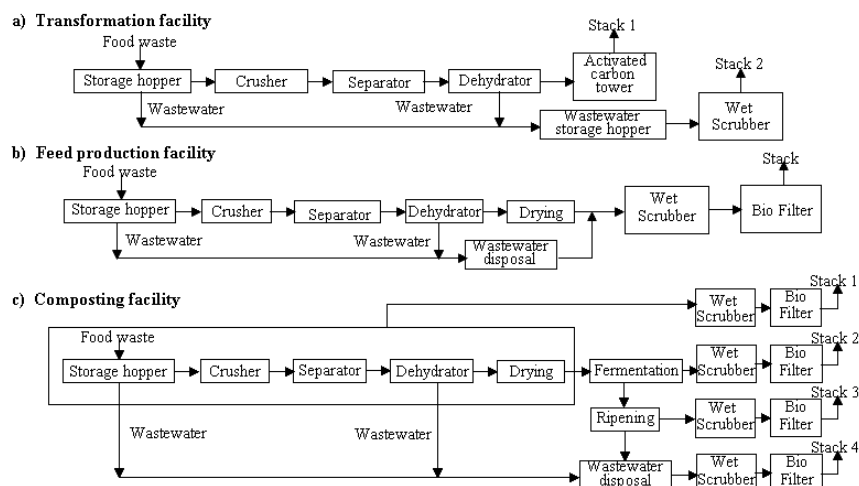


Fig. 1. Schematic diagram of food waste treatment process.

차단하고 2 L/min 유량으로 10분간 채취하였으며, 톨루엔 등 5가지 VOCs 악취성분들은 Tenax TA와 Carboxen B가 충전된 고체흡착관을 이용해 100 mL/min 유량으로 5분간 채취하였다.

(2) 분석

복합악취는 악취공정시험법에 따라 공기희석관능법으로 분석하였고, 암모니아는 용액흡수법을 이용하여 펜타시아노 니트로실철(III)산 나트륨용액과 차아염소산 나트륨 용액을 가하여 640 nm 흡광도에서 측정하였다. 황화합물은 Tedlar bag에 채취된 시료 200 mL를 전기냉각방식으로 -15°C에서 저온농축관에 농축한 후 250°C까지 가열하여 탈착시켜 GC/PFPD (Varian CP3800)로 분석하였으며, 스타이렌과 5개 VOCs는 GC/MS로 ppb 수준으로 분석하였다. 트리메틸아민은 시료흡수액 40 mL 중 4 mL를 바이알에 넣고 밀봉한 후, 50% KOH 수용액 5 mL를 주입하고, 75 μ m-Carboxen-PDMS fiber를 이용하여 헤드스페이스-모세관 칼럼 GC분석법에 의해 GC/NPD로 분석하였다. 알데하이드류는 DNPH cartridge에 채취한 시료를 분석 직전 5 mL 메스플라스크에 HPLC-grade acetonitrile로 용출시킨 후 5 μ L를 주입하여 LC/MS로 정성 및 정량분석하였다.

2.2 악취세정시설 세정액 성능 평가

세정탑의 단순 물세정에 관한 문제점을 확인하고, 이를 개선하기 위한 방안을 제시하고자 Fig. 2와 같이 장치들을 구성하여 세정액에 따른 악취물질 제거능 실험을 수행하였다. 실험은 암모니아, 아세트알데하이드, 황화수소 및 메틸

머캅탄에 대해 단순 물세정과 흡수액에 따른 제거능을 알아보았다.

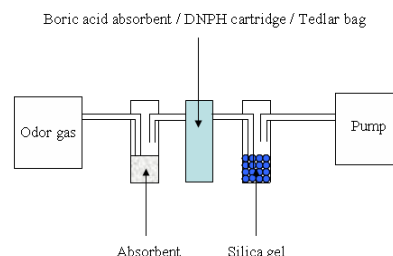


Fig. 2. Experimental apparatus.

암모니아는 산세정, 황화합물은 알칼리세정, 아세트알데하이드는 복합세정(중성)을 개별 실험하고 비교·분석하였다.

산세정을 위한 흡수액으로 H_2SO_4 , 알칼리세정을 위한 흡수액으로 NaOH, 복합세정(중성)을 위해서 $KMnO_4$ 를 사용하고 첨가제로 NaCl를 사용하였다. 흡수액 농도 및 pH는 참고문헌과 실제 방지시설 운영조건을 참조하여 결정하였다. 각 목적물질 실험시 복합세정의 과정은 동일하게 행하였는데, 이는 $KMnO_4$ 가 산화제로 실험대상 물질들을 모두 제거하는 것으로 알려져 있어⁴⁾ 복합세정에서 아세트알데하이드 및 암모니아와 황화합물 제거 효율을 확인하기 위함이었다.

또한, 다단으로 운영할 경우 산가스도 산흡수탑을 통과하고, 알칼리성가스도 알칼리흡수탑을 통과하게 되므로 각각의 경우에 대해서도 제거효율을 파악하였다. 일반적으로 사용되는 산화제는 NaOCl이나, 이는 자체의 시큼한 특유 냄새가 있어 사용시 처리시설 악취가 아닌 악품냄새가 추가적으로 발생할 수 있으므로 본 실험에서 사용하지 않았다. 세정방지시설의 운영 기준이 되는 세정액 pH 조건 확인을 위해

Table 1. Basic conditions of removal experiment

Condition	NH_3	CH_3CHO	H_2S, CH_3SH
Gas	10L	10L	5L
Gas flow	1L/min	1L/min	1L/min
Absorbent volume	20mL, 300mL	20mL, 300mL	20mL, 300mL
Applied Absorbent	Water, H_2SO_4 , $KMnO_4$, KH_2PO_4 , NaOH	Water, H_2SO_4 , $KMnO_4$, KH_2PO_4 , NaOH	Water, NaOH, $KMnO_4$, KH_2PO_4 , H_2SO_4

흡수액의 pH를 제거실험 전·후로 측정하여 기록하였다. 실제 대상시설 세정수량은 처리가스 10 L당 약 3 mL가 순환사용되고 있으나, 10 L당 20 mL가 실험가능한 최저용량이었으므로 흡수액량을 20 mL로 하였으며, 충분한 세정수량 확보를 위한 실험값으로 임편저 최대용량인 300 mL를 사용하였다. 각 실험 조건은 Table 1과 같다. 단, 실험의 제약상 임편저를 통한 기-액 완전 접촉의 조건으로, 이는 분사노즐을 통한 실제방지시설 기-액 접촉과는 많은 차이가 있으나 단순수세와 약액세정의 비교 및 흡수액에 따른 효율성을 확인하고자 한 것이므로 실제 기-액 접촉과의 상이성은 배제하였다. 확실한 시험결과를 얻기 위해 ppm 수준의 표준가스로 선 시험한 후, ppb 수준의 실제 방지시설 전단시료를 채취하여 확인 시험하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 공정별 악취 배출특성

음식물쓰레기 자원화시설의 각 공정별 악취 배출 특성을 파악하기 위해 대상시설 중 사료

화시설의 투입, 선별, 건조 공정과 폐수처리장 내부에서 각각의 악취물질을 측정하였다. 대상 시설 모두 도시지역의 음식물 자원화시설이었으므로 음식폐기물의 조성이 비슷하다고 가정하면 도시 음식물쓰레기 자원화시설 공정의 일반적인 배출특성으로 판단할 수 있을 것이라 사료된다.

각 공정의 악취 농도 조사결과, 아세트알데하이드와 암모니아, 메틸머캅탄, 황화수소 등의 악취물질이 많이 발생하는 것으로 나타났고 전처리 단위공정에 따른 결과를 살펴보면 투입과 선별에서 악취 물질이 상대적으로 많이 발생하였다(Fig. 3). 주로 발생하는 개별 악취물질의 농도를 살펴보면 암모니아와 황화수소는 폐수처리장에서 더 높은 경향을 보였고, 메틸머캅탄과 아세트알데하이드는 선별공정에서 높게 발생하는 것으로 나타났다(Fig. 4).

3.2 시설별 악취 배출특성 및 방지시설 제거효율 평가

악취란 사람의 후각으로 감지할 수 있는 농도가 개별악취물질에 따라 다르기 때문에, 악취에 기여하는 정도를 단순히 검출된 물질의

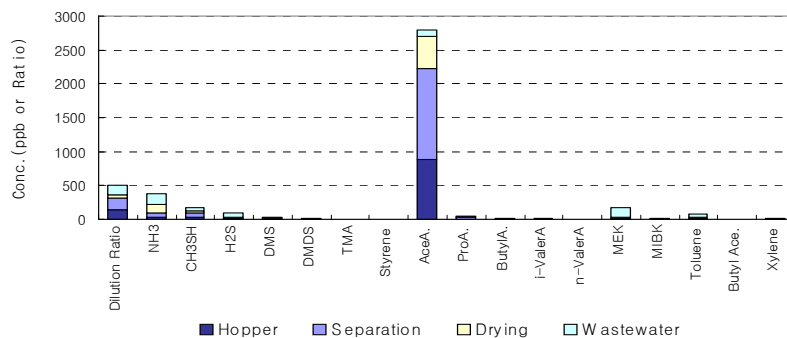


Fig. 3. Odor concentrations of food waste treatment process.

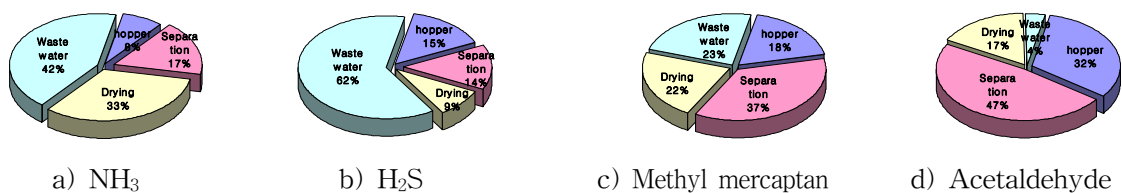


Fig. 4. Ratio of odorous compounds from food waste treatment process.

농도수치의 높고 낮은 것을 기준으로 하기 어려우므로 악취물질의 악취감지 한계농도를 활용하여^{5,9)} 악취유발물질의 농도를 연계시켜 표현한 악취농도지수를 악취농도와 함께 나타내었으며, 악취농도지수는 다음과 같이 표현된다.

악취농도지수 (Odor Quotient, OQ) =

$$\frac{\text{악취유발물질검출농도(ppb)}}{\text{악취감지한계농도(ppb)}}$$

3.2.1 중간처리시설

중간처리시설은 투입, 선별, 파쇄, 탈수 공정에서 나오는 악취를 처리하는 흡착탑과 폐수처리시설의 악취를 처리하는 세정탑이 별도로 이루어져 있으며, 악취 방지시설 전단에서의 악취물질의 농도와 농도지수를 통해 중간처리시설의 악취배출 특성을 살펴보았다(Fig.5).

흡착탑 전단의 악취희석배수는 472배였고, 아세트알데하이드와 메틸머캅탄이 많이 검출되었으며 세정탑 전단에서는 악취희석배수가 890배였고, 메틸머캅탄과 황화수소 등 황화물계

악취물질이 주로 검출되는 것으로 나타났다. 농도값과 농도지수를 함께 고려해 볼 때, 흡착탑 전단에서의 주된 악취원인물질은 메틸머캅탄과 아세트알데하이드, 세정전단의 경우는 메틸머캅탄과 황화수소로 나타났다.

방지시설의 제거효율을 살펴보면, 흡착탑을 통과한 후 악취희석배수는 13.2% 정도 줄어드는 것으로 나타났다. 황화합물은 76.6~89.8%, MEK, 톨루엔 등의 탄화수소계 악취물질은 30.8~82.9%의 처리효율을 나타내고 있는 반면, 암모니아와 아세트알데하이드 등 알데하이드류는 -12.9~-161.8%로 오히려 증가되는 것으로 나타났다. 주요악취물질로 판단된 메틸머캅탄은 76.6%로 양호한 효율을 나타내나, 아세트알데하이드는 -21.1%로 제거가 제대로 이루어지지 않는 것으로 조사되었다. 따라서, 활성탄 교체 주기 등 운전조건에 차이는 있겠지만, 흡착탑을 통해 알데하이드류 물질을 제거하기는 어려운 것으로 판단되며, 암모니아와 알데하이드류 등의 제거를 위한 방지시설의 보완이 필요할 것으로 사료된다(Fig. 6).

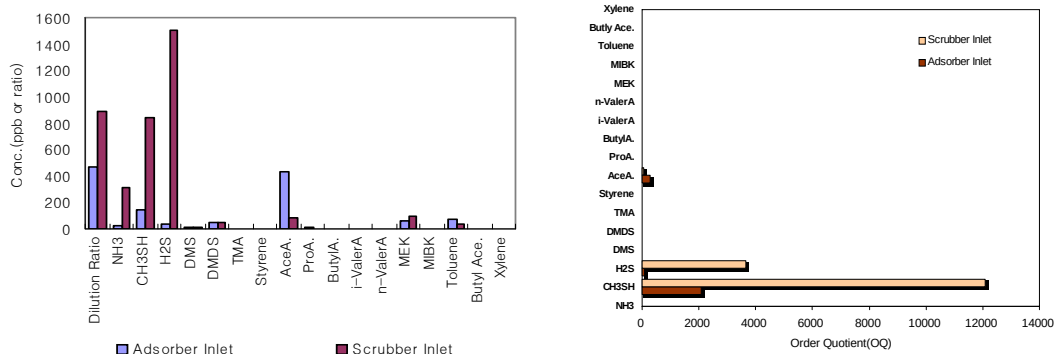


Fig. 5. Odor concentration and odor quotient of transformation facility.

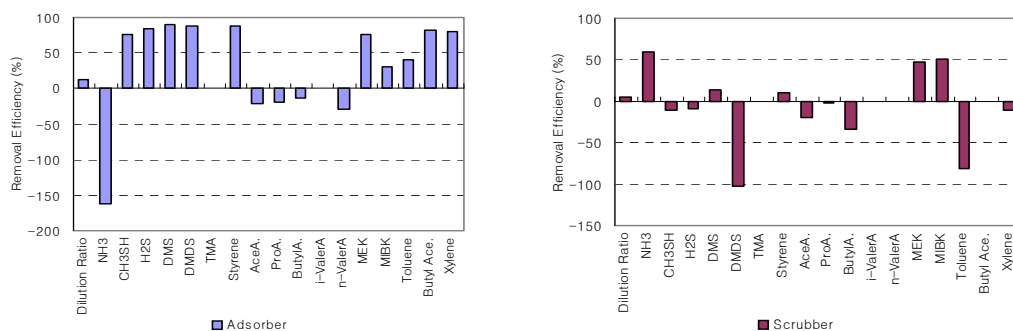


Fig. 6. Removal efficiency of deodorization equipment of transformation facility.

세정탑 통과 후 배출가스의 악취희석배수는 852배로 제거효율이 4.2%로 저조하였으며, 암모니아의 농도는 58.9% 저감되었으나, 세정탑 전단의 주요악취원인물질인 메틸머캅탄과 황화수소의 제거효율은 각각 -11.1%, -9.4%로써 오히려 증가되는 경향을 보였다. 세정탑은 암모니아를 제외하고는 황화합물, 알데하이드류 등의 제거효율이 낮거나 오히려 증가하여, 세정수 교환주기 확인 및 황화합물과 알데하이드류를 제거할 수 있는 흡수액 사용 등이 필요할 것으로 판단된다.

3.2.2 사료화시설

사료화시설은 폐수처리장 악취를 포함하여 개별 공정들의 악취 처리를 위해 세정탑-바이오필터 2단 방지시설을 운영하고 있으며, 사료화시설의 악취배출특성을 파악하고자 방지시설 전단에서의 악취 물질 농도와 악취농도지수를 분석하였다(Fig. 7). 아세트알데하이드가 2000 ppb 이상의 높은 농도값이 검출되었으며, 황화수소와 메틸머캅탄이 주된 악취물질임을 보여

준다. 악취농도지수는 검출농도에 비해 메틸머캅탄이 8925.8로 매우 높은 값을 나타냈으며, 황화수소와 아세트알데하이드 순으로 나타났다. 메틸머캅탄, 황화수소, 아세트알데하이드를 제거목적물질로 정하여 방지시설을 운영해야 할 것으로 판단된다.

세정탑-바이오필터의 2단 방지시설을 운영하는 사료화시설의 경우, 세정탑 전단과 세정탑-바이오필터 중간, 바이오필터 후단에서 각각 시료를 채취하여 개별 방지시설 및 전체 효율을 조사하였다. 세정탑은 복합악취와 암모니아 등을 30% 가량 제거하는 것으로 나타났으나, 주요 악취원인물질인 메틸머캅탄, 황화수소 및 아세트알데하이드의 제거효율은 각각 -31.0%, -4.3%, -5.8%로서 오히려 악화되는 것으로 나타나, 현재 운영조건으로는 황화합물과 아세트알데하이드 제거에 한계가 있음을 보여준다. 한편, 바이오필터의 경우 알데하이드류 제거효율은 77.0~86.2%로 비교적 높게 나타났고, 복합악취와 암모니아 및 황화합물류의 제거효율은 50% 이하였으며, 황화합물류 중 황

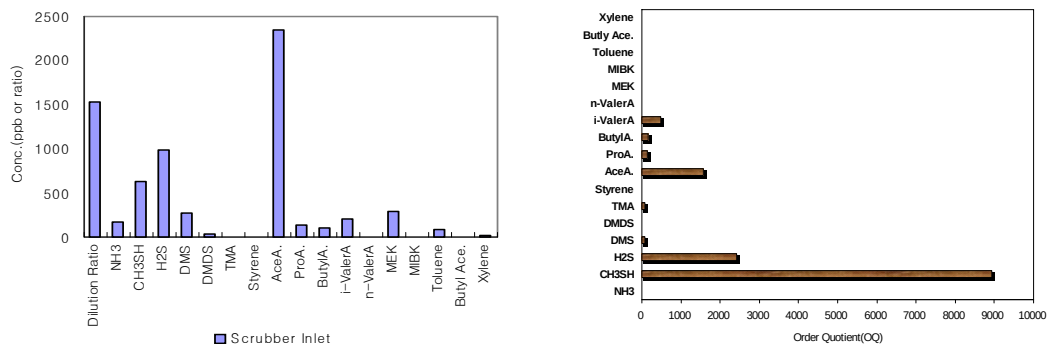


Fig. 7. Odor concentration and odor quotient of feed production facility.

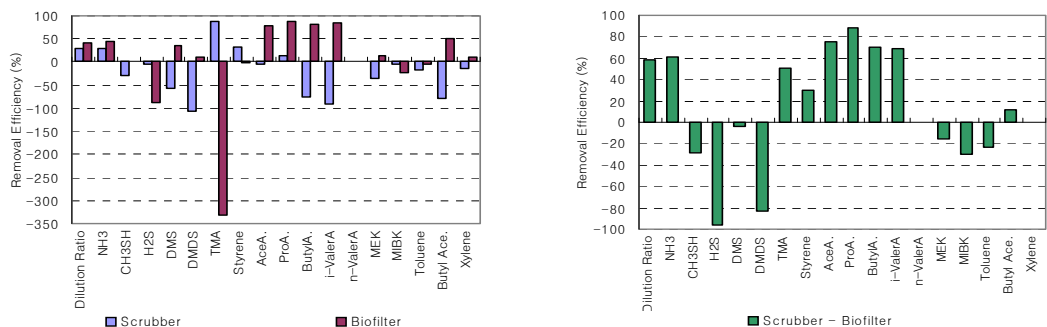


Fig. 8. Removal efficiency of deodorization equipment of feed production facility.

화수소는 88.3%가 방지시설 통과 후 오히려 증가하였다. 따라서, 바이오필터는 암모니아와 알데하이드류의 제거에 효과적이지만, 황화수소 등 황화합물류 제거에는 적합하지 않은 것으로 판단된다. 세정탑과 바이오필터를 통과하는 악취 물질의 전체적인 제거 효율은 복합악취 58.1%, 암모니아 61%, 알데하이드류는 68.4~88.3%로 나타났지만, 황화수소 등 황화합물류의 제거효율은 -4.0~-96.4%로 오히려 악화되는 경향을 보였다(Fig. 8).

3.2.3 퇴비화시설

퇴비화시설은 투입, 선별, 파쇄, 건조의 전처리동과 발효조, 후숙조 및 폐수처리장에 대해 세정탑-바이오필터의 2단 방지시설을 개별로 운영하고 있다. 4개의 방지시설 전단에서 악취 측정결과(Fig. 9), 전처리동이나 폐수처리장보다는 발효조와 후숙조에서 고농도로 악취물질이 검출되었다. 전처리동에서는 아세트알데하이드가 232.6 ppb로서 높게 검출되었고, 폐수처리장에서는 암모니아가 692.4 ppb로 검출되

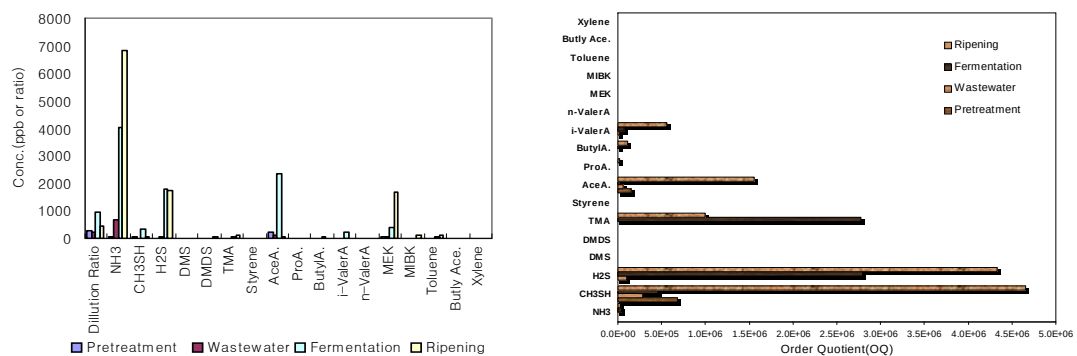


Fig. 9. Odor concentration and odor quotient of composting facility.

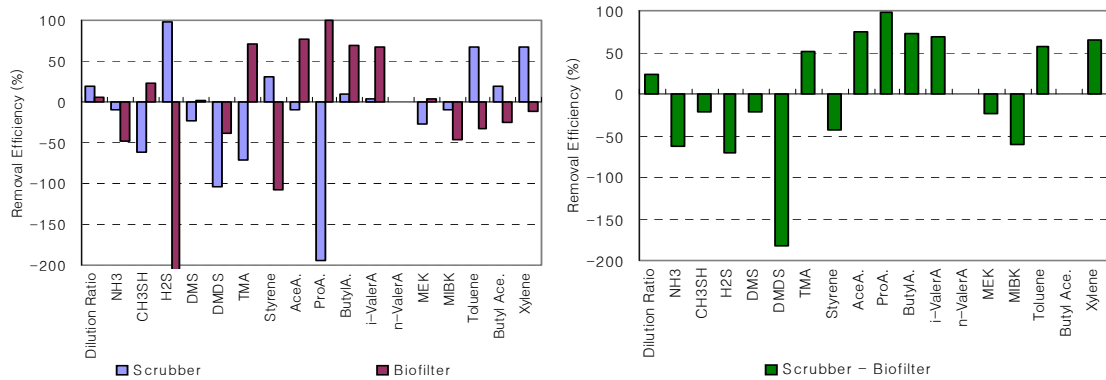


Fig. 10. Removal efficiency of deodorization equipment of composting facility - fermentation process

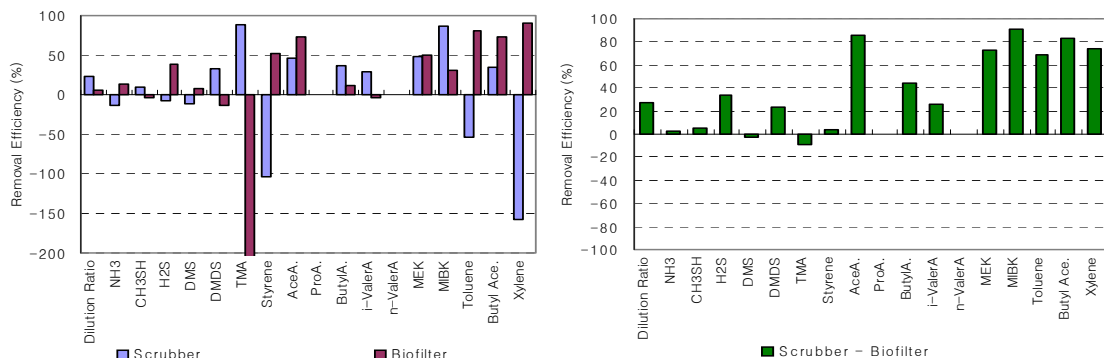


Fig. 11. Removal efficiency of deodorization equipment of composting facility - ripening process

었다. 발효조에서는 암모니아가 가장 높아 4000 ppb 이상 고농도로 검출되었으며, 아세트알데하이드 및 황화수소도 1000 ppb 이상의 고농도로 검출되었다. 한편, 후숙조에서는 암모니아가 6810.1 ppb로 가장 높게 검출되었고, 황화수소와 MEK도 고농도로 발생하는 것으로 나타났다. 농도지수로 살펴보면, 전처리동, 폐수처리장, 후숙조, 발효조 모두 메틸머캅탄과 황화수소, 아세트알데하이드가 주된 악취물질로 나타났으며 암모니아는 높은 농도값에 비해 농도지수가 낮아 제거목적성분 결정시 고려해야 할 것으로 판단된다.

퇴비화시설은 4개의 처리공정에 각각 세정탑과 바이오필터가 직렬로 설치되어 있는데, 전처리동이나 폐수처리장은 악취발생량이 적고 운영에 큰 문제가 없었으므로 효율평가 대상에서 제외하였으며, 고농도의 악취물질이 검출된 발효조와 후숙조의 방지시설을 대상으로 제거효율을 조사하였다.

발효조의 경우, 암모니아와 아세트알데하이드, 황화수소 등의 농도가 높았는데, 세정탑과 바이오필터를 통과하면서 전체 제거효율은 알데하이드류가 68.1~98.0%로 비교적 높은 반면 암모니아는 63.3%, 황화수소 등 황화합물은 방지시설 통과 후 오히려 21.3~182.9%가 증가하는 것으로 나타났다. 대부분의 물질이 50% 미만의 제거효율을 보이거나 오히려 방지시설 통과 후 증가하는 것은 세정탑에서 일어나는 생·화학적 과정에 의해 농도가 증가되기⁶⁾ 때문인 것으로 판단된다(Fig. 10).

후숙조에서는 암모니아와 황화수소의 농도가 높았으며, 방지시설 통과 후 제거효율은 각

각 3.1%, 33.2%였다. 황화메틸과 TMA를 제외하고 오히려 증가하는 악취물질은 없었으나, 아세트알데하이드와 VOC류를 제외하고는 50% 이하의 낮은 제거효율을 나타냈다. 발효조와 후숙조 모두 바이오필터보다는 세정탑의 성능저하가 전체 처리효율 저하의 주된 원인으로 조사되어 메틸머캅탄, 황화수소, 아세트알데하이드 및 암모니아의 제거 가능한 흡수액 사용으로 세정탑의 효율을 높여야 할 것으로 사료된다(Fig. 11).

3.3 악취세정시설 세정액 성능 평가

3.3.1 Ammonia

Table 2를 보면, 암모니아는 흡수액량이 300 mL인 경우 흡수액 종류에 관계없이 94% 이상의 높은 제거효율을 나타냈다. 이는, 암모니아가 물에 대한 용해도가 높은 수용성 물질로 액량이 충분하고, 기-액 접촉이 충분히 이루어질 경우 약액을 사용하지 않고 단순 수세만으로도 높은 제거 효과를 기대할 수 있음을 보여준다. 20 mL 실험 결과, 물 71.6%, 산세정 92.9~98.8%, KMnO_4 중성세정의 경우 87.9%의 제거효율을 나타내었다. 실제 방지시설 운영에 있어서는 본 실험보다 기-액 접촉면이 훨씬 작으므로 낮은 제거효율을 보이겠지만, 그럴수록 단순 수세보다는 약품사용의 경우가 효과적일 것으로 판단된다. 1% H_2SO_4 사용시, 완충제인 K_2HPO_4 를 사용하여 pH를 6.2로 조절한 것과 거의 비슷한 결과값을 얻었으므로 pH에 맞춘 운영조건을 고려하여 흡수액을 사용함이 효과적일 것으로 판단된다.

Table 2. Removal ratio of NH_3

Absorbent	Volume		300 mL			20 mL		
	Conc. (ppm)	pH		Removal ratio(%)	Conc. (ppm)	pH		Removal ratio(%)
		before	after			before	after	
Original Odor	41.5	-	-	-	34.1	-	-	-
Water	1.4	6.8	9.2	96.6	9.7	6.9	9.7	71.6
1% H_2SO_4	1.0	0.5	0.5	97.6	0.4	0.5	0.5	98.8
1% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$	1.1	6.2	6.3	97.3	0.4	6.2	6.4	98.8
0.003% KMnO_4	2.1	7.2	8.9	94.9	4.1	7.2	9.8	87.9
0.003% $\text{KMnO}_4 + \text{NaCl}(1\text{g})$	2.0	7.4	8.8	95.2	4.1	7.4	9.8	87.9
1% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{NaCl}(1\text{g})$	2.2	6.2	9.3	94.7	2.4	6.2	9.9	92.9
5% $\text{NaOH} + \text{KH}_2\text{PO}_4$	25.3	7.5	8.2	39.0	21.1	7.5	7.9	38.1

또한, 흡수 전·후의 pH 변화를 살펴보면, 산성흡수액은 흡수 후 pH 변화가 거의 없는 것으로 나타났으나, 물이나 중성 흡수액의 경우 pH가 8.8~9.9로 나타났다. 물만 사용하고 있는 대상시설 세정탑의 경우 세정수를 2~3일에 한 번 교체하며 일부량을 빼고 채워주는 방식으로 운영되고 있는데, 이는 pH 7 이상의 세정수가 순환 사용될 경우, 암모니아 기체-액체 평형상태 분율에 따라 세정수에서 암모니아가 기체로 재방출이 일어나게 되고, 처리가스는 계속 유입되어 오히려 세정탑 후단의 암모니아 농도가 증가하는 원인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

3.3.2 Acetaldehyde

아세트알데하이드는 흡수액으로 300 mL, 20 mL의 물만을 사용했을 경우 제거효율이 각각 83.9%, 40.7%로 액량이 많은 경우 제거효율도 높아지는 것으로 나타났다. 그러나, KMnO_4 , $\text{KMnO}_4+\text{NaCl}$ 에서는 300 mL 95.1~99.4%, 20 mL일 때 93.0~99.2%의 제거효율로 흡수액량과는 무관하게 모두 높은 제거효율을 나타내고 있어 KMnO_4 와 아세트알데하이드의 산화반응이 효과적으로 이루어지는 것으로 판단된다. 이 때 첨가제로 사용된 NaCl은 1g보다는 2g일 때 제거효율이 높게 나타났으므로(Table 3) 많은 검증실험을 통해 적정 KMnO_4 의 농도 및 NaCl 첨가량을 확인하여 투입량을 결정한다면 아세트알데하이드 제거에 효과적인 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다. 1% $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{HPO}_4$ 과 5% $\text{NaOH}+\text{KH}_2\text{PO}_4$ 의 제거효율은 흡수액량과 무관하게 40% 전·후로 나타나 효과적인 제거를 기대하기는 어려울 것으로 판단되었으며, 흡수

전·후 pH 변화는 모든 실험조건에서 큰 차이를 보이지 않았다.

3.3.3 Hydrogen sulfide, Methyl mercaptan

Table 4에 나타난 바와 같이, 혐기화로 발생되는 황화수소는 물에 높은 용해도를 나타내는 수용성 성질을 갖고 있음에도 불구하고 300 mL 35.4%, 20 mL 16.7%의 낮은 제거효율을 나타냈다. 물 흡수액량이 많은 경우 2배 이상의 제거효율을 보이거나 효과적인 제거효율을 나타내지는 않으므로 단순 물 세정방식으로는 황화수소 제거가 용이하지 않다고 사료되며, 메틸머캅탄은 물 흡수액 사용 시 황화수소보다는 높은 56.8%와 44.4% 제거효율을 나타냈지만 크게 효율적이지는 못한 것으로 판단된다. 황화수소와 메틸머캅탄 모두 5% NaOH와 KMnO_4 에서 98% 이상의 높은 제거효율을 나타냈으며, NaCl 첨가제를 사용한 경우 오히려 제거효율이 감소하였다. KMnO_4 에 NaCl을 첨가했을 경우, 황화수소는 63.8~78.5%, 메틸머캅탄은 32.0~49.7%로 단독사용 시보다 제거효율이 낮아져 두 물질 모두 NaCl 첨가제에 의한 반응이 효율적이지는 않음을 나타냈다. NaOH+ KMnO_4 경우 황화수소의 제거효율은 낮은 반면, 메틸머캅탄은 84% 이상의 양호한 제거효율을 보였다. 따라서, NaOH와 KMnO_4 만을 단독사용하는 것보다 효율적이지 않은 것으로 판단되므로 황화수소와 메틸머캅탄의 제거효율을 높이기 위해서는 NaOH나 KMnO_4 의 단독사용이 효과적이라 사료된다.

이와 같은 검증실험 결과, 방지시설의 효율 개선을 위해선 가능한 충분한 기-액접촉과 세정수의 pH 적정유지 및 제거목적 물질에 맞는

Table 3. Removal ratio of CH_3CHO

Absorbent	Volume	300 mL			20 mL			Removal ratio(%)
		Conc. (ppm)	pH before	pH after	Conc. (ppm)	pH before	pH after	
Original Odor		3.29	-	-	2.58	-	-	-
Water		0.53	7.1	7.7	1.53	7.3	8.0	40.7
0.003% KMnO_4		0.16	7.2	7.3	0.18	7.2	7.5	93.0
0.003% $\text{KMnO}_4+\text{NaCl}(1\text{g})$		0.03	7.3	7.3	0.03	7.2	7.4	98.8
0.003% $\text{KMnO}_4+\text{NaCl}(2\text{g})$		0.02	7.3	7.4	0.02	7.3	7.5	99.2
1% $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{K}_2\text{HPO}_4$		1.88	6.2	6.2	1.52	6.2	6.3	41.1
5% $\text{NaOH}+\text{KH}_2\text{PO}_4$		1.92	7.5	7.5	1.58	7.5	7.6	38.8

Table 4. Removal ratio of H₂S and CH₃SH

H ₂ S								
Absorbent	Volume	300 mL			20 mL			
	Conc. (ppm)	pH		Removal ratio(%)	Conc. (ppm)	pH		Removal ratio(%)
		before	after			before	after	
Original Odor	10.00	-	-	-	10.00	-	-	-
Water	6.46	7.3	7.0	35.4	8.33	7.2	7.0	16.7
5% NaOH	0.07	13.1	12.9	99.3	0.10	13.1	12.5	99.0
5% NaOH+KH ₂ PO ₄	0.06	7.3	7.3	99.4	0.10	7.4	7.3	99.0
0.003% KMnO ₄	0.12	7.2	7.1	98.8	0.17	7.2	6.9	98.3
0.003% KMnO ₄ +NaCl(1g)	2.76	7.4	7.3	72.4	3.62	7.4	7.1	63.8
0.003% KMnO ₄ +NaCl(2g)	2.15	7.4	7.4	78.5	3.24	7.4	7.2	67.6
5% NaOH+KMnO ₄ +KH ₂ PO ₄	3.12	7.3	7.2	68.3	4.06	7.2	7.0	59.4
1% H ₂ SO ₄ +K ₂ HPO ₄	6.87	6.2	6.2	31.3	8.51	6.2	6.0	14.9
CH ₃ SH								
Absorbent	Volume	300 mL			20 mL			
	Conc. (ppm)	pH		Removal ratio(%)	Conc. (ppm)	pH		Removal ratio(%)
		before	after			before	after	
Original Odor	10.000	-	-	-	10.000	-	-	-
Water	4.325	7.2	6.9	56.8	5.561	7.2	7.3	44.4
5% NaOH	0.022	13.1	12.8	99.8	0.052	13.1	12.7	99.5
5% NaOH+KH ₂ PO ₄	0.031	7.4	7.2	99.7	0.065	7.4	7.3	99.4
0.003% KMnO ₄	0.106	7.2	7.0	98.9	0.115	7.2	7.1	98.8
0.003% KMnO ₄ +NaCl(1g)	5.307	7.4	7.1	46.9	6.802	7.4	7.4	32.0
0.003% KMnO ₄ +NaCl(2g)	5.028	7.4	7.2	49.7	6.465	7.4	7.3	35.4
5% NaOH KMnO ₄ +KH ₂ PO ₄	1.394	7.2	7.0	86.1	1.536	7.2	7.2	84.6
1% H ₂ SO ₄ +K ₂ HPO ₄	6.683	6.2	6.2	33.2	7.137	6.2	6.3	28.4

흡수액 사용이 중요하며, 현재 본 연구의 대상 시설들이 운영하고 있는 세정시설의 단순 수세 방식만으로는 배출되는 악취물질들의 적정처리에 어려움이 있음이 확인되었다.

3.4 악취원인 및 개선방안

3.4.1 공정

환경부지정 우수사례 시설들과 비교해 볼 때, 대상시설 대부분 투입구와 창문 등이 개방형 구조이고, 이로 인해 후드의 흡인유량과 유속이 미흡한 것이 악취 외부유출의 근본 원인이었다. 따라서, 완전밀폐, 개별 처리공정의 덮개설치, 투입구 음압을 통한 외부공기유입 및 후드시설 용량증설 등의 공정내부 개선으로 악취 외부배출의 원천적인 차단이 필요할 것으로 사료된다.

3.4.2 방지시설

대상시설에 대한 분석결과를 통해 알 수 있듯이 전반적으로 방지시설 효율성이 낮아 초기

설계와 운영이 적절치 않음을 알 수 있다.

중간처리시설의 경우, 흡착탑과 세정탑을 별개로 운영하고 있는데, 전처리공정이 단순함에도 공정을 분리하여 2개의 방지시설을 운영하는 것은 경제성과 악취제거능력을 볼 때 비효율적인 것으로 판단된다. 퇴비화시설은 공정별로 방지시설을 별도 설치하였는데, 이는 오히려 악취배출원이 많아지고 압력손실만 초래하여 악취발생을 가중시키는 원인이 될 수 있으므로 재고되어야 할 것으로 사료된다.

또한, 대상시설 모두 세정탑의 효율성이 거의 없는 것으로 나타났다. 본 음식물쓰레기 자원화시설의 주된 악취물질은 메틸머캅탄, 황화수소, 아세트알데하이드, 암모니아 등으로 산성, 염기성, 중성의 물질이 혼합되어 있기 때문에, 세정탑을 단단으로 설치하고 세정수로 물만 사용하는 것으로는 복합적인 성질을 갖는 악취물질을 제어하기가 매우 어려울 것으로 판단된다.

사료화시설과 퇴비화시설에 2단으로 구성되어 있는 바이오필터의 경우 일반적으로 거의

모든 악취에 대해, 저농도 고용량의 복합취기 제거에 적합한 것으로 알려져 있으나¹⁰⁾ 실제 만족할 만한 결과를 나타내지는 못하고 있다. 1차 방지시설인 세정탑이 충분한 역할을 해 줄 때, 후단 방지시설로서 바이오필터는 효율적일 수 있으나, 본 연구 대상시설들의 세정탑은 악취제거가 제대로 이루어지고 있지 않아 고농도 악취가스가 바이오필터로 유입되어 처리능력 이상의 과부하로 바이오필터 역시 효율성이 떨어진다고 판단된다.

따라서, 세정탑의 악취제거효율을 개선하기 위해선 황화수소, 메틸머캅탄과 아세트알데하이드의 제거에 효과적인 KMnO_4 등의 사용, 상향식기류를 하향식기류로 전환, 노즐분무단의 다단 설치 및 분사각이 큰 노즐($\angle 180^\circ$)로 교체함으로써 기-액 접촉면적과 체류시간 증가 및 방지시설 전·후의 일정한 송풍량 유지 등의 개선이 필요하다고 사료된다. 또한, 세정수의 적정 pH 유지로 방지시설 내 암모니아 등의 재방출을 막고 과포화에 의한 악취물질들의 용해한계가 일어나지 않도록 세정주기 단축, 적합한 세정액을 적용한 단단 및 다단의 세정탑 연계운영이 악취배출저감에 효과적일 것으로 사료된다.

4. 결 론

음식물쓰레기 자원화시설에 대해 악취배출특성 및 효율을 평가하고 흡수액에 따른 기초실험을 수행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 음식물쓰레기 자원화시설의 악취농도값과 농도지수를 통한 주요 악취물질은 중간처리시설($\text{CH}_3\text{SH} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{H}_2\text{S}$), 사료화시설($\text{CH}_3\text{SH} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{CHO}$), 퇴비화시설($\text{CH}_3\text{SH} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{NH}_3$)로 확인되었다.
2. 주요 악취인물질에 대한 방지시설의 제거효율은, 중간처리시설의 흡착탑이 메틸머캅탄 76.6%, 황화수소 83.6%, 사료화시설과 퇴비화의 바이오필터에서 아세트알데하이드가 각각 77.0%, 76.1%로 양호한 효율을 나타냈으나, 세정시설 모두 세정탑의 효율이 저조한 것으로 나

타나 세정탑의 성능저하가 전체 효율저하의 원인으로 판단되었다.

3. 흡수액의 제거능 실험결과, 암모니아는 1% $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$, 아세트알데하이드는 KMnO_4 , 황화합물은 5% $\text{NaOH} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ 와 KMnO_4 에서 각각 98% 이상의 제거효율을 나타냈다.
4. 운영개선을 위해 공정내부 완전밀폐, 투입구 음압유지, 후드용량증설, 방지시설내 체류시간 증가 및 세정탑 제거효율 증대를 위한 KMnO_4 흡수액 사용 등이 고려되어야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 송복주, 정재은, 정승열, 지기원 (2004). 음식물쓰레기 처리설비의 악취성분에 관한 연구. *한국폐기물학회지* 21.
2. 환경부 (2007). 환경백서 2007. pp. 676, 706~707
3. 김시영 (2006). 유기성폐기물 자원화시설로부터 발생하는 악취물질 발생특성. 석사학위논문. pp. 3.
4. 전북보건환경연구원 (2007). 환경기초시설 악취저감 방안 연구. *보건환경연구원보*, pp. 3.
5. 홍길환, 차재두, 고영환, 이정훈, 임은주, 김경섭 (2006). 음식물 쓰레기 퇴비화시설의 악취배출 성상 조사. *한국냄새환경학회지* 5, 151~155.
6. 김선화, 장미옥, 정영립, 김 협, 김만구 (2007). 음식물 퇴비화 시설에서 발생하는 냄새유발물질 분석과 기여도 평가. *한국냄새환경학회지* 6, 194~201.
7. 문남구, 김석만, 이병화 (2008). 음식물 처리시설에서 발생하는 악취의 원인 확인 및 이를 저감 하기 위한 약액세정(스크러버) 활용 방안. *한국냄새환경학회논문집*, pp 286~290.
8. 송복주, 정재은, 김봉기, 김익성, 정경원, 지기원, 빈재훈, 이상훈 (2002). 음식물쓰레기처리설비로부터 발생하는 악취저감 방안 연구(I). *부산시보건환경연구원보* 12, 170~191.
9. Frijters (1978). A critical analysis of odour unit number and its use. *Chem. Senses*. 3, 227~233.
10. 환경부 (2001). 악취물질 발생원 관리방안 개선을 위한 조사연구.

산 침적 및 가수분해법을 이용한 갈대 및 왕겨의 가수분해 및 에탄올 발효

문희천 · 송일석 · 최시림 · 김동기 · 박익범 · 허종원
환경연구기획팀

Hydrolysis and ethanol fermentation of reed and rice hull using acid impregnation and hydrolysis

Hee-Cheon Moon, Il-Seok Song, Si-Lim Choi, Dong-Gi Kim,
Ik-Beom Park and Jong-Won Heo
Environmental Research and Planning Team

Abstract : Bioethanol is currently produced from sugars and food crops that are limited and competes with human food. But lignocelluloses can be expected to be major feedstocks for ethanol production. We investigated the feasibility of bioethanol production from non-food plant, reed and agricultural residue, rice hull by way of concentrated acid impregnation and hydrolysis. Reed and rice hull are submitted to various acid/biomass ratios, impregnation and hydrolysis times. Experiment results showed that significant amounts of fermentable sugars including glucose (250~270 mg/g biomass) and xylose (120~150 mg/g biomass) from both biomasses can be obtained by 2:1 of acid/biomass ratio, 5-hr impregnation and 2-hr hydrolysis time. Specific growth rate of *S. cerevisiae* and ethanol yield (0.44~0.47 g ethanol/g glucose) of reed and rice hull hydrolysates are lower than those of standard glucose medium due to fermentation inhibitors, HMF and furfural. Through this study, it was confirmed that reed and rice hull can be noble substrates for bioethanol production.

Key Words : reed, rice hull, acid impregnation, hydrolysis, inhibitor, ethanol fermentation

요약 : 사탕수수 및 곡물위주의 바이오에너지 실용화는 일부 국가에 제한적이며 식량난을 가속화시키고 있다. 이에 새로운 바이오연료로서 지상에서 가장 풍부한 섬유소계 바이오매스에 많은 관심이 집중되고 있다. 본 연구에서는 농 황산 침적 및 가수분해 방법을 이용해 비식용 작물인 갈대 및 농산 잔재물인 왕겨로부터 바이오에탄올 생산 가능성을 연구하였다. 갈대 및 왕겨의 최적 당 전환율을 위해 다양한 산/바이오매스 비, 침적 및 가수분해 실험이 실시되었다. 실험 결과, 2:1의 산/바이오매스 비, 5 시간의 침적 및 2 시간의 가수분해 조건에서 대표적 당당인 글루코스 (250~270 mg/g 바이오매스) 및 자일로즈 (120~150 mg/g 바이오매스)의 높은 생성율을 얻었다. 갈대 및 왕겨 가수분해물 배지를 이용한 에탄올 발효에서 배지 중의 HMF 및 furfural에 의한 발효 저해에 의해 다소 낮은 *S. cerevisiae*의 특성 성장률 및 에탄올 yield (0.44~0.47 g ethanol/g glucose)를 나타내었다. 본 실험을 통해, 갈대 및 왕겨는 바이오에탄올 생산을 위한 우수한 바이오매스로 확인되었다.

주제어 : 갈대, 왕겨, 산 침적, 가수분해, 저해제, 에탄올 발효

1 서 론

급속한 생물전환기술 (biorefinery) 개발은

대체 에너지원으로서 각종 바이오매스로부터 바이오연료 생산을 현실화하고 있다. 그중 에

탄올은 재생 가능한 에너지이며 오늘날의 급격한 에너지 수요에 대한 주요 대안이 될 수 있다. 하지만 곡물을 이용한 바이오연료 생산 실용화는 곡물가격을 상승시켜 세계 곡물시장의 불안을 초래하고 식량난을 가속화시키는 위험 요소가 되고 있다. 또한 곡물위주의 바이오연료 생산은 곡물 재배 또는 처리과정에서 소요되는 에너지가 생산된 바이오에탄올 자체의 에너지보다 더 많은 에너지가 소모된다는 지적이 있다¹⁾. 이에 최근 세계 각국에서는 곡물을 대체할 수 있는 다양한 바이오매스 탐색의 일환으로 도시 고형폐기물 (MSW) 과 같은 유기성 폐자원 또는 농산물 잔류물, 목질 잔재물 및 비식용 작물과 같은 섬유소계 바이오매스로부터 당 생산 및 바이오에탄올 생산 기술개발에 많은 투자와 연구를 수행하고 있으며 이러한 연구는 환경부하 감소뿐만 아니라 자원 재순환의 측면에서 많은 관심이 집중되고 있다.

섬유소계 바이오매스의 주요 가수분해 방법은 크게 희석산, 농황산 및 효소 가수분해법으로 구분된다. 고가의 효소, 높은 에너지 소모 및 투자비가 소요되는 효소 가수분해법 및 희석산에 비해 농황산 가수분해법은 높은 당 생성율, 낮은 에너지 요구성 및 저 농도의 저해제 생성 등과 같은 장점으로 새로운 주목을 받고 있다²⁾.

섬유소계 바이오매스의 구조는 리그닌, 헤미셀룰로즈, 셀룰로즈가 입체 유기적으로 결합된 단단한 결정구조로 이루어져 있다. 이중 탄수화물 polymer인 헤미셀룰로즈 및 셀룰로즈가 당 생성 원료이며, 이들 물질은 각종 물리/화학적 전처리 및 가수분해 과정에서 헤미셀룰로즈는 5, 6탄당인 펜토스와 헥소스로 분해되고, 셀룰로즈는 글루코스로 분해되어 에탄올 발효의 기질로 이용된다. 하지만 섬유소계 바이오매스의 전처리 및 가수분해 과정에서 생성된 당의 2차 분해는 불가피한데, 셀룰로즈의 분해로 생성된 글루코스는 5-hydroxymethylfurfural (HMF), formic acid와 levulinic acid로 분해되고 헤미셀룰로즈는 acetic acid, 펜토스는 furfural, formic acid 및 levulinic acid로 분

해되어 발효 미생물의 당 대사에 저해제로서 작용할 뿐만 아니라 당 생성 yield를 떨어뜨리는 결과를 초래하게 된다³⁾. 그러므로 섬유소계 바이오매스의 농황산 침적 및 가수분해 과정에서 높은 당 가수분해율과 낮은 저해제 생성 조건은 중요한 변수로 작용한다.

이에 본 연구에서는 농 황산법을 이용한 갈대, 왕겨의 최적 가수분해를 위해 다양한 산/바이오매스 비, 산 침적 및 가수분해 조건 변화에 따른 당 생성률 및 각 실험 조건에서 저해제의 생성 거동을 분석하였다. 또한, 갈대 및 왕겨 가수 분해물 배지와 영양배지를 이용한 에탄올 발효를 실시하여 *S. cerevisiae*의 특성 성장률에 대한 저해제의 영향 및 에탄올 yield를 비교하였다.

2 재료 및 방법

2.1 갈대 및 왕겨의 조성

본 실험에 사용된 갈대 및 왕겨는 안산/시화호 생태습지공원 및 인근 정미소에서 각각 채취하였다. 수집된 바이오매스를 70℃의 dry oven에서 24 시간 건조 및 파쇄 후 거름체 (2×2 mm)로 거른 후의 성상을 Table 1에 나타내었다. 갈대는 6.4%의 수분함량과 93.6%의 건조중량을 나타내었고 건조 무게 당 cellulose 39.3%, hemicellulose 16.8%, lignin 9.3% 및 ash 함량 8.2%를 나타내었다. 왕겨는 3.5%의 수분함량 및 96.5%의 건조중량, 건조무게 당 35.6%, 12.0%, 15.4%, 15.9%의 cellulose, hemicellulose, lignin 및 ash 함량을 각각 나타내었다.

2.2 산 침적 및 가수분해

갈대 및 왕겨로부터 높은 당 생성율과 낮은 저해제 생성 조건을 탐색하기 위해 다양한 산/바이오매스 비, 산 침적 및 가수분해 시간을 변화시켜 실험을 실시하였다.

산/바이오매스 첨가비 결정 실험을 위해 마

Table 1. Composition of reed and rice hull used in this study

Items	Reed	Rice hull
Moisture content (%)	6.4	3.5
Dry mass (%)	93.6	96.5
Cellulose (%) ¹	39.3	35.6
Hemicellulose (%) ¹	16.8	12.0
Lignin (%) ¹	9.3	15.4
Ash (%) ¹	8.2	15.9

¹ means weight percentage based on dry mass. Neutral detergent fiber (NDF), acid detergent fiber (ADF) and lignin were determined by the method of Goering and Soest. Hemicellulose and cellulose contents were calculated by subtracting ADF from NDF and lignin from ADF, respectively.

개 있는 50 mL 바이알에 2 g의 갈대 및 왕겨를 넣고 72% 농황산을 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 및 5:1의 다양한 산/갈대 및 왕겨 중량 비로 첨가하여 혼합하였다. 실온에서 24 시간 산 침적을 실시한 다음 각각의 시료에 증류수를 첨가하여 7% (w/v)의 고형물 함량이 되게 하였다. 각 시료를 95°C water bath에서 3 시간의 산 가수분해를 실시한 후 환원당 생성율로 최적 산 첨가비를 결정하였다.

최적 산 침적 및 가수분해 시간 결정 실험에서는 2:1의 산/바이오매스 최적 산 첨가비로 황산을 첨가하여 상기 실험과 동일한 조건에서 다양한 산 침적 시간 (1, 3, 5, 15, 24 시간) 및 가수분해 시간 (0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 시간) 변화에 따른 갈대, 왕겨로부터 생성된 대표적인 단당인 Glucose 및 Xylose의 yield를 비교하였다. 또한 각각의 실험 조건에서 생성된 저해제 즉 HMF 및 Furfural의 생성 거동을 관찰하였다.

2.3 배지 조성 및 에탄올 발효

상기 실험을 통해 2:1의 산/바이오매스 비, 5 시간의 산 침적 및 2 시간의 가수분해 조건이 최적의 당 전환율과 낮은 저해제 생성율을 나타내었다. 이 조건에서 생성된 갈대 및 왕겨 산 가수분해액으로부터 sludge를 Watman 5B 여지로 여과한 다음 여액에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 첨가하여 pH 5.0으로 조절한 후 동일 여지로 여과하였다. 이 여액에 영양물질로서 Yeast extract

및 Peptone을 각 5 g/L 씩을 첨가하여 에탄올 발효배지로 사용하였다. 또한 Glucose 20 g/L 및 갈대/왕겨 가수분해물 배지에 첨가된 영양 물질들을 동일 양 첨가하여 pH 5.0으로 조절하여 비교배지로 사용하였다.

본 실험에 사용된 균주는 한국생명공학연구원 생물자원센터 (Korean Collection for Type Cultures, Daejeon, Korea)에서 구입한 KCTC 7107를 사용하였으며, 냉동 건조된 균주를 1% 효모 추출물, 2% 펩톤 및 2% dextrose를 함유한 YPD (yeast extract pepton dextrose) agar slant에 계대 배양하였다. 1 백금이의 균을 30 mL의 YPD broth medium에 식균하여 18 hr, 30°C에서 정치 배양하여 균의 활성을 높인 후 각각의 에탄올 발효 실험을 위한 식종균 (seed culture)으로 사용하였다.

에탄올 발효 실험은 300 mL Erlenmeyer 플라스크를 사용하여 121°C에서 15 분간 멸균한 배지 100 mL에 1 mL의 식종균 (약 10^{7-8} CFU/mL)을 식종하여 초기 pH 5.0, 30°C에서 120 rpm으로 진탕 배양하였다.

2.4 분석 방법

갈대 및 왕겨의 조성분석은 Goering 과 Soest⁴⁾의 중성계면활성제법 (Neutral detergent fiber-NDF), 산성계면활성제법 (Acid detergent fiber-ADF) 및 산성 리그닌(Acid detergent lignin-ADL)법으로부터 cellulose, hemicellulose, lignin 함량을 각각 계산하여 구

하였다. 즉 Cellulose는 ADF (cellulose+lignin)에서 ADL (lignin)을 뺀 수치로 Hemicellulose는 NDF (Cellulose+Hemicellulose+lignin)에서 ADF를 뺀 값으로부터 구하였다. Glucose 및 Xylose 함량은 75% acetonitrile buffer 용액을 사용하여 증발분광검출기 (PL-ELS 2100, England)를 장착한 HPLC (Agilent 1100 series, Hewlett-packed, USA)로 정량하였다. 가수 분해물 중의 환원당 (Reducing sugar) 농도는 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS)법⁵⁾으로 측정하였다. HMF 및 Furfural 분석은 HPLC (Ultimate 3000 Dionex, USA)를 사용하여 Acclaim OA 칼럼 (4.6mm × 250mm), 10 µL 시료 주입 및 오븐 온도 30℃ 조건에서 Ultimate 3000 PDA 검출기를 사용하였다. 이동상은 Acetonitrile과 14.2 g/L Na₂SO₄ 혼합비를 5:95로 한 용액을 0.7 mL/min의 흐름율로 하였다. 발효액 중 에탄올 농도는 OPTIMA-624 칼럼 (50 m × 0.25 mm × 1.4 µm), 1.0 µL 시료 주입량, 시료 주입부 온도 200℃, 검출부 온도 220℃ 조건에서 GC-FID (Agilent technologies 6890N, Hewlett-packed, USA)로 분석하였다. 균의 개체수는 희석 평판법으로 발효액 1 mL를 단계 희석하여 적절한 희석 단계에서 2개의 YPD agar plate에 도말 한 다음 30℃에서 48 시간 배양한 후 나타난 개체수의 평균값으로 하였다.

3 결과 및 고찰

3.1 산/바이오매스 첨가비

산 침적 및 가수분해에 의한 섬유소계 바이오매스의 당 전환에서 핵심 요소는 최소한의 산 소모로 최대한의 당 생성율을 얻는 것이다. Fig. 1은 다양한 산/갈대 및 왕겨 중량비 즉 0.5:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 및 5:1로 혼합 후 24 시간의 침적 및 3 시간의 가수분해 후 각각의 환원당 농도를 나타내고 있다. 두 바이오매스 모두에서 2:1의 산/바이오매스 비까지 급격한 환

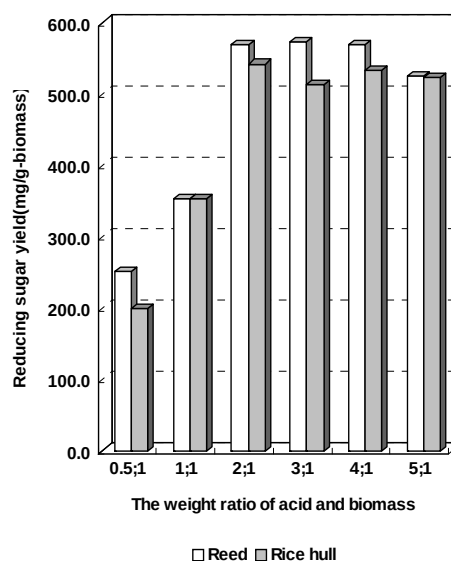


Fig. 1. Variation of reducing sugar yield by the weight ratio of acid : biomass.

원당 증가율을 나타내었고 이때 갈대 및 왕겨로부터 각각 570 과 540 mg/g의 높은 환원당 농도를 나타내었다. 2:1 이상의 중량비에서는 더 이상의 당 생성율은 관찰되지 않았고 오히려 약간 감소하는 경향을 보였다. 이것은 산 침적 및 가수분해 과정에서 과도한 산 농도에 의해 생성된 당의 분해에 의한 것으로 판단된다.

3.2 산 침적 시간변화에 따른 당 생성율

상기 실험 결과를 근거로 2:1의 산/바이오매스 비를 최적의 산 첨가량으로 선정하고 최적의 산 침적 시간 조건 설정을 위해 다양한 침적 시간(1, 3, 5, 15, 24 시간) 변화에 따른 당 생성율 실험을 실시하였다. 두 바이오매스로부터 생성된 대표적인 단당 (monomer sugar)인 Glucose와 Xylose의 산 침적 시간변화에 따른 각각의 생성율을 Fig. 2에 나타내었다. 갈대 및 왕겨 모두에서 5 시간의 침적시간까지 glucose의 생성율은 급격히 증가하여 약 270 mg/g을 나타내었고 그 이상의 침적시간에서는 약간 감소 또는 일정한 농도를 유지하였다. 이러한 사

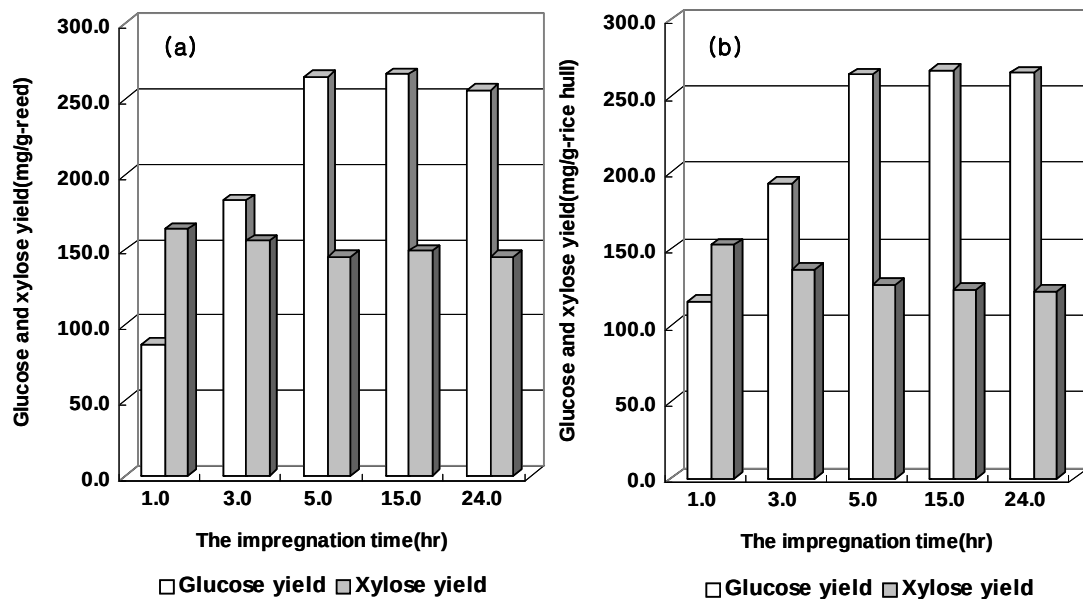


Fig. 2. Effect of impregnation time on glucose and xylose yield from reed and rice hull.
(a) and (b) indicate glucose and xylose yield of reed and rice hull, respectively.

실은 산 침적시간의 경과에 따라 Cellulose의 분해가 급격히 촉진되어 Glucose의 유출량이 증가한 것으로 판단된다. 또한 Xylose의 경우 침적시간의 경과에 따라 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이것은 산 침적 반응시간 증가에 따라 Cellulose에 비해 쉽게 분해되는 Hemicellulose 유래 단당인 Xylose의 2차 분해가 일어난 것으로 판단된다. 본 실험 결과로부터 두 단당의 생성율을 고려하여 최적 산 침적 시간으로 5 시간을 선정하였다.

3.3 산 가수분해 시간변화에 따른 당 생성율

2:1의 산/바이오매스 비와 5 시간의 산 침적 후 다양한 가수분해 시간 경과 (0.25, 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 시간)에 따른 Glucose 및 Xylose 생성율 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 두 바이오매스 모두에서 유사한 경향을 나타내었는데, 2 시간까지 Glucose 생성율은 급격히 증가하였고, Xylose의 경우 1~2 시간의 가수분해 시간까지 그 생성량이 서서히 증가하여 그 이후에

는 더 이상의 증가는 관찰되지 않았다.

3.4 산 침적 및 가수분해에 의한 저해제 거동

섬유소계 바이오매스의 농 황산 침적 및 가수분해 과정에서 생성된 단당의 2차 분해에 의해 발효 미생물의 저해제인 HMF와 Furfural의 생성은 불가피하다. 또한 이들 저해제는 농 황산 가수분해 과정에서 온도, 산도 (acidity), 반응시간 및 생성된 당의 형태에 따라 다양한 생성율을 나타낸다.

Table 2는 갈대 및 왕겨의 다양한 산/바이오매스 비, 산 침적 및 가수분해 시간 변화에 따른 HMF 및 Furfural의 농도 변화를 나타내고 있다. 산/바이오매스 비 증가에 따라 두 바이오매스 모두 급격한 Furfural의 농도 증가를 보였는데 이것은 산도의 증가에 따라 Cellulose에 비해 쉽게 분해되는 Hemicellulose로부터 생성된 5 탄당의 분해에 의한 것이다.

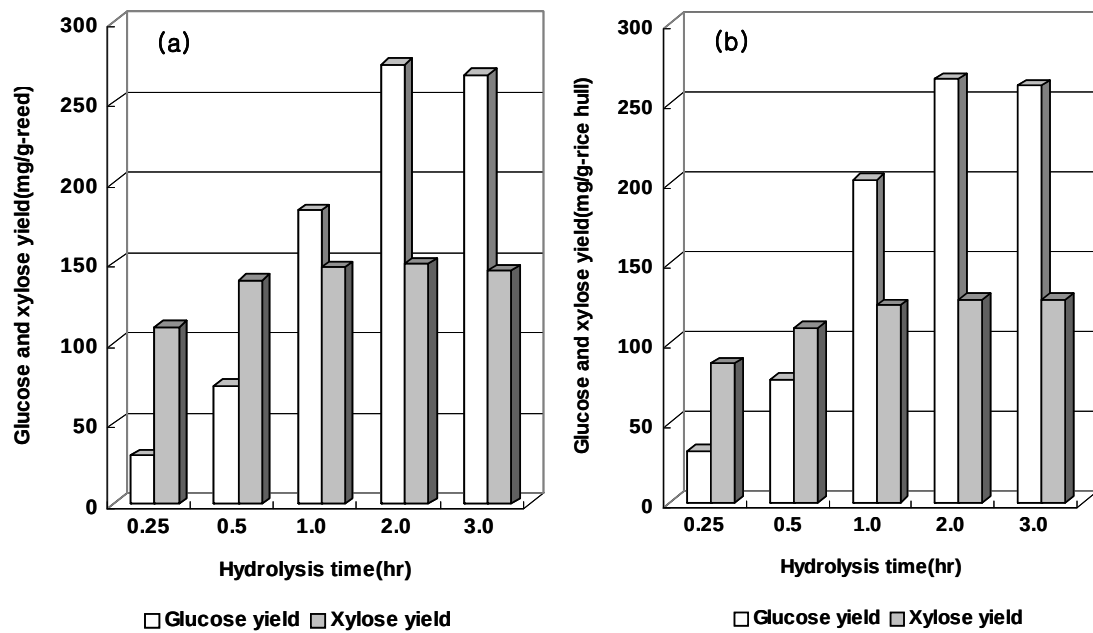


Fig. 3. Effect of hydrolysis time on glucose and xylose yield from reed and rice hull.
(a) and (b) indicate glucose and xylose yield of reed and rice hull, respectively.

Table 2. The inhibitor concentrations in different acid/biomass ratio, impregnation and hydrolysis conditions of reed and rice hull

Item		Reed		Rice hull	
		HMF (mg/L)	Furfural (mg/L)	HMF (mg/L)	Furfural (mg/L)
The weight ratio of acid and biomass	0.5:1	66	37	14	36
	1:1	99	106	24	84
	2:1	84	209	58	214
	3:1	71	254	63	251
	4:1	74	272	58	220
	5:1	57	258	50	264
Impregnation time (hr)	1.0	84	236	33	230
	3.0	92	220	45	191
	5.0	118	214	59	243
	15.0	115	217	59	195
	24.0	89	209	58	212
Hydrolysis time (hr)	0.25	27	15	3	11
	0.5	55	38	8	30
	1.0	89	93	35	74
	2.0	125	184	55	161
	3.0	118	214	59	243

일정 산/바이오매스 비 (2:1)에서 침적시간 증

가에 따라 약간의 HMF 농도 증가를 나타내었는데 이것은 침적시간 증가에 따른 Cellulose의 급격한 분해 과정에서 생성된 Glucose의 2차 분해에 의한 것으로 해석된다. 반면, Furfural 농도는 미미한 수준에서 감소현상을 보였다. 이것은 Furfural의 3차 분해에 의해 감소한 것으로 추정된다.

동일 산/바이오매스 중량비 및 산 침적시간에서 가수분해 시간 증가에 따라 두 저해제 모두 급격한 증가를 나타내었는데 이것은 섬유소계 바이오매스의 산 전처리 과정에서 고온에서의 반응시간 증가는 대표적인 단당인 Glucose 및 Xylose의 급격한 2차 분해가 일어남을 보여주고 있다.

3.5 에탄올 발효에 대한 저해제의 영향

HMF는 Furfural에 비해 *S. cerevisiae*의 Pyruvate dehydrogenase와 aldehyde dehydrogenase 효소에 대한 저해작용은 낮은 것으로 알려져 있다⁶⁾. Furfural은 에탄올 발효과정에서 *S. cerevisiae*에 의해 유해성이 낮은 Furfural alcohol과 Furoic acid로 대사되지만⁷⁾ 탄소 이화작용 (Carbon catabolism)에 관여하는 몇 가지 주요 효소 즉, Hexokinase, aldolase, Phosphofructokinase, Triosephosphate dehydrogenase 및 Alcohol dehydrogenase의 활성 저해를 유발⁸⁾ 및 *S. cerevisiae*의 특성 성장률을 저하시키는 것으로 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 본 실험에서 갈대 및 왕겨 가수분해 배지와 비교배지를 이용하여 *S. cerevisiae*의 특성 성장률 (Specific growth rate)에 대한 저해제의 영향을 비교 평가하였다. Table 3에서와 같이 세

배지 모두 탄소원으로서 약 20 g/L의 Glucose를 함유하고 있으며 갈대 배지는 약간 높은 HMF (0.20 g/L) 및 Furfural (0.29 g/L)을 왕겨는 낮은 농도의 HMF (0.02 g/L) 및 Furfural (0.26 g/L)을 함유하고 있다.

Fig. 4에서와 같이 HMF 및 Furfural의 농도가 가장 높은 갈대 배지에서 0.134 h⁻¹의 가장 낮은 특성 성장율을 나타내었고 다음으로 왕겨 배지 (0.158 h⁻¹), 저해제를 함유하지 않은 비교배지에서 0.180 h⁻¹의 가장 높은 특성 성장률을 보였다.

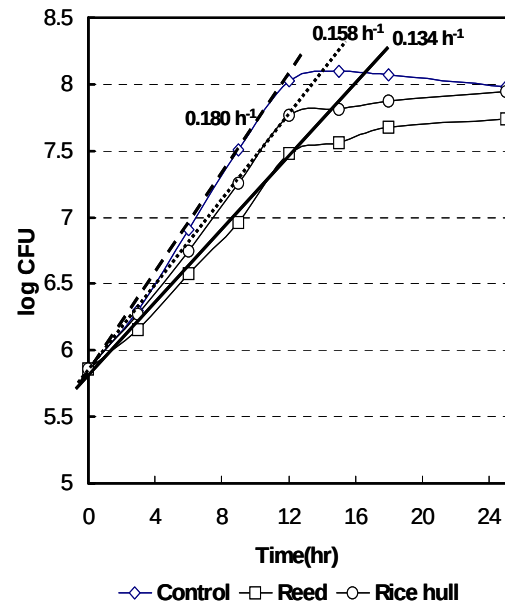


Fig. 4. Specific growth rate of *S. cerevisiae* on reed, rice hull and comparison media. Symbols of —, ···, and -- indicate specific growth rate on reed, rice hull, and comparison media, respectively.

Table 3. Composition of media for ethanol fermentation

Media	Glucose (g/L)	HMF (g/L)	Furfural (g/L)
Control	20.2	0.0	0.0
Reed ¹	206.	0.20	0.29
Rice hull ²	19.7	0.09	0.26

¹ and ² mean hydrolysate of reed and rice hull, respectively, prepared at a condition of 5-hr impregnation and 2-hr hydrolysis with a weight ratio of acid:biomass (2:1). Those are neutralized by Ca(OH)₂ to pH 5.0.

3.6 에탄올 yield

HMF 및 Furfural은 에탄올 발효 과정에서 *S. cerevisiae*의 ATP에 대한 cell 증식 저해¹²⁾ 및 에탄올 생성율을 저하시키는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 다양한 농도의 HMF 및 Furfural 농도를 함유한 세 배지를 이용한 에탄올 발효로부터 Glucose 소모율, 에탄올 yield 및 cell 증식을 Table 4에 나타내었다. 세 배지 모두에서 Glucose 소모율은 100%였고, 에탄올 yield 및 cell 증식은 배지에 함유된 저해제 농도 순으로 나타났다. 즉 두 저해제 농도가 가장 높은 갈대는 가장 낮은 0.44 g/g-glucose 및 6E+07, 왕겨는 0.47 g/g-glucose 및 9E+07 및 비교 배지는 가장 높은 0.49 g/g-glucose 및 1E+08의 수치를 각각 나타내었다.

Table 4. Ethanol yield and cell growth of reed rice hull media

Media	Glucose consumption (%)	Ethanol yield (g/g-glucose) ¹	CFU (cells/mL)
Contr ol	100	0.49	1E+08
Reed	100	0.44	6E+07
Rice hull	100	0.47	9E+07

¹ means ethanol yield based on consumed glucose content in each medium. All data were released from ethanol fermentation for 25 hr using media containing about 20 g/L of glucose concentration

4. 결 론

비식용 작물인 갈대 및 농산 잔재물인 왕겨로부터 바이오에탄올 생산 가능성을 실험하기 위해 다양한 농 황산 침적, 가수분해 조건 및 가수분해 배지를 이용한 에탄올 발효를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산/바이오매스 첨가비 실험에서 2:1의 산/갈대 및 왕겨의 중량비에서 높은 환원당 (540~570 mg/g biomass) 농도 및 낮은 저해제의 농도를 나타내어 최적의 산/바이오매스 비로

확인되었다.

2. 갈대 및 왕겨 배지의 최적 산 침적 및 가수분해 반응시간으로는 각각 5 시간 및 2 시간으로 나타났으며 이때 가장 높은 Glucose 및 Xylose 생성량을 나타내었다.

3. 농 황산 가수분해 과정에서 두 발효 저해제인 HMF 및 Furfural은 산도 (acidity)가 증가할수록 고온 가수분해 반응시간이 증가할수록 급격히 증가하였다.

4. 갈대 및 왕겨 가수분해 배지 및 비교배지에 대한 *S. cerevisiae*의 특성 성장률 및 에탄올 yield 는 저해제 함유량에 비례하여 갈대 (0.134 h⁻¹ 및 0.44 g/g glucose), 왕겨 (0.158 h⁻¹ 및 0.47 g/g glucose) 및 비교배지 (0.180 h⁻¹ 및 0.49 g/g glucose) 순으로 나타났다.

상기 실험 결과로 비식용 작물인 갈대 및 농산 잔재물인 왕겨는 바이오에너지 생산을 위한 우수한 기질로 확인되었으며 기존의 곡물위주의 바이오에너지 생산 대체 원료로의 활용 가능성이 검증되었다. 본 연구에 이어 농 황산 가수분해 방법에 있어 단점으로 지적되고 있는 과량의 산 소모 및 중화과정에서 생성되는 다량의 부산물 생성 (gypsum) 등을 해결하기 위해 사용된 황산의 재사용이 가능한 보다 경제적이고 환경친화적인 산/당 분리·정제 기술 연구를 계속 할 예정이다.

참고문헌

- Hill, J., et al. (2006), Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels, PNAS, 103(30), pp 11206-11210.
- Bakker, R.R., Gosselink, R.J.A., Maas R.H.W., de Vrije, T. and de Jong, E. (2004), Biofuel production acid-impregnation willow and switchgrass, 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy.
- Taherzadeh, M.J., and Karimi, K. (2007), Acid-based hydrolysis processes for ethanol

- from lignocellulosic materials: A review, Bioethanol review, Bioresources 2(3), 472-499.
4. Goering, H.K., Soest, P.J. (1970), Forage fiber analyses (apparatus, reagents, procedures, and some applications). In: Agriculture Handbook No. 379. ARS-USDA, Washington, DC, pp. 1-12.
 5. Bernfeld, P. (1995). Amylase, α and β . *Methods in Enzymology*, **1**, pp. 149.
 6. Taherzadeh, M.J., Gustafsson, L., Niklasson, C., and Lidén, G. (2000b), Physiological effects of 5-hydroxymethylfurfural on *Saccharomyces cerevisiae* growing on ethanol and/or acetic acid, Appl. Microbiol. Biotechnol. 53(6), 701-708.
 7. Taherzadeh, M.J., Niklasson, C., and Lidén, G. (2000), On-line control of fed-batch fermentation of dilute-acid hydrolyzates, Biotech. Bioeng., 69, 330-338.
 8. Banerjee, N., Bhatnagar, R., and Viswanathan, L. (1981), Inhibition of glycolysis by furfural in *Saccharomyces cerevisiae*, Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 11(4), 224-228.
 9. Azhar, A.F., Bery, M.K., Colcord, A.F., Roberts, R.S., Corbitt, G.V. (1981), Factors affecting alcohol fermentation of wood acid hydrolysate, Biotechnol. Bioeng. Symp., 293-300.
 10. Boyer, L.J., Vega, K., Klasson, K.T. Clausen, E.C., Gaddy, J.L. (1992), The effects of furfural on ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, Biomass Bioeng., 3(1), 41-48.
 11. Navarro, A.R. (1994), Effects of furfural on ethanol fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*: mathematical models. Curr. Microbiol. 29, 87-90.
 12. Palmqvist, E., Almeida, J., Hahn-Hägerdal, B. (1999), Influence of furfural on anaerobic glycolytic kinetics of *Saccharomyces cerevisiae* in batch culture, Biotechnol. Bioeng., 62, 447-454.

여 백

초임계 이산화탄소와 초음파를 이용한 오염토양으로부터 중금속의 제거

박익범 · 송일석 · 최시림 · 김동기 · 문희천 · 허종원
환경연구기획팀

Removal of Heavy Metals from Contaminated Soil by Supercritical Carbon Dioxide and Power Ultrasound

Ik-Beom Park, Il-Seok Song, Si-Rim Choi, Dong-Gi Kim,
Hee-Cheon Moon and Jong-Won Heo
Environmental Research and Planning Team

Abstract : The purpose of this study is to identify and evaluate the removal rate of heavy metals for contaminated soil using supercritical CO₂, a chelating agent (Cyanex 272) and a power ultrasound. At the screening test for removing 15 metal species (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, Tl, V and Zn) from contaminated soil, the removal rate of metal species showed in the ascending order of neat CO₂ < 'CO₂ + Cyanex 272' < 'CO₂ + Cyanex 272 + Ultrasound' for most of the metals with the exception of As, Cr, Sb and Se. The experimental works were conducted by the SFE (supercritical fluid extraction) conditions of 40°C, 16 MPa, 3 mL/min CO₂ flow rate, 10 min static and then 20 min dynamic extraction time, and the ultrasound conditions of 316 W/cm² at 20 kHz with duty ratio of 50 % and period of 6 sec. However, the direct removal of metal ions using pure supercritical CO₂ was confirmed to be inefficient due to the charge neutralization requirement and the weak solute-solvent interaction. Furthermore, the USFE (ultrasound-enhanced/assisted SFE) system with the same experimental conditions as the above indicated could provide a 16.1 % increase compared with the SFE system in the cadmium (Cd) removal rate from contaminated soil.

Key Words : contaminated soil, heavy metals, supercritical CO₂, power ultrasound, Cd removal rate

요약 : 본 연구는 초임계 CO₂, 킬레이트제(Cyanex 272) 및 초음파를 이용하여 오염된 토양으로부터 중금속의 제거효율을 평가하기 위하여 수행되었다. 오염토양으로부터 15종의 금속류 (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, Tl, V, Zn)를 제거하기 위한 스크리닝 실험에서 일부 금속류 (As, Cr, Sb, Se)를 제외하고, 대부분의 금속류가 초임계 CO₂ < 'CO₂ + Cyanex 272' < 'CO₂ + Cyanex 272 + Ultrasound' 순으로 제거효율의 증가를 나타내었다. 실험은 초임계유체추출(SFE) 조건(40°C, 16 MPa, 3 mL/min CO₂ 유량, 10 min 정적 + 20 min 동적 추출시간)과 초음파조건 (20 kHz, 316 W/cm², 50% duty ratio 및 6 sec)에서 수행되었다. 하지만, 초임계 CO₂만을 이용한 금속류의 직접 제거는 전하 중성화 조건(charge neutralization requirement) 및 약한 용매-용질 상호작용으로 인하여 비효율적인 것으로 나타났다. 상기한 조건과 동일조건으로 오염토양으로부터 카드뮴(Cd)를 제거하기 위한 실험에서 초음파-보강된 초임계유체추출(USFE) 시스템은 초임계유체추출(SFE) 시스템보다 16.1%의 카드뮴 제거율 증가를 나타내었다.

주제어 : 오염토양, 중금속, 초임계 CO₂, 초음파, 카드뮴 제거율

1. 서 론

토양오염(soil contamination)은 선진국형 환경오염문제로서 수질·대기오염, 폐기물관리 등 다른 환경문제에 비해 상대적으로 사회적 관심이 낮고, 오염처리를 위한 시간·비용이 많이 소요되지만 처리효과는 비가시적이므로 다른 환경문제에 비하여 상대적으로 소홀히 다루어져 왔다. 하지만 경제·산업활동의 확대와 더불어 국지적인 토양오염이 심화되고 대기·수질오염 등과는 달리 토양오염은 오염원을 제거해도 유해물질이 장기간에 걸쳐 잔류하는 축적성·저장성, 오염피해의 잠재성·장기성·시차성, 오염원식별과 오염물질 거동예측의 어려움 등의 특성으로 인해 국내외적으로 토양오염으로 인한 인체 및 생태계의 급·만성적 피해 사례가 증가하고 있으며 토양오염이 광역적으로 확산되는 추세에 있다¹⁻³⁾.

특히 우리나라의 급속한 산업발전과 더불어 폐광산, 산업시설, 군부대 주둔지 및 사격장 등에서 용출되는 중금속은 토양 및 지하수 오염의 심각한 오염원으로 작용하고 있다. 이 중 휴·폐금속광산의 광석 및 광미에 포함되어 있는 중금속성분과 제련과정에서 사용되는 시안(CN)등 화학약품, 갱구에서 유출되는 갱내수의 중금속성분 등이 주요 오염원이라 할 수 있다. 카드뮴, 납, 아연, 수은 등과 같은 중금속류는 난분해성 물질로써 고농도로 환경에 잔류하여 먹이사슬(food chain), 먹이그물(food web)을 통해 생태적으로 축적되어 인간의 건강과 환경에 유해한 영향을 초래하는 물질이다.

중금속으로 오염된 토양을 복원하기 위하여 토양세척(soil washing), 소각(incineration), 식물정화(phytoremediation), 동전기복원(electrokinetic remediation), 고형화/안정화(solidification/stabilization) 등이 적용되어 왔다⁴⁾. 하지만, 기존의 토양복원 기술은 수질오염, 대기오염 등의 2차오염을 야기하거나 처리기간의 장기화 및 처리비용이 많이 소요되는 문제점이 있으므로 최근에는 초임계유체추출(supercritical fluid extraction, SFE), 초음파처리(ultrasonication) 등과 같이

토양오염물질의 제거효율이 높으면서도 2차오염의 가능성이 적은 환경친화적인 토양복원 기술이 시도되고 있다⁵⁾.

따라서 본 연구는 오염토양의 처리시간이 적게 소요되고 열이나 유기용매에 의한 토양의 변성이 거의 없으며 2차오염의 가능성이 적고 기존 토양복원기술과 유사한 높은 오염물질 제거효율을 제공하는 환경친화적 토양복원 방법인 초임계상태의 이산화탄소와 초음파를 이용하여 효율적으로 중금속 오염토양을 복원하고자 수행하였다.

2. 초임계유체추출 및 초음파처리의 개요

2.1 초임계유체추출(SFE)

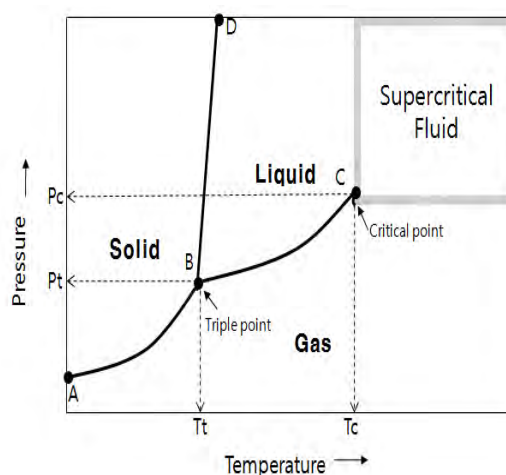


Fig. 1. Pressure-temperature phase diagram of a pure substance⁷⁾.

초임계유체(supercritical fluid, SCF)는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 임계점(critical point) 이상의 온도 및 압력조건을 갖는 상태에 있는 유체로서 기체 또는 액체와 구분하기 위하여 설정된 용어이다. 액체 및 기체와는 다른 고유의 특성을 가지면서 액체와 기체의 특성을 동시에 갖는 초임계유체는 Table 1과 같이 액체처럼 높은 밀도와 용해력을 보유함과 동시에 기체처럼 낮은 점도와 높은 확산계수를 가지고 있다. 또한 초임계유체는 압력과 온도 조절에 의해

밀도를 연속적으로 변화시키며 용해력을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있어 식품산업, 제약산업, 석유산업, 정밀화학산업 등 다양한 산업분야에서 화학반응, 추출공정, 나노입자제조 등에 활발하게 적용되고 있다⁶⁾.

Table 1. Comparison of physical properties of gases, supercritical fluids and liquids⁷⁾

Fluid	Pressure / Temperature (MPa / K)	Density (kg/m ³)	Diffusivity (cm ² /s)	Viscosity (g/cm · s)
Gases	0.1 / 298	0.6 - 2.0	0.1 - 0.4	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
SCFs	Pc / Tc	200 - 500	0.72×10^{-3}	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
Liquids	0.1 / 298	600 - 1600	$2 \times 10^{-6} - 2 \times 10^{-5}$	$(0.2 - 3) \times 10^{-2}$

일반적으로 사용되는 초임계유체의 대표적 예를 Table 2에 나타내었으며, 초임계유체로 사용되는 물질에는 물, 아세톤, 에탄올, 메탄올, 이산화탄소(CO₂) 등 다양한 종류가 있다.

Table 2. Critical data of some pure components^{8,9)}

SCFs	Critical temperature (Tc) (°C)	Critical pressure (Pc) (MPa)	Critical density (ρc) (kg/m ³)
Acetone	235.1	4.70	280
Acetonitrile	275	4.70	250
Carbon dioxide	31.1	7.38	470
Freon-22	96.2	4.9	524
Ethane	32.3	4.87	200
Ethanol	240.9	6.14	280
Ethylene	9.4	5.04	200
Ethyl acetate	250.2	3.83	287
Methane	-82	4.6	170
Methanol	239.6	8.09	270
n-Hexane	234.5	3.01	230
Nitrous oxide	36.6	7.26	453
Propane	96.7	4.24	220
Toluene	319	4.11	290
Water	374.1	22.06	320

본 연구에서는 초임계상태의 CO₂를 이용하여 토양중에 오염되어 있는 중금속을 제거하고자 하였다. CO₂를 초임계유체로 사용하는 이유는 다른 초임계유체에 비하여 저렴한 가격, 불연성, 무독성, 비착화성, 회수 용이성과 임계온도가 상온에 가까운 31.1°C, 임계압력이 비교적

낮은 7.38 MPa 등 추출용매로서 환경친화적이며 양산설비로 갈 수 있는 다양한 조건을 보유하기 때문이다¹⁰⁾. 또한 초임계 이산화탄소를 이용한 추출은 상온부근에서 추출이 행하여지므로 토양의 열에 의한 변성작용이 감소되고, 추출후 약간의 압력변화로 이산화탄소와 오염물질을 용이하게 분리하여 재활용이 가능하며, 인체 및 생태계에 유해한 유기용매를 첨가하지 않기 때문에 잔존 유기용매에 대한 우려를 불식시킬 수 있다.

2.2 초음파처리(ultrasonication)

초음파(ultrasound)는 인간이 들을 수 있는 가청주파수의 범위(20~20,000 Hz) 보다 높은 주파수, 즉 20,000 Hz 이상의 높은 주파수의 음파를 말한다. 초음파는 적용되는 주파수의 크기에 의하여 세척, 추출, 가공 등에 이용되는 강력 초음파(power ultrasound, 20~100 kHz)와 비파괴검사, 의료진단 등에 이용되는 진단 초음파(diagnostic ultrasound, 100 kHz~200 MHz)로 구분될 수 있으며 초음파는 다양한 분야에서 폭넓게 활용되고 있다¹¹⁾. 초음파처리(ultrasonication)는 전기에너지를 초음파로 바꾸는 장치인 초음파 진동자의 표면에서 초음파를 용액 등에 방출시 발생하는 캐비테이션(cavitation) 현상을 주로 이용한다. 캐비테이션은 초음파가 용액 등에 전파 될때 음파의 진동에 의한 큰 압력변화에 의해 미세기포군이 생성되고 붕괴되는 현상으로, 붕괴되는 기포 내부의 온도와 압력은 약 5,000 K와 수백기압까지 상승한다. 이러한 고온과 고압은 수백분의 1초에서 수천분의 1초 단위의 짧은 시간동안 발생하며, 이러한 강력한 힘에 의해 오염물질을 분해 및 분산시키게 된다.

2.3 금속이온의 착화(complexation)에 대한 기본 메카니즘

초임계 이산화탄소는 비극성이고 낮은 유전상수(dielectric constant)를 가지고 있으므로

대부분의 고형 금속염을 직접 용해하지 않는다. 하지만, 금속이온이 킬레이트제와 공존할 때 금속이온은 초임계 이산화탄소에 용해될 수 있다. 고형 매트릭스내에서 킬레이트제와 관련된 중금속의 초임계유체 추출의 메카니즘은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Elshani et al.¹²⁾에 의하여 제시되었다.

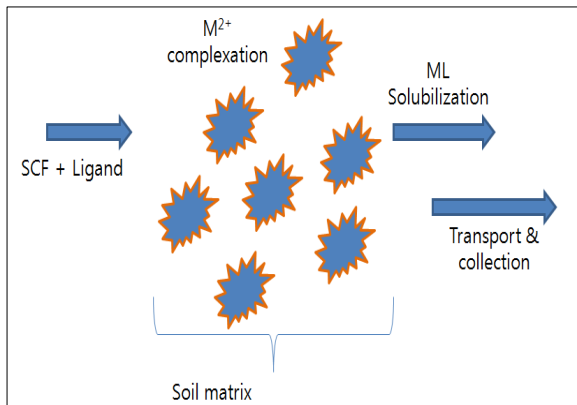


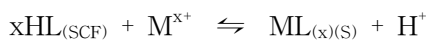
Fig. 2. Proposed mechanism for supercritical extraction of heavy metals in environmental matrices. Adapted from 12).

또한 킬레이트제를 이용한 고형 매트릭스로부터 중금속을 제거하는 기본 메카니즘은 하기한 연속 반응으로 제시되고 있다¹³⁾.

1) Ligand (HL) dissolution in SCF :



2) Metal ion complexation :



3) Metal complex dissolution in SCF :



2.4 초임계유체추출(SFE)시 초음파의 적용

초임계유체추출(SFE)은 식물성기질로부터 방향유(essential oil)의 추출, 생강으로부터 진저롤(gingerol)의 추출, 원두커피로부터 카페인(cafeine)의 추출 등과 같이 다양한 산업분야의 추출공정에서 활발하게 적용되어 왔으며, 최근에는 초임계유체추출(SFE) 중에 초음파를 적용하여 추출시간을 단축함과 동시에 추출효율

을 향상시키기 위한 시도가 진행되어 왔다¹⁴⁻¹⁵⁾. 이러한 선행 연구에서는 추출시간 단축 및 추출효율 향상을 달성하였지만 초임계상태에서는 상경계(phase boundary)가 부존재하기 때문에 초음파에 의한 캐비테이션 현상이 발생할 수 없으므로 추출시간 단축과 추출효율 향상이 캐비테이션(cavitation) 현상에 기인한 것이지 또는 초음파 진동과 교반의 물리적 효과에 의한 것인지에 관하여 논의가 제기되고 있다¹⁶⁾.

3. 재료 및 방법

3.1 중금속 오염토양의 조제

토양시료는 강원도에서 생산되는 주문진사를 구입하여 1 mm sieve를 통과시킨 모래(유기물 함량 0.51 wt%, 수분함량 0.63 wt%)를 사용하였다. ICP-spiking solution(15 metal species; Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, Tl, V, Zn) 및 Cd standard는 AccuStandard (USA)사에서 구입하여 토양시료에 spiking한 후 균질하게 함유하도록 기계적으로 혼합한 후, 실온에서 7일간 보관한 후 실험에 사용하였다.

3.2 킬레이트제(Cyanex 272)의 특성

Fig. 3 및 Table 3은 본 연구에서 사용된 중금속제거를 위한 킬레이트제(Cyanex 272)의 화학구조 및 물리화학적 특성을 나타낸 것이다. Cyanex 272는 Cytec사(Canada)로부터 제공 받았으며 bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid 85%를 함유하고 있다.

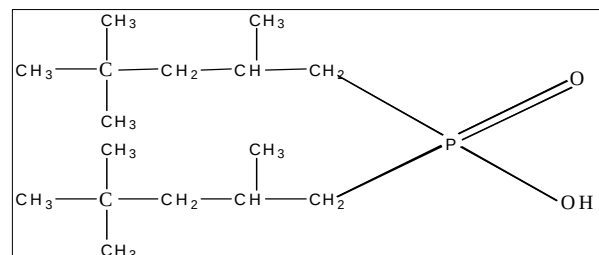
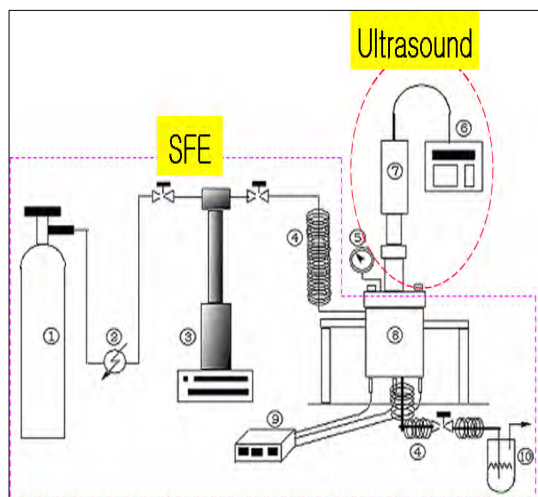


Fig. 3. Chemical structure of Cyanex 272 used as a chelating reagent.

Table 3. Physico-chemical properties of Cyanex 272¹⁷⁾

Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid	85 %
Appearance	Colorless to light amber liquid
Specific Gravity at 24℃	0.92
Viscosity, Brookfield at 25℃	142 cp
50℃	37 cp
Solubility in distilled H ₂ O at pH 2.6	16 µg/mL
pH 3.7	38 µg/mL
Boiling Point	>300℃
Pour Point	-32℃
Flash Point, closed cup	>108℃
Specific Heat @ 52℃	0.48 cal/g/℃
Thermal Conductivity	2.7×10^{-4} cal/cm/sec/℃

3.3 오염토양의 SFE 및 USFE 시스템에 의한 중금속 제거



① CO₂ cylinder ② condenser ③ syringe pump ④ heating coil
⑤ pressure gauge ⑥ ultrasonic power generator
⑦ ultrasonic transducer ⑧ high pressure extractor
⑨ temperature controller ⑩ separator

Fig. 4. Schematic diagram of the chelation-SFE-ultrasound system in this study.

본 연구는 중금속 오염토양에 대하여 SFE (Supercritical Fluid Extraction) 및 USFE (Ultrasound-assisted SFE) 처리로 구분하여 실험을 진행하였으며, 본 연구에서 적용용된 chelation-SFE-ultrasound system을 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

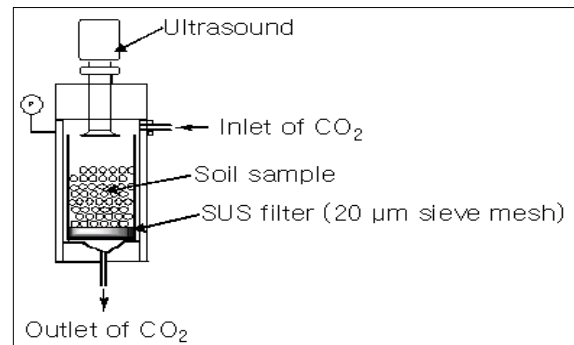


Fig. 5. Structure of the high pressure extractor.

USFE 처리시스템은 초임계유체추출(SFE) 부분과 고압반응기 상부에 부착되어 있는 초음파(ultrasound) 부분으로 구성되어 있는데, 이를 세분하면 이산화탄소 실린더, 냉각기, 시린지 펌프(MODEL 100DX, ISCO Inc.), 고압반응기(130 mL, UTO Engineering), 초음파 발생 및 제어장치, 온도조절장치, 분리장치 등으로 구성된다. 초임계유체로서 고순도의 이산화탄소 (>99.999 %, Daesung가스)를 사용하였으며, 초음파 발생장치(Sonics and Materials)는 1.1 cm 내경을 갖는 혼(horn) 타입의 VC 750 model(20 kHz)을 사용하였다. 또한 오염물질의 배출을 용이하게 하기 위하여 고압반응기의 배출라인의 온도를 70℃ 이상으로 유지하여 이산화탄소의 응축을 억제하였다. 본 연구에서는 먼저 고압반응기의 온도를 40℃로 유지하고, 70 mL SUS vessel 내에서 토양시료 10 g과 Cyanex 272 1 g을 잘 혼합한 후, 이를 고압반응기내에 투입한다. 이어서 목적하는 추출압력을 유지하면서 실험을 수행하는데, 추출모드는 먼저 10분간의 정적추출(static extraction)을 수행한후 20분간의 동적추출(dynamic extraction)을 적용하였다.

3.4 SFE 및 USFE 처리후 시료분석

상기한 방법에 의하여 SFE 및 USFE 처리를 수행한 후 토양시료는 microwave digester (MARS-5, CEM)를 이용하여 180 ℃, 20분간 70% HNO₃으로 분해 및 여과하여 그 용액을 ICP-AES (inductively coupled plasma-atomic

emission spectrometer, Vista-pro, Varian Inc., USA)으로 분석하였다. 원모래와 spiked 모래의 분석 파장 및 농도를 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Analytical wavelength and concentration of metal species for original and spiked soil

Metal species	Wavelength (nm)	Conc. of original soil (mg/kg)	Conc. of spiked soil (mg/kg)
Ag	328.068	0.434	4.798
As	188.980	0.440	14.818
Ba	614.171	N.D. ^{a)}	86.110
Be	313.107	N.D.	7.738
Cd	214.439	N.D.	15.302
Co	238.892	N.D.	31.298
Cr	267.716	N.D.	83.728
Cu	327.395	N.D.	77.352
Ni	231.604	N.D.	40.254
Pb	220.353	0.510	31.172
Sb	206.834	1.066	1.148
Se	196.026	N.D.	6.698
TI	351.923	N.D.	7.558
V	292.401	0.112	48.746
Zn	206.200	1.942	74.500

* a) N.D. stands for not detected.

4. 결과 및 고찰

4.1 오염토양의 중금속별 제거율의 비교

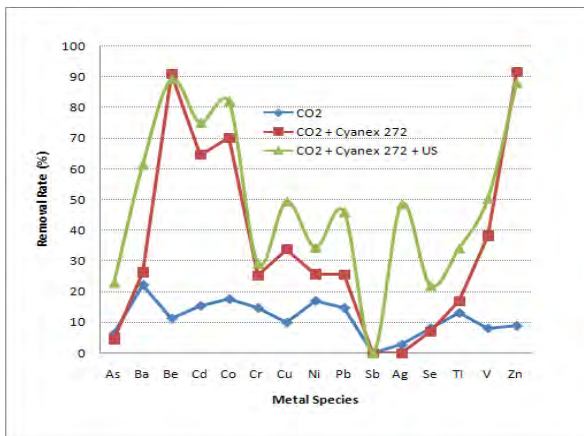


Fig. 6. Comparison of removal rate of metal species from the soil samples using neat CO₂, 'CO₂ + Cyanex 272', and 'CO₂ + Cyanex 272 + Ultrasound'. Experimental parameters fixed at: 40°C 16 MPa, 20 min dynamic extraction time, 3 mL/min CO₂ flow rate, and ultrasound 316 W/cm² at 20 kHz with duty ratio of 50 % and period of 6 sec.

Fig. 6은 오염토양으로부터 15종 중금속 제거율에 대한 초임계유체만을 사용하는 SFE시

스템과 초임계유체와 초음파를 함께 사용하는 USFE시스템의 영향을 나타낸 것이다. 실험조건은 SFE에 대하여 40°C, 10 min static + 20 min dynamic추출시간, 3 mL/min의 CO₂ flow rate와 초음파에 대하여 316 W/cm² 및 20 kHz의 조건으로 수행되었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 오염토양으로부터 15종의 금속류 (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, TI, V, Zn)를 제거하기 위한 스크리닝 실험에서 일부 금속류 (As, Cr, Sb, Se)를 제외하고, 대부분의 금속류가 초임계 CO₂ < 'CO₂ + Cyanex 272' < 'CO₂ + Cyanex 272 + Ultrasound' 순으로 제거효율의 증가를 나타내었다. 초임계 CO₂만을 이용한 금속류의 직접 제거는 전하 중성화 조건(charge neutralization requirement) 및 약한 용매-용질 상호작용으로 인하여 비효율적인 것으로 나타났다. 또한 USFE시스템이 전반적인 추출구간에서 SFE시스템보다 중금속 제거율이 증가하였으며, 초음파가 초임계유체추출시 토양으로부터 초임계 이산화탄소로의 오염물질인 중금속의 물질전달에 대한 효과가 있음을 확인할 수 있었다. 유류오염 토양으로부터 추출용매로 사용한 초임계 이산화탄소를 5회 이상 재활용이 가능하다는 선행연구¹⁸⁾ 등을 미루어 볼때, 추출용매인 초임계 이산화탄소의 재사용을 위하여 본 연구의 고압반응기에 CO₂재순환 시스템을 적용하는 등 고압반응기의 적절한 보완이 이루어지면,본 연구의 중금속 제거시스템에서도 이산화탄소의 재활용이 가능하다고 판단된다.

4.2 SFE 및 USFE 시스템의 카드뮴(Cd) 제거율에 대한 추출압력 효과

Fig. 7은 SFE 및 USFE시스템에서 카드뮴(Cd) 제거율에 대한 추출압력의 영향을 나타낸 것이다. 해당 실험은 초임계유체추출에 대하여 16 MPa, 10 min static + 20 min dynamic추출시간, 3 mL/min의 CO₂ flow rate와 초음파에 대하여 316 W/cm² 및 20 kHz의 조건으로 수행하였다.

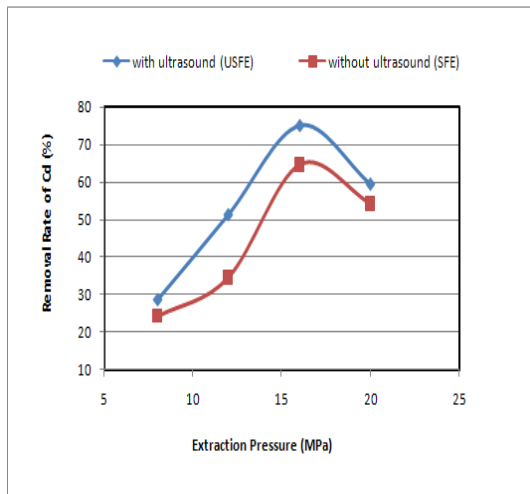


Fig. 7. Effect of extraction pressure on the percent extraction of cadmium. Experimental parameters fixed at: 40°C 20 min dynamic extraction time, 3 mL/min CO₂ flow rate, and ultrasound 316 W/cm² at 20 kHz with duty ratio of 50 % and period of 6 sec.

Cd 제거율에 대한 추출압력의 효과는 SFE 및 USFE 시스템이 유사하였는데, 7~16 MPa에서는 Cd 제거율이 완만한 선형적 증가를 나타내었지만, 20 MPa에서는 오히려 감소되는 경향을 나타내었으며, 초음파의 효과는 고압부보다 저압부에서 더욱 효과적임을 나타내었다. 오염토양으로부터 카드뮴(Cd)를 제거하기 위한 실험에서 초음파-보강된 초임계유체추출(USFE) 시스템은 초임계유체추출(SFE) 시스템에 비하여 40°C, 16 MPa, 3 mL/min CO₂ flow rate, 20 min dynamic추출시간에서 16.1 %의 카드뮴 제거율 증가를 나타내었

는데, 이는 SFE시스템에 초음파를 적용하였을 때 토양으로부터 초임계 이산화탄소로의 오염물질인 중금속의 물질전달을 증가시킬수 있음을 나타낸다.

4.3 SFE 및 USFE 시스템의 카드뮴(Cd) 제거율에 대한 추출온도 효과

Fig. 8은 SFE 및 USFE시스템에서 카드뮴(Cd) 제거율에 대한 추출온도 영향을 나타낸 것이다. 해당 실험은 초임계유체추출에 대하여

16 MPa, 60 °C, 10 min static + 20 min dynamic추출시간, 3 mL/min의 CO₂ flow rate와 초음파에 대하여 316 W/cm² 및 20 kHz의 조건으로 수행하였다. 상기 조건하에서 SFE 및 USFE 처리에 의한 Cd 제거율은 각각 79.3 및 83.9 % 를 나타내었으며, 초음파의 효과는 고온부보다 저온에서 더욱 효과적이었다.

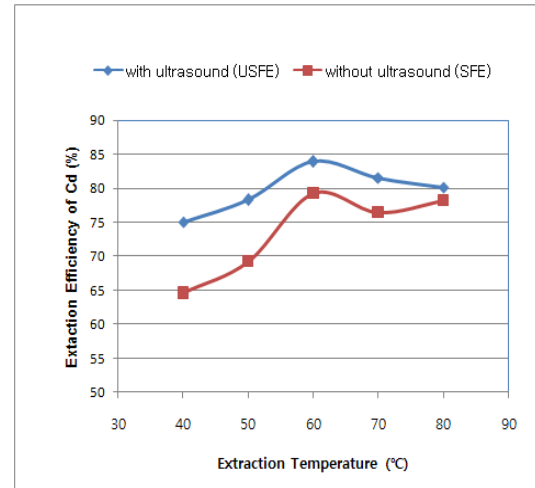
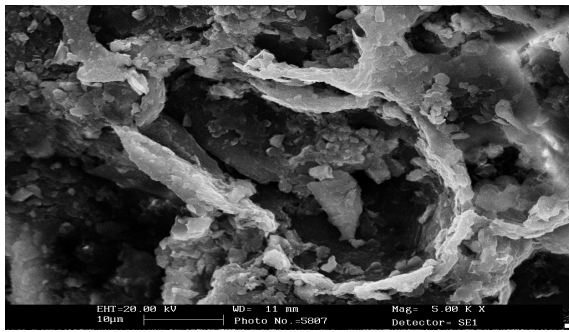


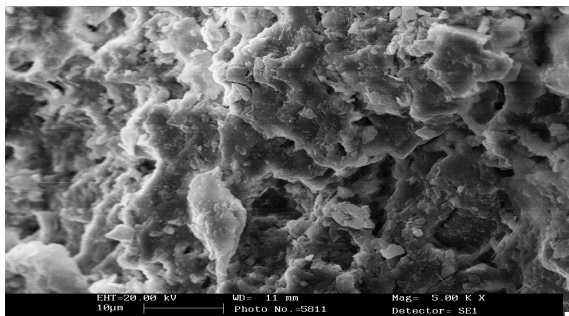
Fig. 8. Effect of extraction temperature on the cadmium extraction efficiency. Experimental parameters fixed at; 16 MPa, 10 min static + 20 min dynamic extraction time, 3 mL/min CO₂ flow rate, and ultrasound 316 W/cm² at 20 kHz with duty ratio of 50 % and period of 6 sec.

4.4 오염물질 제거에 대한 초음파효과의 미시적 및 거시적 관찰

초임계유체추출(SFE)시 토양입자의 물리적 구조에 대한 초음파의 효과를 살펴보기 위하여 SEM(scanning electron microscopy, Stereoscan 440, Leica Cambridge, England)을 이용하여 토양입자를분석하였다. Fig. 9(a)에서 살펴볼수 있는 바와 같이 초임계유체추출만을 행하는 경우에는 입자의 손상이 거의 없지만, 초임계유체추출시 초음파를 적용하는 경우에는 Fig. 9(b)에서와 같이 토양입자가 심각하게 손상됨을 확인할 수 있었다. 따라서 초임계유체 추출시 초음파를 적용하면 초음파 진동 및 교반효과에 의하여 오염물질의 물질전달이 촉진됨을 추정할 수 있었다.



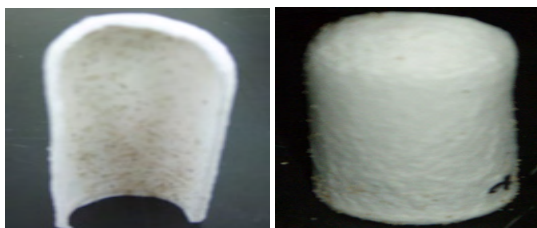
(a) Without ultrasound (SFE treatment)



(b) With ultrasound (USFE treatment)

Fig. 9. SEM photos of soil particles after SFE and USFE treatment.

또한 육안으로 초음파의 진동 및 교반효과를 확인하기 위하여 실험에 사용되는 스테인리스강 용기(stainless steel vessel) 대신에 원통여지(cylindrical filter)에 토양시료를 넣고 실제 고압반응기 작동조건과 동일하게 SFE 및 USFE시스템을 가동한 결과 Fig. 8(a)에 나타난 바와 같이 SFE의 경우에는 추출완료시 오염물질이 원통여지에 거의 흡착되지 않았지만, USFE의 경우에는 Fig. 8(b)와 같이 초음파의 진동 및 교반효과에 의하여 오염물질이 원통여지에 깊고 광범위하게 흡착됨을 확인할수 있었다.



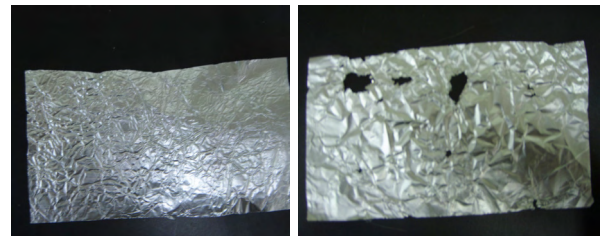
(a) Without ultrasound (SFE)



(b) With ultrasound (USFE)

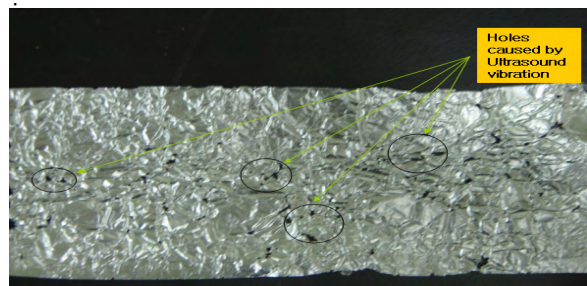
Fig. 10. Cutting plane pictures of cylindrical filter after SFE and USFE treatment.

4.5 캐비테이션(cavitation) 실험결과



(a) Without ultrasound (SFE)

(c) With ultrasound in water



(b) With ultrasound (USFE treatment)

Fig. 11. Photos of aluminium foil after SFE, USFE and ultrasound application in water.

본 연구의 고압반응기에 토양시료 대신에 알루미늄 포일(aluminium foil)을 넣고 실제 반응기 가동조건과 동일하게 SFE 및 USFE시스템을 가동한 결과와 비이커에 물과 알루미늄 포일을 넣고 20℃, 0.1 MPa에서 혼(horn) 타입의 초음파 발생기를 적용한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 초임계유체추출(SFE)만을 수행한 경우에는 Fig. 11(a)에서 볼수 있는 바와 같이 알루미늄 포일의 손상이 전혀 나타나지 않았지

만, SFE시스템 가동시 초음파를 적용하는 경우에는 캐비테이션 현상을 수반하지 않으므로 Fig. 11(b)에서와 같이 비구형적인 다수의 작은구멍(pin-hole)이 나타났다. 하지만, 비이커에 물과 알루미늄 포일을 넣고 20℃, 0.1 MPa에서 혼(horn) 타입의 초음파 발생기를 적용하는 경우에는 캐비테이션 현상을 수반하면서 Fig. 11(c)와 같이 비교적 크고 구형인 소수의 구멍이 생성되었다. 따라서 Fig. 11(b)와 Fig. 11(c)에서 생성된 구멍의 형상 및 분포를 살펴볼때, USFE시스템 가동시에는 고압반응기내의 상태가 초임계상태이어서 상경계(phase boundary)가 부존재하므로 초음파에 의한 캐비테이션(cavitation) 현상이 발생할 수 없음을 간접적으로 추정할수 있었다. 따라서 SFE시스템의 가동시 초음파를 적용하면 초음파가 진동 및 교반효과를 야기시켜 오염물질인 중금속의 토양 입자내 확산(intraparticle diffusion)을 촉진시켜 추출시간 단축 및 추출효율을 향상시킬수 있음을 확인할수 있었다. 또한 향후 SFE시스템과 USFE시스템에 대하여 수축코어모델(shrinking core model) 및 비선형 회귀방법(non-linear regression method) 등을 이용하여 유효확산계수(De)(effective diffusivity)를 추정함으로써 초음파의 효과를 정량적으로 산정하고, 다양한 킬레이트제 적용, 수분함량 · pH · 초음파 강도 변화 등에 대한 추가적인 연구도 필요하다고 할 것이다.

5. 결 론

본 연구의 실험결과 오염토양으로부터 15종의 금속류 (Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni, Se, Ag, Tl, V, Zn)를 제거하기 위한 스크리닝 실험에서 일부 금속류 (As, Cr, Sb, Se)를 제외하고, 대부분의 금속류가 초임계 CO₂ < 'CO₂ + Cyanex 272' < 'CO₂ + Cyanex 272 + Ultrasound' 순으로 제거효율의 증가를 나타내었다. 실험은 초임계유체추출(SFE) 조건(40℃, 16 MPa, 3 mL/min CO₂ 유량, 10 min 정적 + 20 min 동적 추출시간)과

초음파조건 (20 kHz, 316 W/cm², 50 % duty ratio 및 6 sec)에서 수행되었다. 하지만, 초임계 CO₂만을 이용한 금속류의 직접 제거는 전하 중성화 조건(charge neutralization requirement) 및 약한 용매-용질 상호작용으로 인하여 비효율적인 것으로 나타났다. 또한 오염토양으로부터 카드뮴(Cd)를 제거하기 위한 실험에서 초임계유체와 초음파를 함께 적용하는 USFE는 초임계유체만을 적용하는 SFE에 비하여 40℃, 16 Mpa, 3 mL/min CO₂ flow rate, 20 min dynamic 추출시간의 초임계 조건 및 초음파 조건(20 kHz, 316 W/cm², pulse on 3 sec & off 3 sec) 하에서 16.1 %의 카드뮴 제거율 증가를 나타내었다. 따라서 초임계유체추출(SFE)시 초음파를 함께 적용하면 중금속 오염토양으로부터 초임계 CO₂로의 물질전달(mass transfer)을 촉진시켜 추출시간을 단축 시킴과 동시에 중금속 제거율을 향상 시킬수 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 환경부 (2007), 환경백서.
2. Commission of the European Communities (2007), Mid-term review of the Sixth Community Environment Action Programme.
3. US Commercial Service (2005), EU Legislation Shaping the European Market For Remediation of Contaminated Sites (International Market Insight).
4. US EPA, Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report (11th Edition).
5. A. Guvenc, U. Mehmetoglu, T. Mehmetoglu (2004), Energy Sources 26.
6. M. Salbana, V. Naqpal, S. Guigard (2005), Environ. Technol. 26.
7. G. Brunner (1994), Gas Extraction, New York: Steinkopff..
8. A. Laitinen, A. Michaux, O. Aaltonen (1994), Soil cleaning by carbon dioxide extraction: a review, Environ.. Technol. 15, pp.715-727.
9. R. Wang, M.H. Cheung (2005), Ultrasound assisted polymerization of MMA and styrene in near critical CO₂, J. Supercrit. Fluids 33, p.269.
10. R. B. Gupta, J. Shim (2007), Solubility in

- Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press.
11. H. Koiwai, N. Masuzawa (2007), Jpn. J. Appl. Phys. 46, p.4936.
 12. S. Elshani, N. G. Smart, Y. Lin, C. M. Wai (2001), Application of supercritical fluids to the reactive extraction and analysis of toxic heavy metals from environmental matrices-system optimization, Sep. Sci. Technol. 36, pp.1197 - 1210.
 13. Lin Y., and N. G. Smart (2003), 'Supercritical Fluid Extraction of Actinides and Heavy Metals for Environmental Cleanup: A Process Development Perspective.' Chapter 3 in Supercritical Carbon Dioxide: Separations and Processes, ACS Symposium Series, Vol. 860, A. S. Gopalan, C. M. Wai, and H. K. Jacobs, pp.23-35. American Chemical Society, Washington DC..
 14. Y. Enokida (2002), Ind. Eng. Chem. Res. 41.
 15. E. Riera, Y. Golas, A. Blanco, J.A. Gallego, M. Blasco, A. Mulet (2004), Ultrason. Sonochem. 11.
 16. S. Balachandran, S. Kentish, R. Mawson, M. Ashokkumar (2006), Ultrason. Sonochem. 13.
 17. Cytec Industries Inc. (2008), CYANEX 272 Extractant brochure.
 18. J. H. Kim (2003), Korea University, Removal of Polluted Diesel Oil from Soils Using Supercritical Carbon Dioxide and Development of Environment Friendly Remedation Technology.

경기도내 골프장 조정지 관리 실태 조사 연구

이진영 · 허평 · 류형열 · 나경호 · 김상훈 · 최필권 · 경지영
토양분석팀

Pond Management at Golf Course in Gyeonggi-do

Jin-Young Lee, Pyung Hu, Hyoung-Yul Ryu, Kyung-Ho Na,
Sang-Hoon Kim, Phil-Kweon Choi and Ji-Young Kyoung
Soil Analysis Team

Abstract : This study was conducted to seek the appropriate management on the golf course and water quality. It has a lot of reservoirs(pond) to obtain water resources and stunning landscape in golf courses. It has been increased the concern about the pesticides and fertilizers used in golf courses. But the most of golf courses have been hard to obtain the water resources, so they have been made an effort to minimize the effluent. The eutrophication of ponds have an adverse impact to the golf courses than the ecosystem and streams. This study investigated overall management of the 85 golf courses and water quality of the 21 ponds. According to the investigation, the artificially created ponds were 85% and the water resources of the ponds were rainfall water, underground water, stream, treated sewage and tap water. It was 78.8% that pond water was recycled irrigation water and the following has been conducting pond water replacement, sediment dredge, hydrophyte planting, water purification facilities to improve the pond environment conditions. It has been already in progress or potential of the eutrophication in most of the ponds. This study proposed introduction of constructed wetland to prevent the eutrophication and to improve the landscape.

Key Words : golf courses, pond, constructed wetland, eutrophication

요약 : 본 연구는 골프장 조정지 관리 전반에 대한 설문조사와 수질 실태 파악을 통해 용도별 적정 수질 관리 기준 도입과 수질 개선 방안으로서 인공습지 도입을 제안하고자 한다. 골프장은 경관 및 용수 확보를 위해 골프장내에 많은 조정지를 두고 있다. 조정지의 수질이 악화되면 잔디 등이 잦은 병해에 노출될 수 있으며, 부영양화에 의한 악취 발생 및 조류번식으로 인한 경관 훼손의 문제가 발생하게 된다. 이러한 실태를 파악하기 위해 도내 85개 골프장에 대한 설문 및 21개 조정지에 대한 수질조사를 실시한 결과 대상 골프장의 85%가 인공적으로 조성된 조정지를 보유하고 73.8%가 관개용수로 재활용하는 것으로 나타났다. 조정지 수질개선을 위해 저니의 준설, 저류수 교체, 수생식물 식재 및 폭기시설 가동 등이 수질 개선에 긍정적인 효과가 있는 것으로 나타났다. 조정지의 수질 조사 결과 SS(부유물질)는 양호한 수준이나 대부분의 조정지에서 과포기 현상이 관찰되었으며 부영양화가 진행중이거나 잠재성이 있는 것으로 조사되었다.

주제어 : 골프장, 조정지, 인공습지, 부영양화

1. 서론

경기도를 비롯한 국내 대부분의 골프장이 산지에 입지하고 있다. 이는 골프장 인·허가시 평지에 비해 경제적 가치가 상대적으로 낮고 저렴한 산지에 조성하도록 하고 있기 때문이다. 산지에 위치한 골프장은 수계의 발원지나 집수역에 조성되는 경우가 많아 골프장에서 사용된 농약, 비료에 의한 생태계의 파괴 및 하류 하천 오염의 우려를 낳고 있다¹⁾. 그러나 대부분의 골프장에서 수원 확보를 위해 조정지를 통한 재활용을 적극적으로 실시하고 있어 외부 생태계에 미치는 영향은 크지 않으며 오히려 조정지 저류수의 반복 사용에 의한 수질 악화가 골프장 관리 전반에 악영향을 미칠 수 있다.

조정지(Pond)는 골프 코스에서 경관 요소로서의 기능, 게임에서의 전략적 기능, 잔디나 수목의 관수를 위한 수원지의 기능, 우수를 저류 및 방류할 수 있는 우·배수지의 기능, 농약과 비료의 잔류성분을 저류하여 분해하는 환경보전지로서의 기능 등 다양한 역할을 하고 있다²⁾. 골프 코스 관리시 불가피하게 사용되는 살균제, 살충제, 제초제나 잔디생육에 필요한 비료의 살포로 잔디, 토양 중에 존재하는 오염물질들이 유입되어 조정지 수질 악화의 원인이 되고 있다. 따라서, 수원의 기능을 가진 조정지 저류수의 적절한 수질 관리가 이루어지지 않으면, 잔디, 수목의 생장에 악영향을 줄 수 있으며, 부영양화에 의한 악취 발생 및 경관 훼손의 문제가 발생할 수 있다. 이처럼, 조정지 저류수 수질 개선은 골프장 관리 측면에서 더욱 중요하다고 볼 수 있다. 특히, 부영양화에 의한 문제는 경관 훼손이나 조류 번성 이외에도 강우시 외부로 유출되어 하천의 부영양화를 악화시키는 원인이 될 수 있다.

현재 이에 대한 법적 규제는 골프장 잔디, 토양 및 유출수에 대한 잔류농약 검사와 오수 처리수에 대한 유기물(BOD), 부유 고형물질(SS)에 대해 기준만 설정되어 있으며, 농약이나 비료 성분 유입에 의한 수질 상태를 평가할

기준이나 조정지 저류수를 관개용수나 생활용수로 재활용하는 경우 적정 수질 기준(criteria)이 정립되지 않아 관리 측면에 어려움이 있다. 국내에는 조정용수관련 수질 기준으로 환경정책기본법에 제정되어 있는 수질 환경기준과 한국조경학회 조경공사시방서에 제시되어 있는 수경시설의 용도별 수질 기준, 수도법에 제정되어 있는 중수도 수질 기준 등이 있다³⁾. 그러나 이러한 기준들이 관개용수 수질 기준이 아닌, 수원 관리 차원의 수질 기준이라는 한계점을 가진다⁴⁾. 최근에는 농업용수에도 별도의 수질 기준을 도입하는 등 용수의 용도별 기준을 설정해야 한다는 요구가 커지고 있다.

본 연구는 골프장 조정지 관리 전반에 대한 설문조사와 수질 실태 파악을 통해 용도별 적정 수질 관리기준 도입과 수질 개선 방안으로서 인공습지 도입을 제안하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 대상지점 및 시료채취

경기도내에는 2008년 8월말 현재 115개소(전국 326개소 대비 35.3%)의 골프장이 운영중이며, 이는 경기도 전체의 1.2%에 해당하는 면적이다. 경기도에 위치한 골프장은 Fig. 1과 같이 용인시 27개소, 여주군 17개소, 안성시 10개소 등 도내 21개 시·군에 분포하고 있다.

본 연구에서는 경기도내 85개 골프장(응답률 94.1%)에 대해 조정지 인공적 조성여부, 조정지 수원의 종류, 저류수 재활용 여부 및 인위적 교체여부, 조정지 저니 준설 여부, 수생식물 식재 여부 및 수질 정화시설 관리방법 등 골프장 관리 실태에 대한 설문조사를 실시하였다. 또한, 이 중 20개 골프장 21개 조정지에 대해 3, 6, 9월에 걸쳐 3회 수질 시료를 채취하여 분석한 후 그 결과를 환경정책 기본법(시행령 별표 1)의 호소 생활환경기준으로 평가하였다. 대상 조정지는 입지조건을 고려하여 골프장 부지 경계의 최종 유출수 등 대표성을 가지는 곳을 선정하였다.

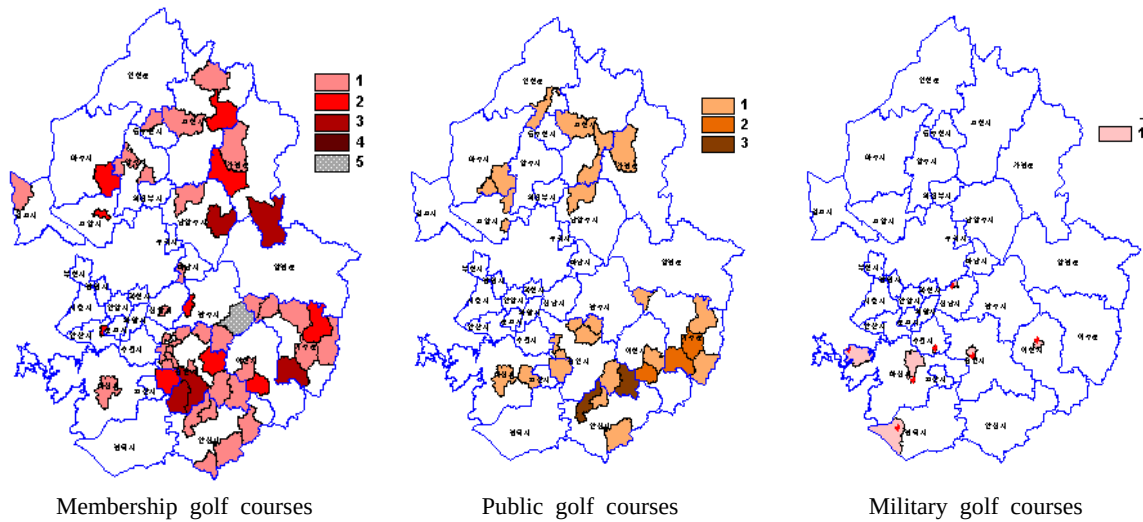


Fig. 1. Distribution of running golf courses in Gyeonggi-do.

2.2. 조사 항목 및 분석 방법

조정지 저류수 조사항목은 호소 생활환경기준 중 대장균을 제외한 pH, COD, SS, DO, TN, TP, Chl-a 및 수온을 측정하였다. 이중 pH, 수온, DO는 현장에서 측정되었으며, 나머지 항목은 실험실에서 수질오염공정시험방법에 준하여 분석하였다.

3. 결 과

3.1. 조사 결과

3.1.1 설문조사 결과

경기도내 골프장은 평균 7.4개소의 조정지를 보유하고 있으며, 조정지의 85%가 인위적으로 건설된 인공연못인 것으로 조사되었다. 조정지 수원에 대한 질문에는 전적으로 우수만 이용하는 곳이 37.5%, 우수와 기타 지하수, 오수 처

리수, 하천수, 상수도 등을 함께 이용하는 곳이 62.5%로 나타났다(Fig. 2). 산악지역에 입지한 곳이 대부분이므로 수원 확보를 위해 우수를 조정지에 저류하여 사용하거나, 자체적으로 지하수를 개발하여 사용하는 경우가 대부분이었다. 조정지 저류수 재활용 여부에 대한 설문에서는 관개용수로 재활용하는 경우가 73.8%로 가장 많았으며, 생활용수 등으로 재활용 하는 경우가 7.5%, 재활용하지 않는 경우도 18.7%로 응답하였다(Fig. 3). 저류수의 재활용은 수원 확보를 통한 비용 절감뿐만 아니라 오염물질의 외부 유출 방지 측면에서도 바람직하며, 재활용 용도에 적합한 적정 수질 유지를 위한 노력이 동반되어야 한다.

조정지 수질관리에 대한 질문에 대상 골프장의 66.2%가 우수에 의한 자연적 교체 외에 인위적인 저류수 교체 및 보충을 고려하지 않고 있으며, 33.8%가 저류수의 일부에서 교체 및 보충을 실시하는 것으로 나타났다. 조정지 저

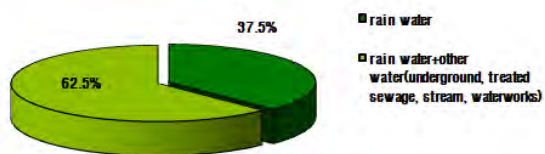


Fig. 2. Distribution of pond water resources.

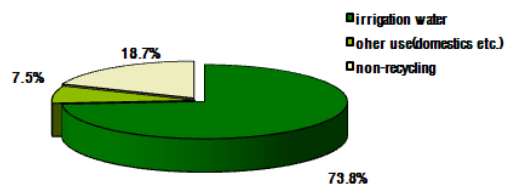


Fig. 3. Usage of recycling water.

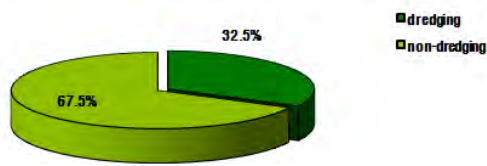


Fig. 4. Dredge ratio of the sediment.

니 준설에 대한 질문에는 준설을 실시하지 않는다는 응답이 67.5%였으며, 준설을 실시한다고 응답한 경우에도 수질 개선 측면 보다는 토사 유입시 수심확보를 위해 실시하는 경우가 많았다(Fig. 4). 준설 주기에 대한 질문에는 준설을 실시하는 경우 1년 이내가 45.5%로 가장 많았으며, 준설 비용 부담으로 2~3년, 3~5년 주기로 실시하는 곳도 각각 18.2%, 27.3%로 조사되었다(Fig. 5). 수질 정화시설에 대한 조사에서는 조사 대상 골프장의 88.8%가 분수, 폭포, 에어레이터 등 폭기 시설을 갖추고 있었으며, 기타 미생물, 응집제 등 약품 처리, 수생 식물 식재 등을 병행하고 있는 것으로 조사되었다.

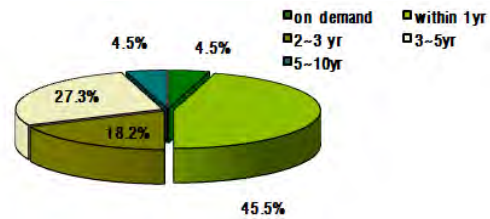


Fig. 5. Dredge cycle of sediment.

3.1.2 수질조사 결과

조정지 연중 수질 변화는 Fig. 6과 같이 DO의 경우 4.9~18.3 mg/L(avg. 10.5 mg/L)였으며, pH는 7.2~10.4 범위로 조사되었다. SS는 1.2~44.0 mg/L(avg. 9.9 mg/L)로 호소 생활환경기준의 III등급, COD는 2.0~18.3 mg/L(avg. 8.6 mg/L)로 V등급, TN은 0.1~15.9 mg/L(avg. 2.5 mg/L)로 VI등급, TP는 0.003~2.156 mg/L(0.114 mg/L)로 V등급, Chl-a는 0.7~87.4 mg/m³(avg. 22.7 mg/m³)로 IV등급에 해당하여 부영양화가 이미 진행중이거나 잠재성이 있는 것으로 확인되었다.

골프장 개장 시기와 운영 체계(회원제, 대중제)에 따른 수질 특성 비교 결과 뚜렷한 경향

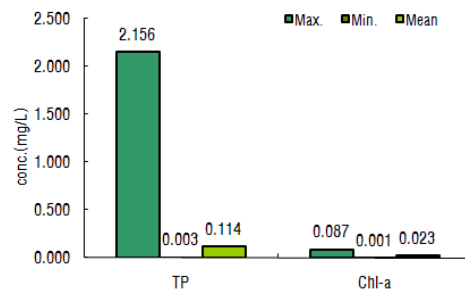
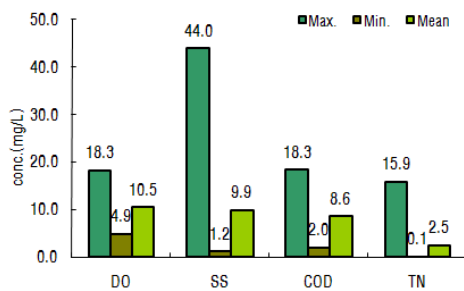


Fig. 6. Annual fluctuation in water quality.

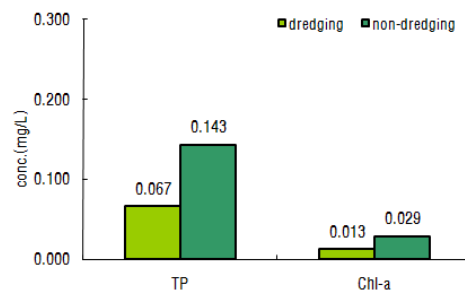
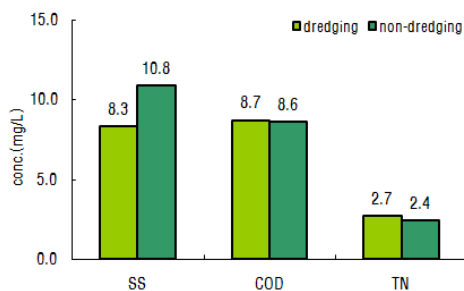


Fig. 7. Differences in water quality due to dredge.

을 보이지는 않으나 전반적인 관리 수준 차이로 9홀 규모 대중제 골프장의 수질이 좋지 않았으며, 개장 5년 미만의 신규 골프장의 조정지 수질이 비교적 양호한 것으로 조사되었다. 골프장 조정지 저니 준설은 수심을 확보하고 전반적인 수환경 개선에 도움이 되며 Fig. 7과 같이 조정지 저니를 준설하는 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 SS, TP, Chl-a가 양호한 것으로 조사되었다.

조정지 저류수의 재활용 여부에 따른 수질

조사 결과(Fig. 8) 재활용 하는 경우 SS, COD, Chl-a는 높으나 영양물질인 TN, TP는 양호한 것으로 조사되었으며, 이는 저류수 재활용으로 수목, 잔디의 영양물질 흡수율이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다. 조정지 저류수의 인위적인 교체 및 보충에 따른 수질 조사 결과, 교체 및 보충하는 경우 SS, Chl-a와 TP는 개선되었으나 COD와 TN은 다소 높게 나타났다. (Fig. 9). 수자원 보호 및 운영비 절감을 위해 불가피한 경우 외에는 저류수 교체보다는 수질

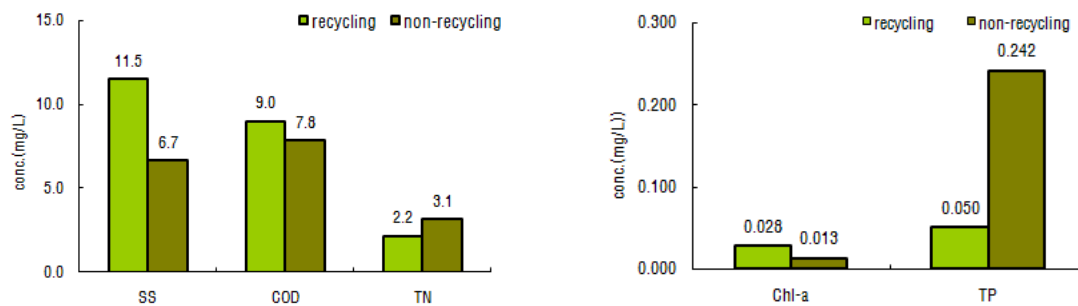


Fig. 8. Differences in water quality due to recycling.

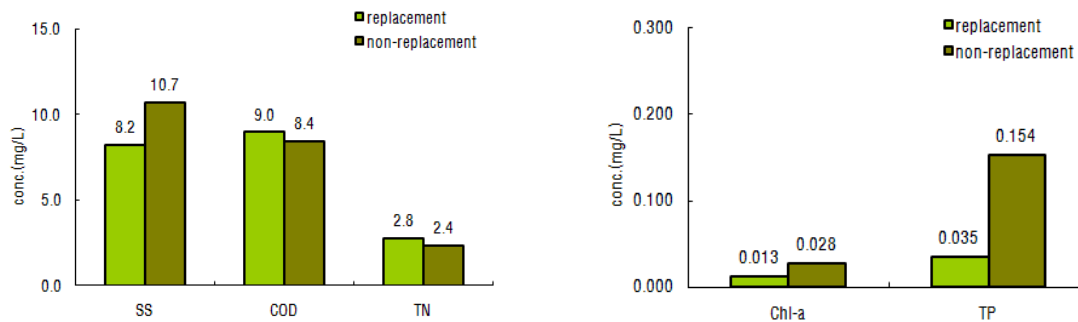


Fig. 9. Differences in water quality due to replacement.

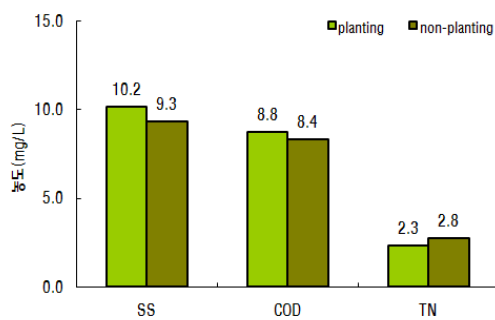


Fig. 10. Differences in water quality due to hydrophyte planting

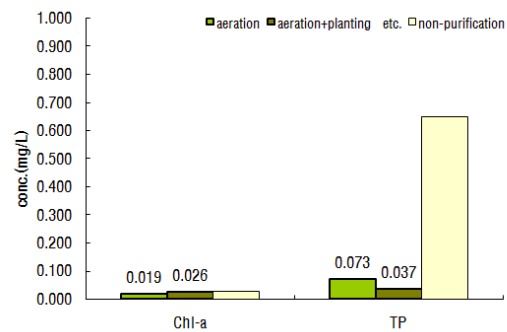


Fig. 11. Differences in water quality due to water purification facilities

정화를 통한 재이용이 바람직하다.

이 밖에 Fig. 10과 같이 수생식물을 식재한 경우 TP 제거에 특히 효과가 있는 것으로 나타났다으며, 폭기시설만 운영하거나 약품처리 등을 병행하는 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 전반적으로 수질 상태가 양호한 것으로 조사되었다(Fig. 11).

조사 결과를 고려할 때 조정지 저류수를 관개용수나 생활용수로 재활용하는 비율이 높고, 외부로의 유출이 적으므로 법적 규제가 아닌 가이드라인으로써 용도에 맞게 골프장 스스로 수질 기준을 만족시키기 위한 노력이 필요할 것으로 보인다.

3.2 부영양화 저감 공법 검토

일반적인 부영양화 저감 대책으로는 유입배수의 처리, 준설 등 저지 처리, 응집제를 이용한 영양염의 불활성화, 조류의 회수 및 처리, 인공폭기 및 순환, 살조제 주입 등이 있으며, 현재 골프장에 적용되고 있는 공법은 폭기, 흡착, 침전, 화학약품을 이용한 응집침전, 수생식물 및 미생물을 이용한 자연 정화 방법 등으로 조사되었으며 각각의 특성은 다음과 같다.

3.2.1 폭기(Aeration)

분수, 폭포, 수중 에어레이터 등을 통해 수체에 인위적으로 산소를 공급하는 방식으로 용존 산소를 높여 수중 생태계를 개선하는 공법이다. 철이나 망간 등 이온의 산화 및 침전, pH의 적정화, 탈기를 통한 이산화탄소 감소, 색도 감소, 조류 제거 등의 효과를 기대할 수 있으며, 황, 질소 화합물의 산화를 통해 조정지 악취를 감소시킬 수 있다. 현재 골프장 조정지에서 가장 보편적으로 사용되고 있는 방법으로 수질 정화뿐만 아니라 조경 요소로서 경관 개선의 효과를 가진다⁵⁾.

3.2.2 흡착(Adsorption)

수중에 용해되어 있는 이온 물질들을 흡착시

켜 제거하는 방법으로 골프장 건설시 활성탄을 포설하여 농약이나 비료 성분들이 흡착되어 조정지나 하류로 유출되는 것을 방지한다. 활성탄 흡착을 통한 유기물 및 색도, 악취 제거 등의 효과를 기대할 수 있다.

3.2.3 침전(Sedimentation)

수중에 부유하는 물질이 중력에 의해 수체로부터 분리되는 것을 이용한 공법으로 조정지 유입전 침전지 설치를 통해 탁도를 유발시키는 모래나 점토, 부유물질의 제거에 효과적이다.

3.2.4 응집침전(Coagulation& Precipitation)

황산 알루미늄, 염화철, 석회 등 응집제를 이용하여 현탁 입자들을 불안정화시켜 입자의 침강성을 높이는 방법으로 인 제거에 효과적이다. 조류가 번성한 경우 일시적인 효과를 기대할 수 있으나 침전물의 제거가 어려우며, 수중 생태계에 미치는 응집제의 영향을 예측하기가 어렵다. 조정지 내에 응집제를 이용하는 방안도 있으나 성층화 현상으로 응집제 적정 주입 및 교반이 어려우며 침전효율이 낮을 경우 침전되지 못할 우려가 있다. 조정지 내부의 침전물을 제거하고, 수심 저하를 방지하기 위해 주기적으로 준설을 실시하는 방법이 있으나 준설 비용이 과다한 것에 비해 수질개선 효과가 크지 않다.

3.2.5 생물학적 처리 방법

수질 정화능력이 뛰어난 미나리, 부레옥잠 등 수생식물을 식재하여 부영양화 원인 물질인 질소와 인, 유기물질을 제거하는 공법이다. 자연스럽고 아름다운 경관 조성에 유리하나 겨울철 고사한 수생식물을 제거하지 않을 경우 수질 악화의 원인이 될 수 있다.

이 밖에도 질소, 인 등 부영양화 원인 물질에 대한 관심이 높아지고 있어 새로운 공법들

이 개발중이나 골프코스의 디자인, 조경, 잔디 품질 등에 대한 내장객의 기대치가 높아져 경관을 해치는 수질 정화 시스템의 도입이 쉽지 않으며, 일반 산업시설에서처럼 수질관리에 막대한 비용을 투자하기 어려운 실정이다.

3.3 인공습지 적용 가능성 검토

기존 골프장 조정지의 대안으로 조정지를 대체한 인공습지 도입을 검토하였다. 습지는 육상 생태계와 수 생태계의 중간에 위치하는 연결통로로 두 생태계로부터 영양염류의 유입이 많으며, 다양한 생물이 서식하여 생산성이 높다. 인공습지(constructed wetland)는 자연습지의 수질 정화기능을 모사하여 야생 동물의 서식지 제공과 도심 내 공원조성 등의 목적으로 건설되는 인공습지의 한 종류이다. 인공습지에서 처리할 수 있는 물질로는 BOD, SS, 질소, 인 및 대장균과 중금속 등으로 알려져 있다. BOD는 침강성 유기물의 침강, 여과 등으로 제거되며 용존성 유기물은 수중 미생물에 의해 제거된다. SS는 습지 내 토양에 의해 여과되며 유속이 느려짐으로 인해 침강에 의해 제거된다. 질소는 습지내의 호기성, 혐기성 조건에서 질산화, 탈질화를 거쳐 제거되며, 암모니아 형태로 휘발되기도 한다. 수중 인의 제거는 흡착과 침전에 의해 주로 제거되며 식물 사멸시 재 무기화(reminerlization) 되기도 하지만 토양 내에 난분해성 유기물로 전환되기도 한다고 보고되고 있다⁶⁾.

인공습지는 수생식물 종류 및 수리학적 특성에 따라 지표흐름형 인공습지, 부유식물형 인공습지, 지하흐름형 인공습지, 지하침투형 인공습지로 구분된다. 지표흐름형 인공습지는 유입수 대부분이 하부토양층 위로 흐르고 하부 토양층은 주로 원래의 토양을 모태로 하는 형태로 국내 대부분의 인공습지 이에 해당된다. 지하흐름형 인공습지는 유입수 대부분이 자갈, 쇄석 또는 토양, 담체로 이루어진 하부로 흘러 표면에서의 흐름을 볼 수 없는 시스템으로 하부층 폐쇄의 단점이 있다. 부유식물습지는 부

레옥잠, 개구리밥 같은 부유식물에 의한 영양염류의 흡수 및 정화, 부유식물의 뿌리와 잎에 형성된 미생물 막에서 오염물질의 분해를 통해 정화되는 시스템으로 식물 고사시 식생 제거의 어려움이 있으나 인공식물섬을 설치하여 이러한 단점을 개선하고 있다. 지하침투형 인공습지는 지하흐름형 인공습지와 지표흐름형 인공습지의 혼합 형태로 유입수의 일부는 지하로, 일부는 지표로 흘러 처리되는 시스템이다⁷⁾.

인공습지 도입은 조정지 전부 또는 일부의 수심을 다양화 하여 수질 정화능이 뛰어난 부레옥잠, 꽃창포, 미나리, 애기 부들 등 수생식물을 식재한 대체습지를 조성하고, 조정지와 잔디가 식재되어 있는 페어웨이 사이에 화학물질의 수계로의 직접적인 유입 방지를 위한 완충지(Fig. 12)를 마련하도록 하는 것이다. 이렇게 조성된 습지형 조정지간 네트워크를 통하여 자연스러운 식생을 유도할 수 있다.



- Stream : bulid up to maintain naturalness and natural ecosystem
- Buffer zone : put and maintain the traditional plants but buffer zone is not required for all golf courses
- Less mowing zone : prevent for flowing chemicals into water system

Fig. 12. Reduction strategy of chemicals inflow into the stream⁸⁾.

이처럼 다양한 형태의 인공습지 도입을 통해 골프장 코스 경관을 해치지 않고, 저렴한 관리비로 적정 수질을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 경관 개선을 통한 골프장 이미지 개선에 많은 기여를 할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론 및 제언

경기도내 골프장 조정지 관리 실태와 수질

조사 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 설문조사결과 대상 골프장의 85%가 인공적으로 조성된 조정지를 보유하고 있으며 (평균 7.4개소), 저류수를 관개용수와 생활용수로 재활용하는 경우가 73.8%, 7.5%로 각각 조사되었다.
2. 설문조사 결과 조정지 저수 준설, 저류수 교체, 수생식물 식재 및 폭기시설 가동 등이 수질 개선에 긍정적인 효과가 있는 것으로 파악되었다.
3. 조정지 수질은 SS(부유물질)은 양호한 수준이나 호소 생활환경기준으로 검토시 Chl-a IV등급, COD, TP는 V등급, TN VI등급으로 조사되어 부영양화가 이미 진행중이거나 잠재성을 가진 것으로 확인되었다.
4. 조정지 저류수의 대부분(81.3%)을 관개용수 및 생활용수로 재활용하고 있으므로 재활용 용도에 맞는 수질 기준(규제 기준이 아닌 가이드라인)을 설정하여 준수하도록 노력해야 한다.
5. 도내 골프장 조정지에 적용되고 있는 공법은 폭기, 흡착, 침전, 화학약품을 이용한 응집 침전, 수생식물 및 미생물을 이용한 자연 정화 방법 등이 있다.
6. 조정지에 수생식물을 등을 이용한 인공습지를 조성함으로써 조정지의 부영양화 방지 및 골프장 경관 개선에 기여할 수 있을 것이다.

친환경적인 골프장 관리를 위해서는 다각적인 노력이 필요하다. 국내 골프장은 용수의 대부분을 지하수 및 우수에 의존하고 있어 용수를 저류하여 반복적인 재활용이 불가피한 실정이다. 따라서, 조정지 저류수의 재활용 용도에

맞는 수질 기준을 마련하여 인공습지 도입 등을 통해 수질을 개선하려는 자발적인 노력이 중요하다.

참고문헌

1. 심규열 등 6인, 2006, 친환경적 골프장 관리 기술, 골프코스管理情報, 통권 제87호 (2006. 10-12), pp.7~12.
2. 김동찬, 권오원, 2001, 골프장 연못의 관리 만족도를 위한 설계기준, 한국조경학회, Vol.29, No.5, pp.84~91.
3. 이병인, 이영경, 1998, 한국정원학회지 16(2), 우리나라 조정용수의 수질현황과 문제점, pp.51~58.
4. 김진호 등 7인, 15(3), 농업용수 수질 기준의 문제점 및 개선대책, pp.179~188.
5. 권오원, 2002, 골프장 연못의 관리 만족도를 위한 설계기준.
6. 최지용, 반양진, 2007, 한국환경정책평가연구원, 저수지 비점오염원 저감을 위한 인공습지의 설치효과 및 개선 방안.
7. 강호정 등 6인, 2005, 환경부, 대체습지의 수질정화기능 강화 기술.
8. 권영환, 2003, 한국환경정책·평가연구원, 골프장 운영시 생태계에 미치는 영향, KEI.
9. 최창현, 2005, 골프장 농약이 환경에 미치는 영향에 관한 연구.
10. 태현숙, 2004, 골프경영과정보. 통권 제23호, 해외연구를 통해 본 골프장에서의 연못 관리, pp.152~57.
11. 김원조, 2005, 국내 골프장 연못의 방수기술.
12. 정기호, 2001, 전통연못의 방수공법에 관한 연구.
13. 김범철 외역, 1999, 호소의 독성 남조류, 동화기술교역.
14. 환경부, 2008, 2008년 상반기 골프장 농약 사용실태 조사결과.
15. Hammer D. A., 1989. Constructed wetlands for wastewater treatment, Water Pollution Control Federation, Alexandria, VA.

분자생물학적 방법에 의한 남조류 독소 유전자의 검출

정주용 · 이경희 · 김미정 · 김웅수 · 원종무 · 김규석 · 송진호 · 심규승 · 최일우 · 오조교 · 최승석
환경생태팀

Molecular Detection of Toxic *Microcystis* Using Multiplex PCR

Ju-Yong Jeong, Kyong-Hee Lee, Mi-Jung Kim, Woong-Su Kim, Jong-Moo Won,
Kyu-Seok Kim, Jin-Ho Song, Kyu-Seung Shim, Il-Woo Choi, Jo-Gyo Oh and Seung-Seok Choi
Environmental Ecosystems Team

Abstract : Algae alert system has been implementing in Korea from 1996. The major targets for this system have been chlorophyll-a and cyanobacterial number. but it has been difficult to discriminate toxic cyanobacteria with the microscopic observation only. There has been little effort to identifying the spatial distribution throughout watersheds in Korea. Therefore, we have performed a PCR-based detection of not only 16S rRNA genes specific to either all *Microcystis* or all cyanobacteria but also genes required for synthesis of microcystins (*mcyB* and *mcyD*). Using multiplex PCR, we tested water samples from reservoir Gwanggyo and found that molecular detection of toxic *Microcystis* and toxin genes were an effective and promising way for the effective algae alert system in Korea.

Key Words : cyanobacteria, *mcyB*, *mcyD*, microcystins, *Microcystis*

요약 : 우리나라에서는 1996년부터 조류예보제를 실시하고 있으며, 주요 인자는 클로로필-a의 농도와 남조류의 숫자이다. 현미경 관찰만으로 독성 남조류와 비 독성 남조류를 구분하기는 매우 어렵다. 우리나라의 경우 전국의 수계에 걸쳐 독성 남조류의 분포를 규명하려는 노력은 별로 없었다. 따라서 이번 연구에서는 PCR을 기반으로 한 분자생물학적 방법을 이용하여 모든 남조류 혹은 모든 *Microcystis*뿐만 아니라 microcystin 독소의 생성에 필요한 유전자를 검출하고자 하였다. Multiplex PCR을 이용하여 광교저수지 시료를 시험한 결과, 이 방법이 독성 *Microcystis*와 독소 생성 유전자의 검출에 효과적이며 조류예보제에도 유용할 것으로 사료되었다.

주제어 : 남조류, *mcyB*, *mcyD*, microcystins, *Microcystis*

1. 서 론

부영양화 현상은 질소, 인 등의 영양염류가 수계에 유입됨에 따라 1차 생산자인 조류가 과다 증식하여 물의 색을 변화시키고 수질을 악화시키는 현상이다. 이러한 현상이 담수에서 발생하는 것을 녹조현상이라고 한다. 녹조현상이 일어난 대부분의 호소에서는 *Microcystis* 속

의 종들이 우점한다고 알려져 있다¹⁾. 남조류가 대량 발생하는 경우 microcystin (Fig. 1) 이라는 독소를 생성하며 인간의 건강에 심각한 위협이 될 수 있다²⁾. 낮은 농도의 남조류 독소에 노출될 경우 건강에 미치는 영향은 알려져 있지 않지만, 상수원에 존재하는 독성 남조류에 장기간 노출될 경우 해로울 수도 있다³⁾.

남조류는 수 생태계는 물론 육지 생태계에

서도 중요한 구성원이며, 담수, 해양, 사막 등을 포함하여 거의 모든 서식지에서 발견된다. 남조류는 이들 생태계에서 광합성과 질소고정에서 주요한 역할을 담당하고 있다⁴⁾.

여러 종류의 *Microcystis*가 microcystin을 생성하며 Microcystin은 질량분석, ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) 및 phosphate inhibition assay를 통해서 분석 가능하고 방법에 따라 민감도 및 특이도가 다르다⁵⁾. 남조류를 검출하기 위해 현재 일반적으로 쓰이는 방법은 광학 현미경을 이용하여 형태를 관찰하는 것이다. Microcystins는 polypeptide synthetase와 polyketide synthase를 포함하는 multi-functional enzyme (Fig. 2)에 의해 생성되지만, 독성 남조류는 비 독성 남조류와 구별되는 형태적 특징을 갖고 있지는 않아 현미경 관찰로는 독성 남조류와 비 독성 남조류를 구별하기 어렵고, 어떤 속(genera)은 독성 및 비 독성 종을 함께 포함하고 있다. 어떤 남조류는 유전학적으로 독소를 생성할 수 있어 독성으로 분류되지만 항상 독소를 생성하는 것은 아니다. 현재는 microcystin을 생성하는 유전자의 DNA 서열이 밝혀져서 PCR을 이용한 검출 방법이 민감도 및 속도 측면에서 많이 이용되고 있다.

자연적 혹은 인간 활동에 의해 생태계가 변화함에 따라, 생태계를 이해하고 그 변화에 대해 예측하고 대처하는 능력이 요구되었다. 우리나라에서는 남조류 대량 발생으로 인한 피해를 사전 예방하기 위해 2007년 현재 전국적으로 18개 호소에서 조류예보제가 실시되고 있으며 광교저수지는 2006년부터 대상이 되었다. 조류예보제의 주요 대상은 클로로필-a와 남조류 세포수이며 남조류의 경우 현미경 관찰에 의존하고 있다. 모든 조류는 클로로필-a를 갖고 있기 때문에 남조류가 절대 우점하는 경우를 제외하고는 남조류 세포수와 상관도가 매우 낮다고 한다. 또한 독성 남조류로 알려진 *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria*는 모두 군체를 형성하여 세포수의 계수가 어렵고 분석자간의 편차가 심하다고 한다⁶⁾.

따라서 이번 연구에서는 조류예보제의 목적을 효과적으로 달성하기 위해 광교저수지를 대상으로 수질변화와 남조류 발생과의 연관성을 파악하고 남조류, *Microcystis* 및 남조류 독소 유전자를 분자생물학적 방법으로 검출하는 방법을 확립하고자 하였다.

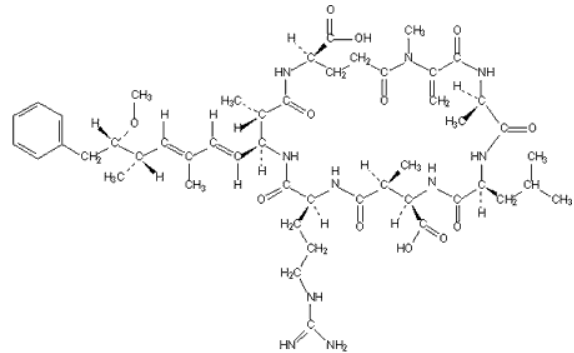


Fig. 1. The structure of microcystin-LR.

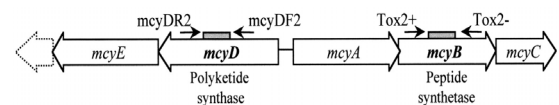


Fig. 2. Microcystin synthetase gene clusters *mcyABC* and *mcyDE*.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료

대상 시료는 광교저수지 표층수이며 4월~11월까지 매주 1회 채수하였다. 채수한 시료는 현장에서 수온, pH, DO, 전기전도도를 측정하고 조류관찰용 시료에는 루골용액을 첨가하였다. 분자생물학적 분석을 위한 시료는 실험실로 옮긴 후 적당량을 0.22 μ m 여과지(Durapore membrane filter, Millipore)와 여과장치를 이용하여 0.2~0.5 L 여과하였다. 또한 비교를 위해 팔당호 4개 지점에서 5월, 9월, 10월의 3회에 걸쳐 시료를 채수를 하여 똑같은 절차로 실험을 실시하였다.

2.2. 분석 방법

2.2.1. 수질분석

조류 발생과 수질과의 연관성을 파악하기 위해 광교저수지 취수탑 부근 표층수를 채수하고 현장에서 수온, pH, DO, 전기전도도를 측정하였고, 실험실에서 BOD, COD, SS, 클로로필-a, T-N, T-P, NO₃-N, NO₂-N, NH₃-N, PO₄-P 항목을 수질오염공정시험기준에 따라 분석하였다.

2.2.2. 조류검사

조류 검사를 위해 루골용액을 첨가한 시료 1 mL를 조류관찰용 chamber에 넣고 현미경 (Zeiss Axioskop2, German)을 이용하여 시료에 존재하는 조류의 종류와 수를 측정하였다.

2.2.3. DNA extraction

DNA를 추출하기 위해 여과지를 튜브에 담아 실험을 진행할 때까지 -20℃로 보관하였다. DNA 추출을 위해 여과지를 절반으로 나누어 새로운 튜브에 옮긴 다음 xanthogenate-sodium dodecyl sulfate buffer (1% potassium ethyl xanthogenate 100 mM Tris-HCl [pH 7.4], 20 mM EDTA [pH 8], 1% sodium dodecyl sulfate, 800 mM ammonium acetate) 2.0 mL를 넣고 70℃에서 2시간 동안 교반하면서 incubation 하고, 다시 얼음위에서 30분간 incubation 한 후 15,000 rpm으로 15분간 원심분리 하였다. 상등액을 튜브에 옮기고 동일 부피의 isopropanol을 가하여 혼합한 후, 실온에서 10분간 incubation 한 후 15,000 rpm으로 20분간 원심분리 하였다. 최종적으로 70% ethanol로 씻어주고 건조한 후 증류수 50 µL를 가하였다.

2.2.4. PCR

호소수로부터 추출된 DNA로부터 남조류, *Microcystis*의 16S rDNA와 microcystins gene 중 *mcyB*와 *mcyD* 부분을 검출하기 위해 Table 1.과 같은 primer를 이용하여 PCR을 실시하였다. PCR은 남조류 16S rDNA를 대상으로 먼저 실

시하고, 양성인 시료를 대상으로 *Microcystis* 및 독소 유전자(*mcyB*, *mcyD*)에 대해 multiplex PCR를 수행하였다. 남조류 16S rDNA를 대상으로 한 PCR은 20 µL 부피로 DNA 2 µL, primer (CYA 108F, CYA 16SCYR) 각각 0.5 µL와 PCR premix (Solgent, Daejeon)를 사용하였고, initial denaturation, 95℃에서 3분, denaturation, 94℃에서 30초, annealing, 55℃에서 30초, extension, 72℃에서 1분30초 35 cycle과 final extension, 72℃에서 6분의 조건에서 수행하였다. Multiplex PCR은 50 µL 부피로 DNA 5 µL, primer 각각 0.2 µL와 PCR premix를 사용하였고, initial denaturation, 95℃에서 5분, denaturation, 94℃에서 30초, annealing, 56℃에서 1분, extension, 72℃에서 30초 50 cycle과 final extension, 72℃에서 15분으로 진행하였다. PCR 산물은 1.5% agarose gel에서 확인하였다.

Table 1. Primers used for PCR detection of cyanobacteria (CYA), *Microcystis* (MIC), and microcystin biosynthesis genes, *mcyB* and *mcyD*

Target	Primer name	Sequence
Cyanobacterial 16S rDNA ⁷⁾	CYA 108F	ACGGGTGAGTAACRCGTRA
	CYA 16SCYR	CTTCAYGYAGGCGAGTTGCAGC
Cyanobacterial 16S rDNA ⁸⁾	CYA 359F	GGGGAATYTTCCGCAATGGG
	CYA 781R	GACTACTGGGGTATCTAATCCCAATT
Microcystis 16S rDNA ^{9,10)}	MIC 184F	GCCGCRAGGTGAAAMCTAA
	MIC 431R	AATCCAAARACCTTCCTCCCC
Microcystin <i>mcyB</i> ¹¹⁾	TOX2P	GGAACAAGTTGCACAGAATCCGC
	TOX2M	CCAATCCCTATCTAAACACAGTAACTCGG
Microcystin <i>mcyD</i> ¹²⁾	<i>mcyD</i> F2	GGTTCGCCTGGTCAAAGTAA
	<i>mcyD</i> R2	CCTCGCTAAAGAAGGGTTGA

3. 결과 및 고찰

3.1. 수질

광교저수지 조류예보제 대상 지점에 대해 4~11월까지 주1회 수질검사결과를 그림 3~4에 나타냈다. 수위는 평균 12 m 이었고 강수량이 가장 많았던 7월말에 최대 15.4 m를 기록한 후 점차 낮아지는 경향을 보였으나 비교적 일정하게 유지되었다. 기간 중 평균 수온은 21℃이었으며 일반적으로 남조류가 최적 증식하는

20℃ 이상 수온은 5월 초부터 10월 중순까지 지속되었다. DO는 기간 동안 7.6~15.8 mg/L의 범위이며 평균농도는 9.7 mg/L이었다. pH는 평균 8.7이며 6월 중순부터 10월 중순까지 8이상을 나타냈다. 전기전도도는 평균 101 $\mu\text{mhos/cm}$ 으로 가을보다는 봄철에 비교적 더 높은 값을 나타냈다.

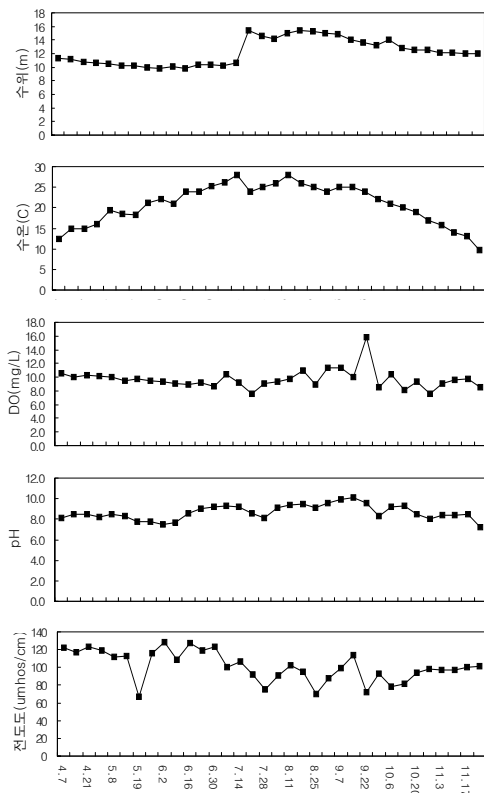


Fig. 3. Changes in water quality (water level, water temperature, DO, pH and EC in the reservoir water).

식물플랑크톤의 현존량 지표인 클로로필-a 농도는 평균 15.4 mg/m^3 로 우리나라 호소생활 환경기준으로 보통이었으나, OECD 기준으로는 부영양화 수준을 나타냈다. 8~10월 사이에 조류예보제 경보기준인 25 mg/m^3 를 8회 초과하였고, 예보제 기준인 15 mg/m^3 를 초과한 경우는 2회였다. COD는 기간 중 평균 7.2 mg/L로 생활환경기준으로 약간나쁨의 수질을 보였으며 클로로필-a 및 SS와 유사한 경향을 보였다.

질산성질소, 아질산성질소 및 암모니아성질소의 합의 평균 농도는 1.546 mg/L이며 강수량이 많았던 시기에 변동은 컸으나 그 외에는 비교적 변동폭이 적었다. $\text{PO}_4\text{-P}$ 는 평균 0.047 mg/L이었으며 7월 중순부터 증가하여 9월 중순에 최대 농도를 보였으나 변화폭은 다른 항목에 비해 비교적 컸다.

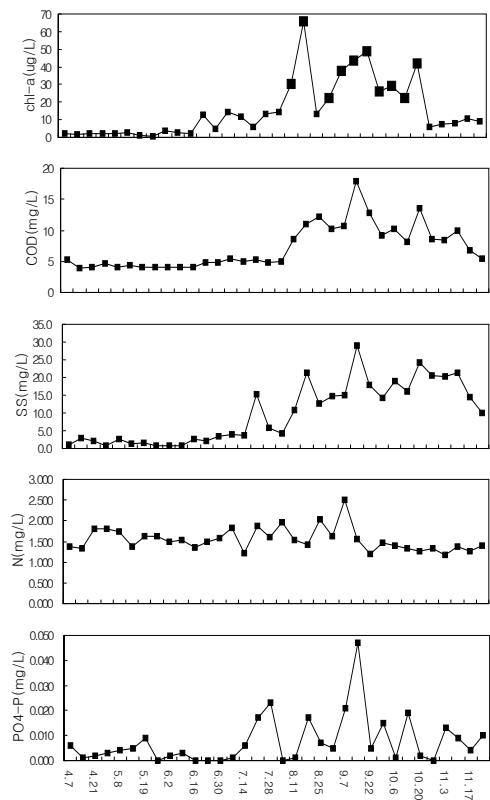


Fig. 4. Changes in water quality (chl-a, COD, SS, Nitrogen and $\text{PO}_4\text{-P}$ in the reservoir water).

3.2. 조류분석

현미경 관찰 결과 광교저수지에서 남조류는 6월초부터 출현하기 시작하여 11월 중순까지 관찰되었다. 6~8월은 *Microcystis*가 출현하기 시작하였으나 개체수는 적었고, 종은 다양하지 않았으며 8월말부터 남조류의 개체수가 증가하기 시작하였다. 조류는 군체를 이루기 때문에 계수 시에 편차가 심한 편이지만 9~10월 중순까지 개체수가 증가하였다. 10월 말부터

남조류 종류가 감소하며 규조류인 *Aulacoseira ambigua*가 다시 나타났으며 11월 중순 이후부터 개체수 및 종이 현저히 감소하였다.

광교저수지에서 관찰된 출현종은 *Microcystis wesenbergii*, *Microcystis aeruginosa* 이었으며 *Anabaena* 는 드물게 출현하였다. *Anabaena*가 우점하여 출현한 팔당호와는 다른 양상을 보였으며 광교저수지의 조류 군집 구조는 비교적 간단하여 출현하는 종의 종류가 적었다.

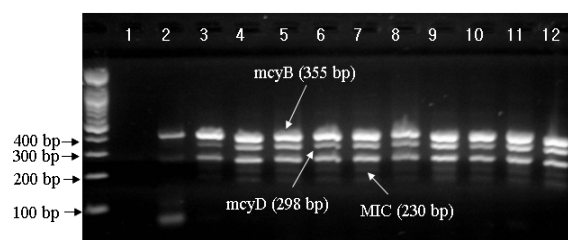


Fig. 5 Multiplex PCR result for detection of toxic *Microcystis* and microcystins biosynthesis genes in reservoir Gwanggyo

3.3. 분자생물학적 분석

남조류의 16S rRNA gene 검출을 위해 CYA 108F, CYA 16SCYR와 CYA 359F CYA 781R의 두 가지 primer를 이용하여 PCR을 수행하였다. 전자에서는 예상대로 1200 bp의 특이적인 PCR 산물을 얻었으나 후자에서는 비 특이적인 밴드도 함께 검출되었다. 따라서 남조류 16S rDNA의 검출을 위한 PCR에는 CYA 108F, CYA 16SCYR를 이용하였다. 남조류의 16S rDNA는 32개 중 16개 시료에서 검출되어 50%의 검출율을 보였다. 비교를 위해 사용한 팔당호 시료 12개 중 10개 시료에서 cyanobacteria의 16S rRNA 유전자가 검출되었다.

남조류의 16S rDNA가 검출된 모든 시료에서 multiplex PCR에 의한 *Microcystis*의 16S rRNA(230 bp), microcystins의 *mcyB*(355 bp), *mcyD* (298 bp) gene이 그림 5와 같이 예상대로 검출되어 이 방법의 유용성이 확인되었다. 또한 이러한 분석결과는 현미경 관찰시 남조류가 발견된 경우 PCR 반응 결과도 양성으로 대부분 일치하였다.

4. 결 론

우리나라에서는 1996년부터 조류예보제를 운영하고 있으며 해마다 이를 확대하는 추세이다. 광교저수지는 비상급수용으로 이용되는 상수원이며 2006년부터 우리 연구원에서 조류예보제를 운영하고 있다.

이번 연구는 조류예보제 기간인 4~10월부터 주1회 수질검사, 현미경 관찰에 의한 남조류 분석, PCR 방법에 의한 남조류, *Microcystis*, 남조류 독소 유전자인 *mcyB*와 *mcyD*의 상관관계를 알아보고자 수행하였다.

수질분석결과 클로로필-a, COD, SS, PO₄-P가 유사한 경향성이 있었고 남조류의 분포와도 연관성이 큰 것으로 보였다. 질소의 경우에는 별다른 연관성을 찾을 수가 없었다. 이러한 경향성은 수온이 높은 여름철뿐만 아니라 수온이 19℃ 이하를 기록한 10월말까지 지속되었다. 이는 부영양화 된 농업용 저수지에서 남조류의 성장률에 중요한 영향인자는 높은 인 농도와 수온이며, 특히 인 농도가 높으면 낮은 온도에서도 성장률이 큰 것으로 나타났고, 영양염류 첨가실험에서 인이 투여된 경우에는 남조류의 성장률이 높아졌으나 질소의 경우에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며¹³⁾, 대청호의 경우에도 인의 농도가 남조류에 의한 녹조현상에 가장 큰 영향 인자로 나타난 연구결과¹⁴⁾와 일치하는 것으로 나타났다.

남조류와 *Microcystis*, 남조류 생성 유전자에 대해 PCR을 이용하여 검출을 시도한 결과 남조류 검출의 경우는 검토한 두 쌍의 primer 중에 하나는 특이적인 PCR 산물을 생성하였다. *Microcystis*와 독소 유전자를 검출하기 위한 multiplex PCR 결과 세 가지 유전자를 효과적으로 증폭할 수 있었다.

국내에서 분자생물학적 방법에 의한 연구는 담수에서 분리된 남조류의 microcystins 생성능을 조사하여 28주 중에서 20주가 microcystins를 생성하는 것으로 나타난 연구¹⁵⁾, 대청호에서 *cpcBA* intergenic spacer (IGS)를 대상으로 남조류의 다양성 연구¹⁶⁾, TOX2P/TOX2M primer가 국내 호소에서 분리된 *Microcystis*가 1000

cells/mL 정도 포함된 호소 시료에서 *mcyB* gene을 검출하는데 효과적이라는 사실을 밝힌 연구^{17,18)} 등이 있으나 이번 연구에서는 광교 저수지를 대상으로 남조류, *Microcystis*, *mcyB*, *mcyD* gene을 분자생물학적인 방법에 의해서 동시에 검출하였다. 앞으로 독소 유전자의 양과 물속에 존재하는 실제 독소의 양 등의 관계를 명확하게 규명한다면 조류예보제의 운영이나 조류발생 관련 정책을 위한 효과적인 하나의 수단일 될 것이다.

참고문헌

1. 김범철, 김호섭, 박호동, 최광순, 박종근, (1999). 국내 호소에서 발생한 남조류의 microcystin 함량과 독성평가, *한국육수학회지*, 32, pp. 288~294.
2. Falomer IR and AR Humpage, (1996). Tumor promotion by cyanobacterial toxins, *physiologia*, 35: 74~75.
3. World Health Organization (1998). *Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information*. Geneva.
4. Whitton, B. A., and M. Potts. (2000). The ecology of cyanobacteria, their diversity in time and space, 1st ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands
5. Chorus J., Batram J (1999). Toxic bacteria to water; A guide to their public health consequences, monitoring and management. E & FN spon, London pp 416.
6. 국립환경과학원 (2007). 2007년도 조류예보제 시행결과보고서.
7. Urbach, E, Vergin, KL, Young, L, Morse, A, Larson, GL, Giovannoni, SJ. (2001). Unusual bacterioplankton community structure in the ultra-oligotrophic Crater Lake, *Limnol Oceanogr.* **46**, pp. 5557~5572.
8. Nübel, U., F. Garcia-Pichel, and G. Muyzer. (1997). PCR primers to amplify 16S rRNA genes from cyanobacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* **63**. pp. 3327~3332.
9. Neilan, BA, Dittman, E, Rouhiainen, L, Bass, RA, Schaub, V, Sivonen, K, Borner, T. (1999). Nonribosomal peptide synthesis and toxigenicity of cyanobacteria. *J Bacteriol* **181**(13), pp. 4089~4097.
10. Anthony J.A. Ouellette, Sara M. Handy and Steven W. Wilhelm (2006). Toxic Microcystis is Widespread in Lake Erie: PCR Detection of Toxin Genes and Molecular Characterization of Associated Cyanobacterial Communities. *Microb Ecol.* **51**(2). pp. 154-65.
11. Dittmann, E B.A. Neilan and T. Borner, (1999). Peptide synthetase genes occur in various species of cyanobacteria. pp. 615~621, New York.
12. Kaebernick, M, Neilan, BA, Borner, T, Dittmann, E (2000) Light and the transcriptional response of the microcystin biosynthesis gene cluster. *Appl. Environ. Microbiol.* **66**(8): 3387~3392
13. 김호섭, 황순진, 공동수, 부영양 저수지에서 남조류의 발달과 천이 및 영향 요인 (2007). *Korean J. Limnol.* **40**(1), p 121~129
14. 이정준, 이정호, 박종근, 대청호의 남조류 수화 발달과 환경요인 변화와의 상관관계. (2003). *Korean J. Limnol.* **36**(3), pp. 269~276.
15. 정원화, 이우성, 박혜경, 임연택, 정현미, 국내 담수에서 분리된 남조류와 Microcystins 생성특성 (2004). *한국물환경학회 공동출판 학술발표회 논문집*, pp. 157~160.
16. Kim, SG et al. Determination of cyanobacterial diversity during algal blooms in Daechung reservoir, Korea, on the basis of *cpcBA* intergenic spacer region analysis.
17. 이경락, 정원화, 김종인, 김한순, 분자생물학적 방법에 의한 남조류의 독소 생성능의 확인 (2007). *Korean J. Limnol.* **40**(1), pp. 149~154.
18. 이현경 등 6인 (2003). 독소 생성 *Microcystis* 검출을 위한 PCR primer의 평가, *한국미생물학회지*, **39**(3), pp. 166~174.

가축분뇨 정화시설의 실증 조사

남우경 · 임흥빈 · 김복준 · 황찬원 · 박현구 · 김은아 · 황선민 · 김태영 · 한송희 · 최승석
수질보전팀

Field Verification of Livestock Wastewater Treatment Facilities

Woo-Kyong Nam, Heung-Bin Lim, Bok-Jun Kim, Chan-Won Hwang, Hyun-Gu Park,
Eun-Ah Kim Sun-Min Hwang, Tae-Young Kim, Song-Hee Han and Seung-Seok Choi
Water Quality Conservation Team

Abstract : This study was conducted to investigate field verification of livestock wastewater treatment facilities which were treated by the biological treatment process. The majority of effluents from target facilities satisfied the effluent guidelines for livestock wastewater in Korea Livestock Manure Management and Utilization Law. Livestock, especially swine wastewater could be treated efficiently by the extended aeration activated sludge system. However, the pretreatment process was essential to remove suspended solids and to obtain the effective operation. In the target facilities, the removal efficiency of suspended solid in the pretreatment process was very high showing approximately 90-95%. It is recommended that T-P is treated by the chemical process utilizing coagulants and T-N is treated by the biological process because the influent BOD/T-N ratio is low. Ultrafiltration and powdered activated carbon were not effective in spite of using for the removal of color and residual organic matters.

Key Words : livestock wastewater, pretreatment, wastewater treatment, BOD/T-N ratio, extended aeration activated sludge system

요약 : 본 연구는 경기도내 허가규모 가축분뇨 정화시설의 처리현황과 시설 및 운영현황에 대한 실증 데이터를 확보하고자 수행되었다. 허가대상 가축분뇨의 정화처리시설은 '09년 강화되는 방류수 수질기준 준수가 가능한 수준이며, 조사대상 대부분의 시설들이 현재도 강화되는 방류수 기준을 만족하고 있었다. 조사대상 시설의 경우 고액분리를 위해 응집제를 이용한 고성능 고액분리기를 사용하는 경우가 많았으며 고액분리 과정에서 오염물질이 상당부분 제거되었다. 특히 주처리 대상인 부유물질은 제거율이 90~95%로 상당히 높았다. 주처리공정으로는 무산소조를 따로 두거나 간헐폭기형식의 변형 장기폭기법을, 생물학적 처리후 슬러지와 처리수의 분리를 위해서 응집제를 이용한 강제 고액분리 방식을 이용함으로써 안정적인 처리수를 확보하고 있었다. 생물학적 처리공정의 경우 유입수의 BOD/T-N비는 대부분 5미만으로 나타나 T-N은 생물학적 처리를, 인은 응집제를 이용한 화학적 처리가 적절한 것으로 판단된다. 잔류 유기물 및 색도 제거를 위해 후처리시설로 한외여과, 또는 분말활성탄 등을 이용하고 있었으나 효율면에서는 한계가 있었으며 비용면에서도 과다한 면이 있어 제대로 운영되지 않는 경우도 많았다.

주제어 : 가축분뇨, 전처리, 정화처리, BOD/T-N비, 장기폭기법

1. 서 론

2007년 9월 가축분뇨 관리 및 이용에 관한 법률이 시행되면서 가축분뇨를 정화처리하기보다는 퇴비화 또는 액비화하여 자원으로 이용하는 데 주안점이 맞추어져 있다. 이러한 정책전환의 배경에는 크게 두가지 이유를 들 수 있다.

첫째는 경종농가와 연계한 자연순환농업으로의 전환이다. 즉 가축분뇨에 포함되어 있는 질소 및 인과 같은 영양물질을 농지에 공급하여 친환경적이고 자연순환적으로 가축분뇨를 이용하겠다는 이상적인 목표이다.¹⁾

둘째는 가축분뇨의 경우 정화처리보다 자원화가 효율면, 관리면, 비용면에서 훨씬 유리하다는 판단에서이다. 가축분뇨의 정화처리는 다른 처리법에 비해 설치비·운영비 과다, 전문적인 관리 요구, 희석수 필요 등의 단점을 가지고 있으며, 2009년부터 질소, 인 등이 추가규제 되는 등 점점 강화되는 방류수 기준을 준수하기에 어려움이 따를 것으로 보이기 때문이다.

가축분뇨의 자원화는 경제적, 환경적, 이용적 등 여러 측면에서 바람직한 현상이며 다른 나라들도 가축분뇨를 최대한 자원화 하려는 노력을 하고 있다. 그러나 우리나라의 경우 좁은 국토면적으로 인해 시용면적이 작고, 주거지역과 인접해 있어 자원화가 어려운 실정이다. 특히 축종면에서도 일정부분 초지를 확보하고 양축되는 젓소나 퇴비화 등이 비교적 용이한 육우 등에 비해 사육밀도가 높고 자원화가 어려운 양돈이 58%를 차지하고 있는 점도 자원화가 어려운 이유이다.

현재 우리나라의 경우에도 육우나 닭의 분뇨는 거의 자원화 하고 있으며 젓소와 돼지의 분뇨 일부를 고액분리하여 고상은 퇴비화하고 액상은 정화처리 또는 액비화 하고 있는 실정이다. 따라서 자원화로의 정책전환이란 결국 젓소와 돼지의 분뇨 중 뇨(액상) 처리에 있어서 정화처리보다는 액비화를 유도하는 것으로 볼 수 있다.

이 중 젓소의 경우 발생량이 많지 않고 정화

처리하는 비율도 크지 않으므로, 결국 가축분뇨의 자원화 전환이란 양돈농가의 뇨의 액비화 처리로 요약될 수 있다.

그러나 앞서 언급된 바와 같이 양돈농가의 분뇨 처리는 정화처리든 액비화든 쉽지 않다. 현재 신고규모의 소규모 양돈농가는 공공처리를 계획하고 있으며, 사육규모 2500두 이상이면 자원화에 한계가 있다는데 공감대를 형성하고 있고, 사육규모 5000두가 넘어가면 사실상 자원화는 불가능하다. 뿐만 아니라 허가규모 이상 양돈농가의 경우 퇴비화, 액비화, 정화처리의 비용을 비교했을 때 수분함량이 높고 오염농도가 높은 양돈분뇨의 특성상 오히려 정화처리가 경제적인 것으로 보고 되어 있다.²⁾

이와 같이 양돈분뇨의 경우 정화처리는 불가피한 부분이 있으며 처리시설로 유도되어야 할 해양투기되는 가축분뇨 대부분이 허가규모의 양돈분뇨이고³⁾ 양돈규모가 점점 커지는 상황을 감안할 때 자원화만 주장할 수는 없는 실정이다.

따라서 정화처리시설 등을 보급한 이후, 가축분뇨 정화시설에 대한 많은 연구가 이루어진 만큼 일반적인 사실이나 통계 등에 의존한 정화처리시설이 아닌 직접적이고, 사실적이고 현실적인 자료에 근거해서 정화처리시설을 검토, 지원해야 할 필요가 있다. 그러나 많은 가축분뇨 자료에도 불구하고 개별가축분뇨 정화시설에 대한 구체적인 사례나 시설현황, 처리현황에 대한 실증자료를 찾아보기 힘들다. 또한 관련 자료들이 실제 정화처리 적용이 어려운 신고규모의 소규모 농가에 중심이 맞추어져 실제 허가규모에서 운영되는 정화처리를 현실적으로 반영하지 못하고 있는 경우도 많다.

이에 본 연구에서는 경기도내 허가규모 정화처리시설의 방류수를 분석하여 방류수 준수여부 및 처리현황에 대하여 조사하였다. 또한 허가규모 양돈농가 내 설치되어 있는 개별가축분뇨 정화처리시설을 방문하여 고액분리 및 생물학적 처리, 후처리 등이 실제로 어떤 방식으로 운영되고 있는지에 대해 면밀히 검토하여 정화시설의 시설현황 및 운영현황 등에 대하여 실

증데이터를 확보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조사대상

가축분뇨 정화시설은 주로 양돈농가에서뇨 처리를 위해 설치하고 있으며, 규모의 경제성⁴⁾, 즉 규모가 커질수록 경제적인 시설로 규모가 작은 신고규모 농가에서는 적합하지 않은 것으로 알려져 있다. 실제로도 주로 허가대상농가에서 설치 운영중에 있다. 따라서 경기도 내 허가대상 가축분뇨 정화처리시설을 대상으로 하여 조사를 진행하였다.

2.2. 조사방법 및 시료분석

가축분뇨 정화처리시설의 처리현황을 조사하기 위하여 직접채수와 시·군에서 의뢰한 가축분뇨 정화처리시설 방류수 57개 시료를 분석하였다.

분석항목으로는 현재 방류수 기준 항목인 BOD와 SS 그리고 2009년 9월부터 규제되는 T-N과 T-P 4 항목으로 하였으며 일부 시료에 대해서는 COD_{Mn}과 색도를 추가로 분석하였다. 분석방법은 수질오염공정시험기준⁵⁾에 따랐으며 항목별 분석방법은 Table 1과 같다.

Table 1. Analytical methods for water quality

Items	Methods	Instruments
BOD	Membrane electrode	DO meter, Incubator(20℃)
SS	Glass fiber filter disk	Filtering apparatus
T-N	TN-Continuous monitoring method	Continuous water monitoring equipment
T-P	TP-Continuous monitoring method	"
Color	UV Spectrophotometric	UV-VIS spectrophotometer

또한 현재 농가에서 실제로 운영되고 있는 가축분뇨 정화처리시설의 시설현황 및 운영현황을 파악하기 위하여 5개 시·군, 16개 가축분뇨정화처리시설을 방문하여 전처리, 주처리, 후처리 공정에 대한 조사를 실시하였으며 유입수 및 유출수 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

허가 규모 이상의 개별 가축분뇨처리시설 방류수를 대상으로 하여 BOD, SS, T-N, T-P에 대하여 분석하였으며 일부 시료에 대해서는 COD_{Mn}과 색도를 추가 분석하였다. 또한 5개 시·군, 16개 가축분뇨 정화처리시설에 대하여 처리공정 검토와 유입수 및 방류수 분석을 실시하였다.

3.1. 가축분뇨정화처리시설의 처리현황

직접 채수와 시군에서 의뢰한 가축분뇨 방류수 57건에 대하여 현재 방류수 기준항목인 BOD와 SS 그리고 2009년 9월부터 추가 규제되는 T-N, T-P를 분석하였다. 각각의 시료는 No.1~No. 57의 형태로 하여 번호로 나타내었으며 분석결과를 Fig. 1~Fig. 4에 나타내었다. Fig. 1에는 각각의 시료에 대한 BOD농도를 나타내었다. 방류수 기준(150 mg/L)을 초과한 값들은 No. 24와 No. 42 등과 같이 농도 측 최대값에 점으로 나타내었고 측정값을 따로 표시하였다. BOD의 경우 Fig. 1에서와 같이 5개 시료가 방류수 기준을 초과하였고 대부분이 50 mg/L 미만으로 검출되었다. Fig. 2에는 각각의 시료에 대한 부유물질(SS)의 농도를 나타내었다. 8개 시료가 방류수 기준을 초과하였으며, BOD와 마찬가지로 대부분이 50 mg/L 미만으로 검출되었으나 BOD와 비교할 때 다소 높은 농도를 보이고 있다.

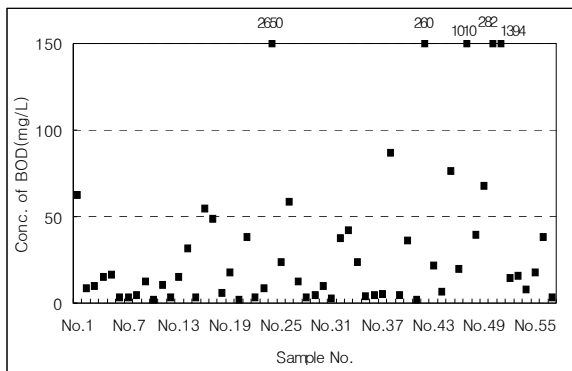


Fig. 1. Effluent conc. of BOD at each facility.

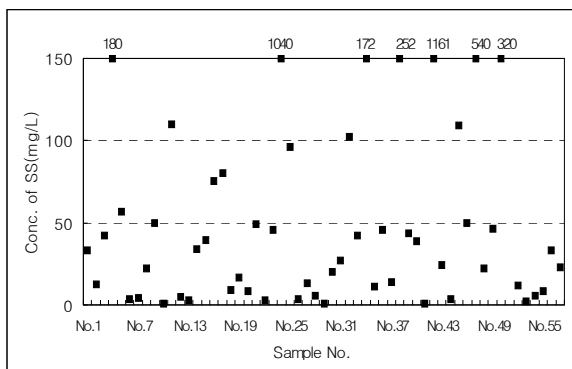


Fig. 2. Effluent conc. of SS at each facility.

Fig. 3과 Fig. 4에는 각각 방류수중의 T-N과 T-P 농도를 나타낸 것이다.

T-N은 지금은 규제하고 있지 않은 항목이나 많은 시설들이 규제를 대비하여 무산소조를 따로 운영하거나 간헐폭기 형식으로 질소제거가 이루어지고 있었다. 물론 아직 질소제거를 실시하지 않는 시설도 있으나, 이런 시설들을 감안하여 높게 측정된 T-N농도를 제외하더라도 T-N의 경우 방류수중의 농도는 50~400 mg/L로 비교적 높게 나타났다. 가축분뇨의 경우 유입수의 T-N 농도가 매우 높고 상대적으로 탈질시 필요한 유기물의 농도가 낮아 처리하기 가장 어려운 항목이다.⁶⁾ 허가대상 정화처리시설의 경우 총질소(T-N)의 방류수 수질기준이 850 mg/L으로 높게 설정되어 있어 현재에도 강화된 방류수 기준을 대부분 만족하고 있으나 특정지역의 경우 총질소(T-N) 방류수기준이 260 mg/L로 기준을 안정적으로 만족시키기 위해서는 탈질조에 유기물 공급 등의

노력이 필요할 것으로 사료된다. 내년부터 기준적용되는 총인(T-P) 역시 가축분뇨 유입수에 높은 농도로 존재하나 응집, 침전으로 쉽게 제거되므로 방류수 기준을 만족시키기에는 어려움이 없는 것으로 나타났다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 현재에도 기준을 초과하는 시료는 한건도 없었으며 대부분이 0.1~20 mg/L 범위로 나타났다..

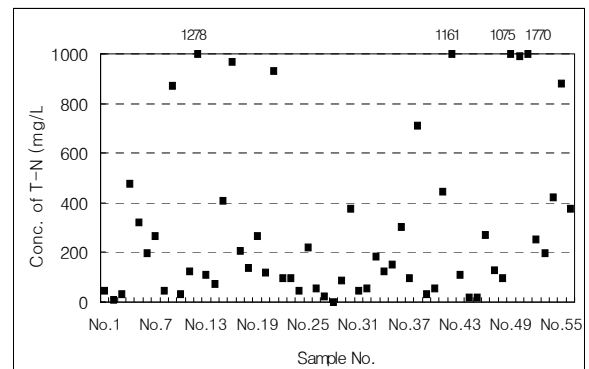


Fig. 3. Effluent conc. of T-N at each facility.

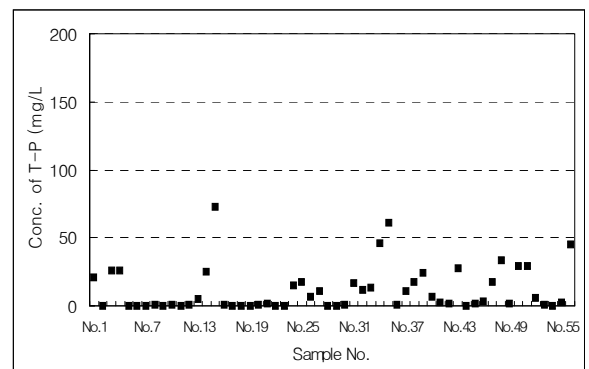


Fig. 4. Effluent conc. of T-P at each facility.

Fig. 5는 방문조사가 이루어진 16개 가축분뇨 정화처리시설의 방류수에 대하여 BOD, COD_{Mn}, 색도를 분석한 결과이다. 그림에서와 같이 BOD 농도는 3~60 mg/L로 비교적 낮게 나타났음에도 불구하고 COD_{Mn} 농도는 50~350 mg/L으로 높았으며 색도 또한 110~880도로 매우 높았다. 고농도의 유기물을 함유한 축산폐수 등을 생물학적으로 처리할 경우 미생물의 생성과 사멸에 따른 대사과정의 부산물로 난분해성인 SMP(soluble microbial

product)가 다량 생성되며, 생성된 SMP 등에 의해 처리수에 높은 COD_{Mn}와 색도가 잔류하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

육안으로 보았을 때에도 가축분뇨의 경우 생물학적 처리가 완전히 이루어진 BOD 5 mg/L 미만의 방류수의 경우도 옅은 노란색을 띠고 있으며 대체로 옅은 갈색~진한 갈색을 띠고 있었다. 조사대상 농가에서 색도제거를 위해 분말활성탄을 이용한 후처리까지 하는 등 상당한 노력을 기울이고 있었으나 개별농가에서의 색도 제거는 효율면에서 한계가 있었다. 색도와 경향을 같이하는 COD_{Mn}의 경우 개별 정화처리시설의 방류수 허용기준항목에는 없으나 가축분뇨 공공처리시설의 경우 COD_{Mn}에 대한 규제기준이 50 mg/L이하로 낮게 설정되어 있어 총질소(T-N)와 더불어 단독처리로는 기준을 만족시키기가 어려운 가축분뇨의 특성을 Fig. 5에서 보여주고 있다.

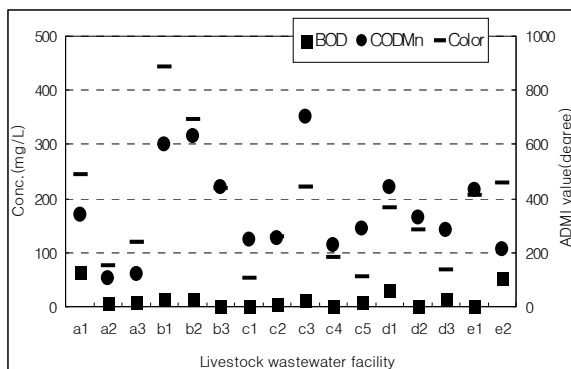


Fig. 5. Conc. of BOD, COD_{Mn}, color at each facility.

3.2. 가축분뇨정화처리 공정

양돈 분뇨의 경우에는 순수하게 한가지 방법으로 처리하기가 어렵다. 즉, 퇴비화 하기에는 뇨의 성분이 너무 많아 수분조절제인 톱밥, 왕겨 등이 과량으로 필요하므로 경제적으로 불리하며, 액비화 또는 정화처리하기에는 SS와 BOD의 농도가 너무 높다. 따라서 양돈 분뇨의 처리를 위해서는 고액분리를 통하여 고체부분

Table 2. Specification of target livestock wastewater treatment facility

Facility	Type	Capacity (ton/day)	Pre-treatment	Biological treatment	Advanced treatment
a1	Scraper	50	DAF	Extended A/S → Sed.	Sandfilter
a2	Scraper	100	DAF	Extended A/S → Sed.	Sandfilter
a3	Conventional	200	Screen	A20→Sed	Aeration lagoon
b1	Conventional	20	Sawdust filtration	Extended A/S → Sed.	Sabilization lagoon
b2	Slurry	30	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
b3	Slurry	20	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
c1	Slurry	100	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
c2	Slurry	18	Biological reactor	Extended A/S →Chemical prticipation	-
c3	Slurry	20	Biological reactor	Extended A/S →Chemical prticipation	-
c4	Slurry	20	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
c5	Slurry	40	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
d1	Slurry	40	Sed.	Extended A/S → Sed.	U.F.
d2	Slurry	50	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
d3	Slurry	90	Beltpress	Extended A/S →DAF	A/S (Powered A/C)
e1	Slurry	20	Screen	Extended A/S → Sed.	Sndfilter
e2	Slurry	25	Biological reactor	Extended A/S →Chemical prticipation	-

은 퇴비화 하고 액상 부분은 정화처리 또는 액비화 하는 2단공정이 주를 이루고 있다.

조사대상 농가 역시 모두 고액분리 하여 고체부분은 퇴비화, 액상부분은 정화처리하고 있었으며, 이중 정화처리 시설에 대한 시설현황과 운영 및 처리현황에 대한 조사를 실시하였다. 조사대상 시설은 5개 시·군 16개 가축분뇨 정화처리시설이며 시설의 규모는 18~200톤/일이 었다. 분과 뇨가 분리되어 유입되는 scraper 돈사와 채래식 돈사가 4개소, 슬러리 돈사가 12개소였으며 주처리 방법으로는 모두 무산소조를 운영하거나 간헐폭기 하는 형식의 변형장

기폭기법을 사용하고 있었다. 대상시설의 세부 사항을 Table 2에 나타내었다.

3.2.1 전처리(고액분리) 공정

Table 3에 배출형태에 따른 가축분뇨의 항목별 농도를 국내에서 발표된 자료를 종합적으로 정리하여 나타내었다. 가축분뇨의 농도는 사육방법, 사료종류, 집수조건 등에 따라 차이가 있으나 양돈농가의 대부분을 차지하고 있는 slurry형태의 분뇨의 경우 평균 BOD가 46,000 mg/L, 평균 SS가 68,000 mg/L로 매우 높아 적절한 전처리(고액분리) 없이는 처리가 불가능한 수준이다. 따라서 양돈분뇨의 경우 전처리(고액분리)는 가장 중요한 공정이라고 할 수 있다.⁸⁾

Table 3. Characteristics of typical livestock wastewater

Type	Slurry Type		Scraped Type	
Items	range	average	range	average
BOD (mg/L)	12,000-75,000	46,300	4,800-11,360	6,800
SS (mg/L)	36,000-100,000	68,000	2,000-14,000	8,860
T-N (mg/L)	2,000-10,000	6,220	1,420-7,100	3,750
T-P (mg/L)	560-1,200	720	30-215	130

고형물을 다량으로 제거하면 할수록 후속 생물학적 처리 공정이 원활해 지는 것은 자명한 일이다.

조사대상 정화처리시설의 고액분리 정도를 알아보기 위하여 고액분리의 탈리여액인 생물학적 처리공정의 유입수 농도를 측정하여 Fig. 6~Fig. 9에 나타내었다. 측정결과 생물학적 처리공정의 유입수의 농도 범위는 BOD가 1,900~12,000 mg/L, SS가 200~6,700 mg/L, T-N 400~5,400 mg/L, T-P 10~190 mg/L로 나타났다. 각 시설별로 유입수의 농도차이가 크나 고액분리 전 농도인 Table 3의 농도와 비교했을 때 고액분리과정에서 오염물질이 상당부분 제거되고 있음을 알 수 있다. 특히 주처리 대

상인 부유물질(SS)의 경우 고액분리후의 농도는 원수 농도의 1/10~1/20수준으로 제거율이 상당히 높았다. 생물학적 처리에서 부유물질(SS)은 MLSS, 폭기량, 시설의 유지관리 등에 있어서 가장 큰 영향을 미치는 인자로 고액분리의 주 목적이라 할 수 있다.

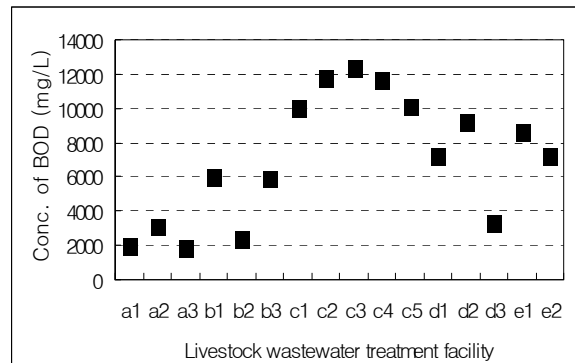


Fig. 6. Conc. of BOD in influent livestock wastewater.

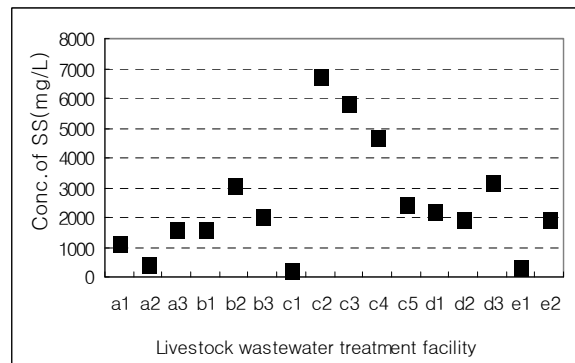


Fig. 7. Conc. of SS in influent livestock wastewater.

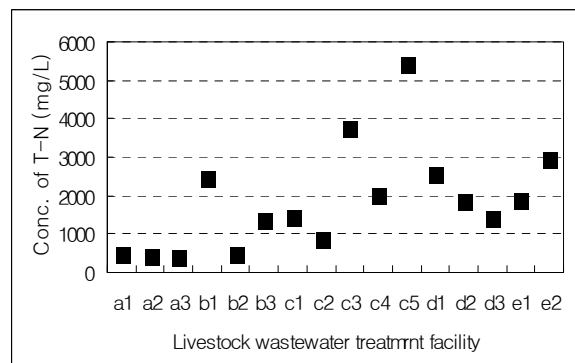


Fig. 8. Conc. of T-N in influent livestock wastewater.

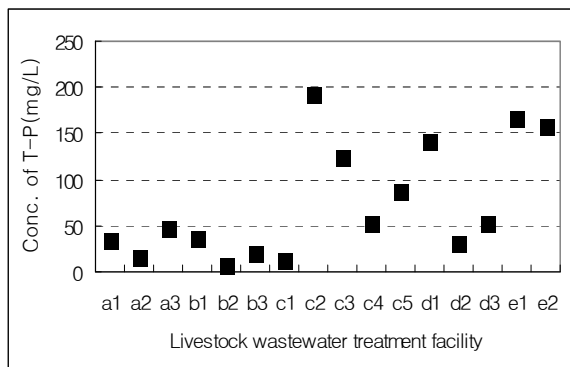


Fig. 9. Conc. of T-P in influent livestock wastewater.

조사대상시설의 전처리(고액분리) 방식을 Table 2에 나타내었다. 전처리 방식으로는 혐기성 소화, 호기성 소화, 톱밥여과 등이 있으나 조사대상 시설의 경우 응집제를 이용한 고성능 고액분리기를 가장 많이 사용하고 있었다. 고성능 고액분리기의 장점은 다른 방식에 비해서 간단하며 고액분리 효율이 높고, 안정적인 운영이 가능하다는 것이다. 원활한 후속 생물학적 처리를 위해서는 전처리(고액분리)과정에서 고형물을 다량으로, 안정적으로 제거하는 것이 바람직한 것은 당연한 일이지만 경제적인 이유로 고성능 고액분리기를 활용하지 않았으나 최근에는 이의 중요성이 점차 인식되어지고 있는 것으로 보인다.

고성능 고액분리기중 주로 벨트프레스를 이용하고 있는 것은 데칸터(원심분리형 탈수기)같은 탈수기는 기본적으로 매뉴얼 숙지가 필수인 반면 벨트프레스는 2~3일만 숙련되면 누구나 할 수 있다는 장점 때문인 것으로 판단된다.

3.2.2 주처리(생물학적 처리) 공정

양돈 분뇨는 유기성 폐수로서 생물학적으로 처리하는 것이 적절하며 조사대상시설 역시 모두 주처리 공정으로는 생물학적 처리방식을 이용하고 있었다.

근래에 설치된 시설의 경우 모두 질소의 제거를 위하여 무산소조를 두어 질소를 생물학적으로 제거하고 있었으며, 기존시설 역시 간헐폭기 형식으로 질소제거를 위한 무산소조를 운영

하고 있는 경우가 많았다. 인은 A2O 공법을 운영하고 있는 한 지점을 제외하고는 응집제를 이용하여 물리화학적 방법으로 제거하고 있었다. Fig. 10에 조사대상시설 유입수의 BOD/T-N비를 나타내었다.

질소와 인을 생물학적으로 처리하기 위해서는 유기물(BOD)이 필요하다.⁹⁾ 일반적으로 탈질을 위한 최소 BOD/T-N비는 3이상이며 탄소산화와 질산화를 동시에 이루기 위해서는 BOD/T-N비는 5이상을 유지해야 하는 것으로 알려져 있다. 또한 BOD/T-P비가 20이상이면 T-P를 90%이상 제거할 수 있다고 알려져 있다.¹⁰⁾¹¹⁾ 이런 보고들을 고려할 때 Fig. 10에서처럼 대체로 BOD/T-N 비가 5미만인 양돈 가축분뇨의 경우 질소는 생물학적 처리로 인은 응집제를 이용한 물리화학적 처리로 제거하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

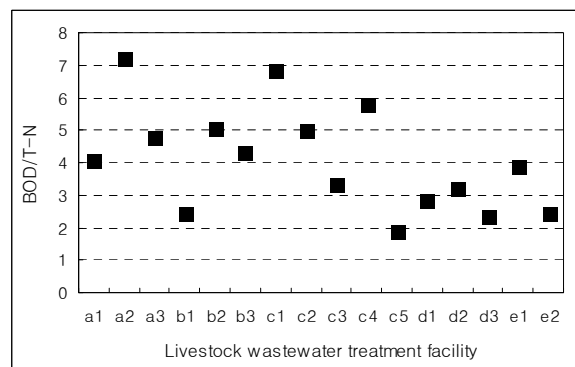


Fig. 10. BOD/T-N ratio of influent livestock wastewater.

생물학적 처리와 함께 관심을 가져야 하는 것이 생물학적 처리 후 슬러지와 처리수의 분리 방법이다. 조사대상 시설에서 MLSS가 비교적 높게 유지되는 슬러리 돈사의 경우 대부분이 가압부상 또는 약품침전의 형태로 응집제를 이용하여 강제 고액분리 시키고 있음을 Table 2를 통해 알 수 있다.

생물학적 처리의 어려움은 침전조 관리의 어려움이라 할 수 있다. 침전이 잘되기 위해서는 SVI(슬러지용량지표)가 50~150, MLSS 5000 mg/L 이하, 일정한 BOD-MLSS부하를 유지하여야 하는 어려움이 따른다. 이는 운전과정에

고도의 기술이나 경험을 필요로 하며 처리가 침전조 효율에 따라 결정된다. 특히 양돈폐수처럼 고농도 유기물 폐수로서 MLSS가 높고 SRT가 긴 경우 침강성을 유지하기가 매우 어렵다.¹²⁾ 따라서 대부분 비전문가가 운영하고 있는 조사대상 시설에서는 침전조 관리의 어려움을 해소하기 위하여 응집이라는 단위조작을 통하여 혼합액 전량을 강제로 고액분리함으로써 안정된 처리수질을 확보하고 있었다. 뿐만 아니라 응집은 추가 규제되는 인의 효율적 제거가 가능하며 색도도 저감시킬 수 있다.

3.2.3 후처리공정

가축분뇨 정화처리 공정의 후처리공정은 생물학적 처리후 잔존하는 오염물질을 추가제거하기 위한 공정으로 처리수의 안정성을 유지하기 위한 공정이다. Table 2에서 조사대상 시설의 후처리공정을 살펴보면 미제거된 부유물질을 제거하기 위한 모래여과 또는 한외여과와 잔존 유기물과 색도 제거를 위한 미생물조로 크게 나눌 수 있다. 특히 미생물조 운영시 분말활성탄을 투입하여 각종 유해물질과 색도제거에 많은 노력을 기울이고 있다. 하지만 후처리공정은 효율면에서 한계가 있고 때로 비용이 과다한 면이 있어 제대로 운영하고 있지 않는 곳도 많았다.

350 mg/L, 100~800 도로 분석되어 가축분뇨의 경우 생물학적 처리가 완전히 되더라도 난분해성 유기물질과 민원의 대상이 되는 색도제거가 어려운 것으로 나타났다.

3. 조사대상시설의 경우 고액분리를 위해 응집제를 이용한 고성능 고액분리기를 이용하는 경우가 많았으며 고액분리후의 탈리여액, 즉 생물학적 공정으로의 유입수는 BOD가 1,900~12,000 mg/L, SS가 200~6,700 mg/L, T-N 40~5,400 mg/L, T-P 10~190 mg/L로 나타나 고액분리과정에서 오염물질의 상당부분 제거되고 있음을 알 수 있었다.

4. 조사대상시설 유입수의 BOD/T-N비를 조사한 결과 대부분이 5미만으로 질소는 생물학적 처리, 인은 화학적 처리가 적절한 것으로 판단된다.

5. 침전지 관리의 어려움을 해소하기 위해 생물학적 처리후의 슬러지 분리방식으로 대부분의 시설이 가압부상 또는 약품침전의 형태로 강제 고액분리 방법을 사용함으로써 안정된 처리수질을 확보하고 있었다.

6. 조사대상 시설의 경우 생물학적 처리 후 잔존 유기물과 부유물질, 색도 제거를 위한 후처리시설로 한외여과, 분말 활성탄 등을 이용하고 있었으나 효율면에서 한계가 있거나 때로는 비용이 과다한 면이 있어 제대로 운영되지 않는 경우도 많았다.

4. 결 론

경기도내 허가대상 가축분뇨 정화처리시설의 처리현황과 시설 및 운영현황 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 허가대상 가축분뇨 정화처리시설은 강화되는 방류수기준 준수가 가능한 수준으로 조사대상 대부분의 정화시설들이 현재도 T-N, T-P 기준을 만족하고 있었다.
2. 허가대상 가축분뇨 정화처리시설의 방류수는 3~60 mg/L의 낮은 BOD 농도에도 불구하고 방류수의 COD_{Mn} 농도와 색도는 각각 60~

참고문헌

1. 농림부, 2002, 가축분뇨 자원화를 위한 공동 조직운영 모델개발에 관한 연구 보고서.
- 2.곽정훈 외 8 (2006), 양돈농가에서의 돼지분뇨처리 방법별 시설비 및 운영비 조사분석 연구, 한국축산시설협회 06 제 11회 학술논문발표회, 127-132.
3. 경기도 (2007), 가축분뇨 관리 및 이용계획.
4. 한국농촌경제연구원 (2000), 가축분뇨처리시설의 시설비 및 운영비 조사연구 보고서.
5. 환경부 (2008), 수질오염공정시험기준.

6. 과기부 (2000), 질소함유 고농도 유기폐수의 생물학적 처리공정기본설계 기술 개발.
7. Lee, S. I., Park, J. H., Ko, K. B., and Ben, Koopman (1997), Effect of fermented swine wastes on biological nutrient removal in sequencing batch reactors, *Water Res.*, **31**(7), 1807-1812.
8. 안재환, 이현동 (2000), 축산폐수의 적정관리 방안 연구, 한국물환경학회지, 제 **16**권 제 2호, pp. 255-264.
9. 이상민, 정진영, 신정훈, 안대회, 정윤철 (2001), 축산폐수 질소제거 효율 향상을 위한 복합형 공정, 대한환경공학회, Vol. **23**, No. 4, pp. 681-687.
10. Maekawa, T., Liao, G. M., and Feng, X. D. (1995), Nitrogen and phosphate removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonia crystalization process, *Water Res.*, **29**(12), 2643-2650.
11. 황규대, 조철휘, 정인모 (1999), 무산소-호기공정을 이용한 축산폐수 처리에서 유입수의 C/N비와 내부반송률이 질소 제거에 미치는 영향, 대한환경공학회, Vol. **21**, No. 11, pp. 2205-2220.
12. 신정훈, 정윤철, 노수홍, 이상민, 손대회 (2001), MBR을 이용한 축산폐수 중의 유기물 및 질소 제거, 대한환경공학회.

여 백

차집유량 제어시스템을 이용한 오산천 유역 관거월류수 최적관리 방안 연구

김극태, 우정식, 권보연, 장영호, 강동한
수질화학팀

A Study on optimum management of combined sewer overflows from Osan watershed by using discharge regulator system

Keug-Tae Kim, Jung-SiK Woo, Bo-Youn Kwen, Young-Ho Jang and Dong-han Kang
Water Chemistry Team

Abstract : Combined sewer overflows (CSOs) have been considered as a major cause of water quality deterioration of water-courses in the vicinity of the urbanized areas. In this paper, rainfall runoffs from an urban basin with combined sewer systems located in the city of Osan were monitored to measure the rainfall runoff discharge rates and pollutant concentrations and to assess the effectiveness of regular system(NPDR) optimized system to manage the CSOs in Osan watershed. Strong first flush effects were observed for all monitored rainfall runoffs. The simulated loading rate of Namchen located in Osan is 324.5 kg BOD/ha/yr. The overflows loading rate from weir in Namchen is 24.2 kg BOD/ha/yr. In this study, the effect of intercepting ratios to improve water quality was simulated to 92.6% by using discharge regulator system(NPDR).

Key Words : Combined Sewer Overflows(CSOs), First flush, Nonpower discharge regulator (NPDR)

요약 : 도시근접지역에서의 하천수질저하의 주요원인으로 합류식 하수관거 월류수(CSOs)가 주요원인으로 나타나고 있다. 본 연구에서는 오산시에 있는 합류식 하수관거를 모니터링 하였으며, 초기우수 차집율과 오염 농도를 측정하여 오산천유역에서의 합류식하수관거에서의 문제점에 대한 최적의 대안으로 제시된 NPDR의 효용성을 평가 하였다. 모니터링을 통하여 초기우수 효과가 관찰되었다. 오산 남촌에서의 모의된 부하율은 324.5 kg BOD/ha/yr이며, 월류된 부하율은 24.2 kg BOD/ha/yr으로 나타났다. 본 연구에서 NPDR을 이용하여 수질개선을 위한 차집율 효과는 92.6%로 나타났다.

주제어 : 합류식 하수관거 월류수(CSOs), 초기우수, NPDR(무동력 차집 조절기)

I. 서 론

CSOs(Combined Sewer Overflows, 합류식하수관거 월류수)는 합류식하수관거에서 강우 발생시 강우유출수에 의한 유량증가로 차집용량을 초과한 하수와 우수가 미처리된 상태로 공공수역으로 월류되는 유출수를 말하며, CSOs에는 기존하수에 존재

하는 유기물, 고형물, 미생물등의 오염물질뿐만 아니라 초기세척현상(First flush)에 의한 다양한 비점오염물질이 높은 농도로 존재하여 방류선 수체 수질 및 생태계에 심각한 영향을 미칠수 있다.

합류식 지역은 방류수역의 수질오염 방지를 위하여 우천시 설계유량인 시간최대오수량의 3배를 차집

할 수 있도록 우수토질을 계획¹⁾하며, 계획우수량 이상의 유량은 토질의 월류웨어를 통하여 방류수역⁴⁾으로 방류된다.

현재, 국내 설치되어 있는 대부분의 우수토질은 제외지에 설치되어 작은 강우강도에도 월류수가 발생하여 하천수질을 오염시키고 있다. 또한 차집유량을 조절할 수 없어 우천시 유입하수의 농도에 따른 유량조절이 불가능하며, 제외지에 설치된 우수토질의 경우 홍수시 하천수가 역으로 유입되는 현상이 발생하고 있다. 기존의 차집유량의 제어기술들은 비교적 소규모 구조물의 설치라하더라도 기술이나 장치보다 이를 설치하기 위한 공사비가 훨씬 많이 소요되는 불합리한 실정⁷⁾이다.

본 연구는 2007년 오산천 수질개선 종합계획과 관련하여 오산천의 CSOs를 관리하는 방안으로 마련했던 우수토질 제어시스템을 적용하기 위하여 유역의 특성을 대표할수 있는 궤동과 남촌배수구역의 2지점을 선정²⁾하여 수계오염총량관리기술지침에 따라 발생 및 배출부하량을 산정하였으며, XP-SWMM 모델을 이용하여 우수토질제어시스템의 효용성을 조사 및 검토 하고자 하였다.

II. 연구유역 및 연구방법

1. 연구유역 현황

강우에 의한 월류수 수질특성과 월류부하저감장치 도입을 통한 효과를 분석하기 위하여 오산시 청학동과 수청동의 궤동과 남촌배수구역의 토구 2개 지점을 시료채취지점으로 선정하였다. 두 방류구에서 발생한 월류수는 오산천을 거쳐 진위천으로 유입된다.

궤동배수구역의 유역내면적은 1.18Km²이고, 남촌배수구역의 유역내면적은 0.28Km²이다. 또한 두 배수구역에 해당되는 청학동과 수청동의 경우 용수 이용량은 가정용과 대중목욕탕을 포함한 영업용 용수 사용량을 합하여 2,970 m³/d 로 조사되었다.

2. 시료 채취 및 분석

선행건기일수 4일 이상, 강우량 5 mm 이상의 강우조건을 만족하는 강우를 대상으로 단일 강우사상에 대해 지점별로 총 3~5시간동안 12~15개의 시료를 채취하였다. 현장조건과 강우사상에 따라 적절히 시간간격과 시료 개수를 조절하였다.

현장조사를 통해 대상유역 및 유역현황을 파악하였으며, 3회의 강우사상에 대한 비점오염 유출수 조사와 1회의 비강우시 조사를 실시해서 수질을 분석하였다. 비강우시 조사는 강우시작 전 오산천 본류의 수질과 관거내 오수의 수질 및 유량의 상태를 파악하기 위한 자료로 활용하였다.

3. 대상유역 부하량 평가

1) 수계오염총량관리기술지침에 따른 부하량 산정

오염물질의 비점오염원 배출부하량은 수계오염총량관리기술지침에 따른 배출량 산정방법에 따라 산정하였다. 비점배출부하량은 수계오염총량관리기술지침에 따라 생활계, 축산계, 산업계, 토지계 관거월류수와 축산계, 토지계 개별배출수를 토대로 한다. 단위유역별 오염부하량 평가에서 각 배수구역에 매립계와 양식계는 해당사항이 없어 표현하지 않았다.

2) XP-SWMM 유출모형 구축

대상유역의 유출모의를 하기 위해서는 연구의 목적, 적용대상, 가용자료의 수준 등을 고려하여 적절한 모형을 선정하여야 한다. 본 사업의 대상지역인 궤동, 남촌 유역에 대한 모의가 가능한 도시유역 모형으로는 STORM, HSPF, SWMM⁵⁾ 등이 있다. 이 중에서도 배수관망을 통한 인위적 배수과정의 모형으로는 SWMM이 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 또한 SWMM은 인위적인 배수체계를 가진 도시지역에서 소유역의 토지이용을 고려하여 다양한 오염물질의 농도를 예측하는데 용이한 장점⁶⁾을 갖고 있다. 이러한 장점을 고려하여 본 연구에서는 XP-SWMM 모형을 선정하여 유출모의 작업을 수

행하였다.

XP_SWMM 모의 입력자료 구축을 위하여 건기 유량패턴을 설정하였으며, 강우사상입력, 수질자료입력, 기타 입력자료를 구축하였다.

4. CSOs 저감방안 현장 적용

우수토실 제어시스템을 활용함으로써 초기강우는 차집관으로 유입시키고 일정유량이상이 되었을때는 차집연결관의 제어를 통해 오리피스를 통과한 일정 유량만 차집될 수 있도록 시스템을 구축함으로써 초기 우수의 적절한 오염부하를 관리를 유도 하였다. Fig. 1은 2008년 6/27, 7/11일에 설치한 제어시스템 및 유량계이다.



Fig. 1. Namchen bridge NPDR and flow meter.

제어시스템을 설치하기 위하여 직경및 설계조건은 건기시 실측유량과 오산시 하수관망도를 근거로 하여 차집유량을 선정하여 설계하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 조사대상 강우

오산천유역을 대표하는 1년간의 강우사상을 작성한 후, 기준강우를 지난 10년간의 강우기록을 바탕으로 월평균 강우량에 가장 근접한 해의 월자료를 취합하여 작성하였다. Table 1은 1997년부터 2006년까지 10년간 월별 강우량과 평균값을 나타내었다. 월별 평균값에 가까운 연도를 선택하여 이에 해당하는 연도를 선택하여 XP_SWMM 모형 구동을 위한

연간 시단위 강우량을 작성하였다. 이로부터 도출된 연간 시단위 강우사상은 Fig. 2와 같다.

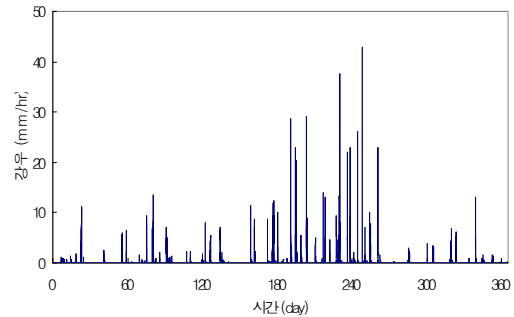


Fig. 2. Rainfall intensity of Osan watershed at standard year.

Table 1. Monthly rainfall in Osan watershed (1997-2006)

(unit : mm)

	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.
1997	14.4	41.4	30.4	60.7	260.3	150.4	331.7	299.2	25	52.3	82	46.5
1998	23.7	34.3	44	105.9	86.4	213.7	306	591.6	141.2	25	51.6	3.5
1999	7.3	1.8	54	73.6	121.3	76.7	345	338.4	402.2	92.3	25.3	18.2
2000	57.7	1.4	3.1	20.4	43.7	118.2	375.8	448.8	182.2	21.6	27.5	28.4
2001	42.2	47.4	15.1	12.9	13.8	222.3	469.7	144.7	12.1	58.1	14.2	14.7
2002	31.8	3.2	35.7	152.4	77	52	257.8	487.3	31.3	73.8	12.2	17.2
2003	8.4	46.2	28.3	182	85.5	159	341.9	293.7	271.5	30.6	51.6	14.1
2004	17.8	42.6	14.4	63.8	125.2	135.7	382	157.4	183.4	2	67.5	25.2
2005	5.7	15	25.5	85.6	89.6	160.8	251.7	357.5	315.2	70.2	38.8	12
2006	38.6	19.5	6.9	59.9	133.2	156.7	754.7	66.4	21.9	18	61.6	25.3
avg	24.76	25.28	25.74	81.72	103.6	144.5 5	381.6 3	318.5	158.6	44.39	43.23	20.51

기준강우 자료와 함께 월별 평균풍속, 증발량, 기온 등의 자료를 함께 구축하였다. 자료는 지난 1971 ~ 2000 년간 수원기상청 자료를 참고하였으며, 그 값은 Table 2와 같다.

Table 2. Meteorological data of Osan watershed

	Jan.	Feb.	Mar.	Apr.	May	Jun.	Jul.	Aug.	Sep.	Oct.	Nov.	Dec.
Avr Tem. (°C)	-3.2	-1.0	4.5	11.2	16.7	21.4	24.8	25.2	20.2	13.4	6.1	-0.4
Evp. (mm)	36.3	45.4	79.1	115.8	142.0	142.5	128.6	130.6	107.9	85.3	50.7	37.7
wind vel. (m/s)	1.5	1.8	1.9	2.0	1.7	1.6	1.6	1.4	1.3	1.2	1.4	1.4

2. 합류식 하수관거 강우출수의 유량과 수질변화 특성.

남촌대교와 궐동천의 건기시 유량 및 수질을 2008년 6/27 ~ 7/1일 측정한 결과는 각각 $28.03\text{m}^3/\text{hr}$, $21.88\text{m}^3/\text{hr}$ 로 나타났다. Fig. 3은 궐동천에 직경 300mm으로 하여 제어시스템을 설치한후 건기시 유량 실측값과 SWMM 모의값을 나타내었다.

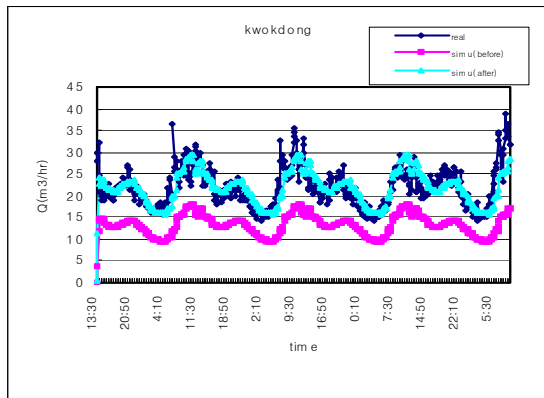


Fig. 3. Flow rate in dry season (Kwoldong).

남촌대교와 궐동천의 우기시 유량을 제어시스템과 웨어로 나누어 실측하였고 제어시스템의 SWMM 모의를 위한 우기시 모의값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 나타나는 높은 피크는 일정유량이 되어서 차집연결관으로의 제어시스템 작동에 의한 것으로 판단된다. 유량의 변화추이는 제어시스템을 통해 차집관으로의 유량변화와 웨어를 통해 하천으로 방류된 유량을 보여주고 있다.

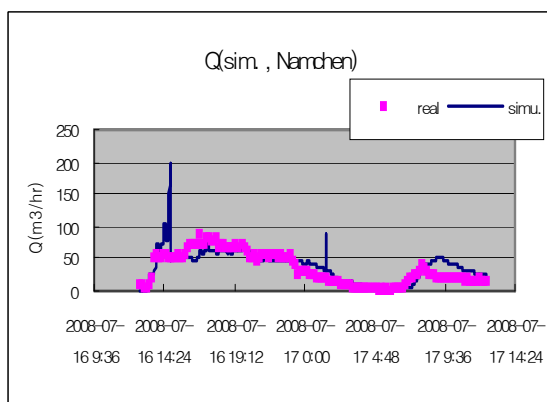


Fig. 4. Flow rate when rainfall event (Namchen Bridge).

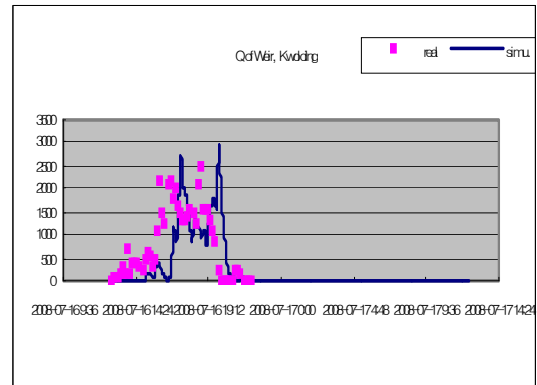


Fig. 5. Flow rate when rainfall event (Kwoldong).

Fig. 6은 남촌대교에서 설치한 제어시스템을 통해 차집관으로 유입된 수질측정값이다. 농도곡선에서 보여주듯이 전형적인 초기강우 농도 변화를 보여주고 있다. 제어시스템 유량곡선으로 오염부하가 높은 초기강우의 40% 정도를 차집관으로 제어할수 있음이 나타났다. 다만, 제어시스템의 설계치등이 수리계산을 통해 이루어 졌으므로 40%의 결과치가 나타났으나 최적의 설계치는 SWMM 모의를 통해 도출할 수 있다. Fig. 7은 남촌대교의 웨어를 통해 하천으로 월류된 수질측정값을 나타내고 있다. Fig. 7에 나타나는 총유량, 웨어 유량, 제어시스템 유량 및 농도곡선에서 보여주듯이 제어시스템의 유무로 하여 약 15분정도가 효과를 나타내주고 있다. 이는 제어시스템을 통해 차집관으로 초기강우가 차집됨으로써 나타나는 제어시스템의 효과로 판단된다.

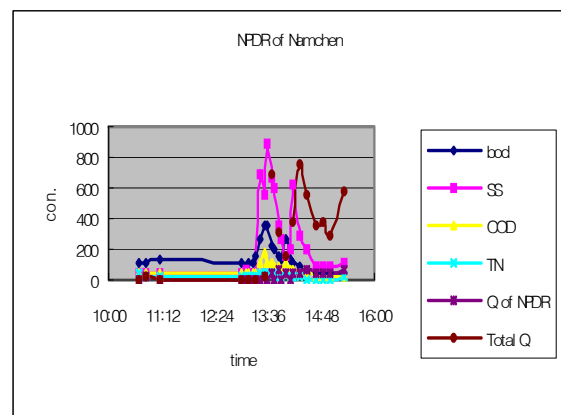


Fig. 6. Characteristics of concentration of NPDR (Namchen Bridge).

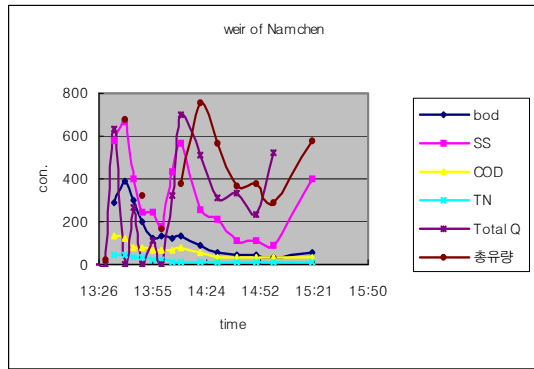


Fig. 7. Characteristics of concentration of weir (Namchen Bridge).

3. 대상유역 부하량 및 모의 결과

수계오염총량관리지침에 따라 부하량을 산정한 결과를 Table 3에 나타내었다. 남촌유역은 합류식지역으로 하수처리구역에 해당하며 영업물사용량 대비 가정물사용량은 3%로 나타났으며 개별배출유량 또한 거의 없는 것으로 조사가 되어 점배출부하가 0으로 산정되었다. Table 3에서 보여주듯이 남촌유역의 단위면적당 부하가 상대적으로 크게 나타나고 있다. 이는 남촌유역이 주로 상가등 영업건물등으로 이루어져 있으며, 켄동유역은 유역면적이 넓고 투수층이 커서 비점배출부하가 상대적으로 적게 나타난 것으로 판단된다. 부하량 산정결과 오산전체의 점/비점 오염부하가 60:40으로¹⁾ 나타났으나 켄동유역과 남촌유역은 비점부하가 90%이상을 차지하는 특이성을 보이고 있다. 이는 오산시전체에 비하여 개별배출유량이 상대적으로 적고 발생된 양의 대부분이 하수처리장으로 바로 유입하기 때문으로 판단 된다.

Table 3. Namchen and Kwoldong loading rate(BOD)

	Watershed of Kwoldong	Watershed of Namchen
Generating load kg/yr(BOD)	17008.2	11714.1
Discharge load of Point source kg/yr(BOD)	59.6	0
Discharge load of Non point source kg/yr(BOD)	527.0	630.1
Generating load per unit kg/yr/ha(BOD)	144.2	422.4
Discharge load of Point source per area kg/yr/ha(BOD)	0.51	0
Discharge load of Non Point source per area kg/yr/ha(BOD)	4.46	22.72

4. CSOs 제어시설활용을 통한 개선효과 분석

오산천 유역의 CSOs 오염부하 삭감을 위하여 켄동과 남촌유역을 대상으로 우수토실 제어시스템을 설치하였다. 2007년 오산시의 실제 강우이벤트를 1시간 간격으로 모의조건을 달리하여 17차에 걸쳐 적용하였으며, 총 CSOs 부하량 및 제어시스템 조건에 따른 차집량을 검토하였다. XP_SWMM 모형을 통하여 1년동안 발생하는 CSOs 부하량 산정을 위한 제어시스템 조건 및 웨어조건은 table 4와 같다.

Table 4. Control system and weir conditions

Condition	Height of Weir (m)	D of Pipe	Water level	start of point
No 1	0.3	D300	220	D137
No10	0.3	D400	270	D180
No17	0.4	D300	220	D157

모의조건 1번은 실제 남천대교 토구에 설치한 조건, 10번은 초기강우 5mm/hr 1hr 지속강우 발생시 100% 차집조건, 17번은 실측일평균건기유량 적용시 제어시스템 작동후 정확한 3Q(0.034m³/sec) 차집조건이다.

Table 5에서는 Table 4의 모의조건 결과를 나타내고 있다. 제어시스템에의한 차집량이 모의조건 1, 10, 17번에서 각각 57.78, 295.68, 480.24 톤/일 로 나타났다.

Table 5. XP_SWMM simulation results

Condition	Int. of rainfall (mm/hr)	residence time (min)	Height of Weir (m)	D of Pipe (mm)	Water level (mm)	CSO (ton/day)	Intercepting ratio (CSO,%)
No1	5	60	0.3	D300	220	57.78	19.43
No10	5	60	0.3	D400	270	295.68	100
No17	5.2	450	0.4	D300	220	480.24	-

수질데이터를 적용하여 모의한 결과 table 6과 같다. 모의 결과는 table 3의 수계오염총량관리 기술지침에 따른 남천유역의 단위면적당 비점배출부하 값인 22.72 kgBOD/yr/ha 와 모의결과인 24.2kgBOD/yr/ha 으로 비슷하게 나타났다. Table 6의 결과에 따르면 제어시스템을 통하여 강우시 CSOs 부하의 92.6%까지 제어가 가능함으로 나타났다.

Table 6. Loading rate per unit area
(XP_SWMM simulation results)

		Load of Namchen (BOD)
NPDR+Weir	Total loading (kg)	3518.5
	Loading rate per area (kg/ha/yr)	324.5
Point of NPDR	Total loading (kg)	3257.9
	Loading rate per area (kg/ha/yr)	300.5
Weir	Total loading (kg)	262.1
	Loading rate per area (kg/ha/yr)	24.2
NP CSOs Intercepting ratio(%)		92.6

IV. 결론

본 연구에서는 도시 소유역에서 강우 유출수로 인한 영향 및 제어방안을 추정하였다. 본연구의 목적은 다음과 같다. (1) CSOs 의 특성 및 부하를 추정 (2) CSOs 제어시설 활용을 통한 수질개선 효과 분석이다.

합류식 하수처리구역면적이 118ha, 28.5ha 인 소유역을 선택 하였다. 남천유역의 단위면적당 비점배출부하는 24.2 kgBOD/ha/yr였다. 초기우수제어시설을 활용하여 수질개선효과를 분석한 결과 CSOs 차집율이 92.6%였다.

이는 대상유역이 본유역과 조건이 비슷할 경우 본 연구에서 활용한 우수토실 제어시스템을 이용하여 오염부하가 많은 초기우수를 상당량 제어할수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 오산시, 오산시 하수도정비 기본계획 보고서 (2006).
2. 경기도보건환경연구원, 오산천 수질개선 종합계획(2007).
3. 최의소, 상하수도공학, 청문각, p200 (2000).
4. 환경부, 하수도 시설기준 (1998).
5. 여중현, 김건하, 도시소유역에서 하수관거 월류수의 배출특성 연구, 대한토목학회 논문집, 25(1B), pp 254-261 (2005).
6. 이두진, 신용배, 강우유출 모델을 이용한 합류식 하수관거 월류수 저류시설의 용량결정에 관한 연구.
7. 박노연, CSOs(합류식 하수관거 월류수) 처리시설의 현황, 대한토목학회지, 51(2), pp. 47-54 (2003).

먹는 샘물 중 미네랄 성분 조사 연구

김세광, 최양희, 이진경, 서인숙, 김문정, 김균희, 장은아
먹는물검사팀

The study on mineral elements in natural spring water

Se-Kwang Kim, Tang-Hee Choi, Jin-Kyung Lee, In-Suk Seo,
Moon-Jeong Kim, Gyun-Hee Kim, Eun-Ah Jang
Drinking water analysis team

Abstract : We investigated the quantity of mineral elements in 23 natural spring waters (NSW) that are currently being sold in Gyeonggi province area. Also they are compared to those of drinking water from filtration plant and flash waters from 10 points in Paldang lake as control group. According to season, a variation of mineral element contents was not significant in NSW but dramatical in control group. Sodium (Na), potassium (K), magnesium (Mg), and calcium (Ca) contents in NSW and control group are 2.92~40.83 and 6.11~24.68 mg/L, 0.08~6.49 and 1.28~7.55 mg/L, 0.19~20.11 and 1.37~3.58 mg/L, 0.98~60.83 and 12.18~27.12 mg/L, respectively. The content order of each mineral element is Ca>Na>K>Mg. The contents of mineral elements of NSW, which must legally be inscribed on label are almost coincident but a few are not equal with data analyzed in this study. Moreover, the export of domestic NSW will be possible when a thorough legislative system in management and maintenance are prepared and good imagination on domestic NSW are developed.

Key Words : natural spring water, sodium, potassium, magnesium, calcium

요약 : 먹는 샘물의 미네랄 성분 함량을 조사하기 위하여 도내에 시판 중인 먹는 샘물 23개 및 대조군으로 정수장 및 팔당호 10개소를 실험 분석하였다. 먹는 샘물의 미네랄 함량 농도는 계절에 따른 차이는 없었으며 정수장 및 팔당(이하 대조군)의 미네랄 성분과 먹는 샘물의 미네랄 성분은 항목에 따라 다소 큰 차이를 나타내는 경우도 있었다. 먹는 샘물의 Na 함량 범위가 2.92~40.83 mg/L였고 대조군의 경우는 6.11~24.68 mg/L, K는 먹는 샘물이 0.08~6.49 mg/L, 대조군이 1.28~7.55 mg/L 였다. 또한 Mg는 먹는 샘물이 0.19~20.11 mg/L, 대조군은 1.37~3.58 mg/L였으며 Ca는 먹는 샘물이 0.98~60.83 mg/L, 대조군은 12.18~27.12 mg/L로 나타났다. 먹는 샘물 및 대조군의 미네랄 농도는 대부분이 Ca>Na>K>Mg 순인 것을 알 수 있었다. 먹는 샘물에 의무적으로 표기하게 되어 있는 미네랄 농도는 실측한 결과 미네랄 성분량은 몇 개 제품에서 표기 농도와 실측 농도가 차이가 있었지만 대부분의 먹는 샘물은 표기 농도와 실측 농도가 일치하였다. 국내의 먹는 샘물에 대해서는 청정 지역이라는 이미지를 부각시키고 철저한 관리와 법 체제를 정비한다면 외국으로의 수출 가능성은 충분하다고 판단된다.

주제어 : 먹는샘물의 미네랄 농도, Na, K, Mg, Ca

1. 서 론

생명은 물에서 탄생했으며 모든 생명 현상도 물 속에서 이루어진다. 인간은 수십일 넘게 단식할 수 있지만 물을 마시지 못하면 2주일을 넘기기 어렵다. 하루에 적당한 수분의 양은 어른을 기준으로 2.5 L 정도로서 모든 신체 기능을 원활하게 해 주어 생명 유지에 필수적인 역할을 수행하고 있다.

우리나라는 급속한 산업화와 함께 지표수의 양적인 수요가 늘어나고 있으며 하수 처리, 공장 폐수 처리 문제 등의 환경오염 및 수질 오염 사고로 인하여 수돗물에 대한 불신은 날로 커져만 가고 있으며 생활수준의 향상과 사람들의 건강에 대한 관심이 높아져 먹는 샘물에 대한 인지도 또한 날로 높아지고 있다.

먹는 샘물은 지하수를 원수로 한 먹는물로서 현재 국내에서 시판되고 있는 물은 natural mineral water에 해당되며 이 물은 어떤 화합물의 첨가나 오존과 같은 화학처리가 허용되지 않는 천연 그대로의 지하수이다.

우리나라에서 먹는 샘물은 1995년 5월 ‘먹는 물 관리법’이 시행되면서 정식 시판되어 온 이래 현재는 지하수뿐만 아니라 용천수, 빙하수, 해양 심층수까지 생산 또는 수입 판매되고 있다. 2005년 환경부 환경백서 자료에 따르면 먹는샘물 제조업체는 72개소이며 생산량은 년 평균 210만톤을 상회하고 있다.

지구상의 물 중 지하수의 양은 0.73%를 차지하고 있으며 빙산이나 빙하를 제외한 그 나머지 토양수(0.002%), 호소수(0.017%), 하천수(0.0001%), 수증기(0.001%) 등 모든 담수보다 양이 많다. 이와 같이 지하수는 오염 및 사고에 취약한 지표수를 대체할 수 있으나 무분별한 개발로 인한 폐공 미처리에 따른 오염 사고도 간과할 수 없는 것이 현실이다.

우리나라의 먹는물 이용 실태 조사결과를 보

면 수돗물(끓인물: 44.8%, 그대로 1%)이 45.8%, 정수기물 33.6%, 먹는샘물 10.4%, 약수물 10.3%로 조사되었다.

생활수준이 높아감에 따라 국민들이 건강에 좀 더 좋은 물을 찾는 것뿐만 아니라 물 속에 함유되어 있는 미네랄 성분에 대한 관심도 더욱 더 높아지고 있다. 미네랄은 무기염 무기질, 광물질 등으로 불리며, 단백질, 지방, 탄수화물, 비타민과 더불어 5대 영양소 중의 하나이다. 미네랄은 비타민과 더불어 생명 유지와 건강을 위해서 필수 불가결한 영양소로서 생물 발생의 모체인 암석 성분이며 무기질 영양원으로서 모든 생물의 발육 생존에 필수 불가결한 것이다.

인체에 무기질의 총량은 체중의 4%에 불과하지만 인체에서 제각기 중요한 작용을 한다. 칼슘, 인, 나트륨, 염소, 칼륨, 마그네슘, 황은 체내에 비교적 많이 함유되어 있는 대량무기질(macro-mineral)이고, 철분, 망간, 구리, 아연, 크롬, 코발트, 니켈, 규소 등은 미량 함유되어 있어 미량무기질(micro-mineral)이라 불린다.

본 연구에서는 경기도 내에서 판매되고 있는 먹는 샘물 23종(국내산 19종, 외국산 4종)을 대상으로 미네랄 성분(Na, K, Mg, Ca)을 분석하여 먹는 샘물 용기에 표시된 농도와 비교 분석하였으며 대조군으로서 도내 정수장의 수돗물 9개소와 팔당호의 미네랄 성분을 측정 분석함으로써 도민들에게 먹는 샘물의 미네랄 함량에 대한 올바른 정보를 제공하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 먹는 샘물 대상

경기도 내 대형 마트에서 시판되고 있는 먹는 샘물 23종(국내산 19종, 외국산 4종)을 수거 실험하였다.

먹는 샘물의 원산지에 따른 개수와 수돗물 및 팔당호 현황을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Numbers of mineral elements at each site

	Natural Spring Water	Water Purification Plant	Paldang Lake
Total	23	9	1
Gyeonggi (GG)	7	9	1
Gangwon (GA)	5	-	-
Choongchung (CC)	5	-	-
Gyeongsang (GS)	1	-	-
Jeju(JJ)	1	-	-
Foreign Country (HH)	4	-	-

2.2. 시료 채취 및 분석

현재 시판 중인 먹는 샘물을 봄, 가을 2회에 걸쳐 수거하여 Na, K, Mg, Ca을 이온크로마토 그래피를 이용하여 분석하였으며 대조군으로 팔당호 및 경기도내 하천을 원수로 하여 수돗물을 공급하는 정수장 10곳을 선정하여 미네랄 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결과

3.1.1 시판 중인 먹는 샘물에 표시된 미네랄 성분 농도와 실측 농도 결과

Table 2, 3에 시판되고 있는 먹는 샘물에 법적으로 표시하게 되어 있는 Na, K, Mg, Ca의 미네랄 농도와 본 연구에서 측정한 농도를 나타내었다.

시판 중인 먹는 샘물에 표기된 농도와 실측한 농도는 대부분이 표시된 농도와 같은 값을

나타냈으나 일부 먹는 샘물은 표시 농도보다 높거나 낮은 농도 값을 얻었다.

특히 미네랄 성분 중 모든 먹는 샘물에 비교적 고농도로 함유되어 있는 Na과 Ca의 양이 표시 농도보다 높거나 낮은 농도로 나타나는 경우가 많았으며, 유럽에서 수입된 HH-4의 경우는 Na과 Ca가 각각 5 mg/L, 78 mg/L로 표시되어 있으나 실측 농도는 Na과 Ca가 각각 8.63 mg/L, 25.78 mg/L로 상당히 현격한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 2. The inscribed and analyzed contents of sodium and potassium in natural spring water

Unit : mg/L

item sample	Na		K	
	Labled Conc.	Measured Conc.	Labled Conc.	Measured Conc.
GG-1	4~40	16.94	0~2	1.18
GG-2	5.2~8.7	11.13	0.5~1.4	0.81
GG-3	0.9~30.9	7.97	0.2~2.1	0.6
GG-4	1.6~20.7	14.72	0.69~1.21	0.51
GG-5	6~23	8.38	1.3~2.2	1.23
GG-6	2~10	8.1	0~3	0.38
GG-7	4.7~12.5	8.88	0.3~1.75	2
GA-1	2.5~10.7	9.1	0.5~1.4	0.68
GA-2	2.5~10.7	8.91	0.3~1.4	0.67
GA-3	6~10	9.46	5~8	6.49
GA-4	0.9	6.16	0.3	0.32
GA-5	0.9	7.38	0.3	0.32
CC-1	2.1~9.2	6.45	0.8~2.4	1.34
CC-2	0~3	4.44	0~2	0.71
CC-3	2.99~7.43	6.54	0.58~1.31	0.93
CC-4	0.2~7.3	11.9	0.4~1.6	0.66
CC-5	3.1~14.1	11.73	0.4~1.8	1.01
GS	3.8~17.7	26.08	0.04~0.5	0.64
JJ	4.0~7.2	8.11	1.5~3.4	2.04
HH-1	1.9	5.8	0.5	0.63
HH-2	0.64	2.92	0	0.08
HH-3	46	40.83	3.14	3.09
HH-4	5	8.63	1	0.99

국내에서 생산 시판되는 먹는 샘물인 GA-4, GA-5의 Na 표시농도는 각각 0.9 mg/L, 0.9 mg/L로 표시되어 있으나 실측 농도는 각각 6.16 mg/L, 7.36 mg/L로 나타나 실측치와는 많은 농도 차이를 보였다.

또한 GG-4의 경우는 Mg의 표시 농도가 15.7~21.8 mg/L로 표시되어 있으나 실측 농도는 2.29 mg/L로 현격하게 낮음을 알 수 있었다.

Table 3. The inscribed and analyzed contents of magnesium and calcium in natural spring water

Unit : mg/L

item sample	Mg		Ca	
	Labled Conc.	Measured Conc.	Labled Conc.	Measured Conc.
GG-1	1~6	3.3	7~46	26.91
GG-2	0.7~1.9	1.9	8.3~17.8	22.74
GG-3	0.1~6.7	1.61	1.0~40.1	17.82
GG-4	15.7~21.8	2.29	24.1~40.1	38.05
GG-5	0.9~2.3	1.62	5.5~19.5	12.01
GG-6	0~3	0.99	7~20	11.87
GG-7	3.5~5.5	3.26	9.2~12.8	15.65
GA-1	0.8~5.4	2.56	5.8~34.1	16.25
GA-2	0.8~5.4	2.3	5.8~34.1	15.37
GA-3	20~25	16.68	6~9	7.11
GA-4	0.3	0.19	1.1	0.98
GA-5	0.3	0.19	1.1	1.2
CC-1	1.7~5.7	2.45	15~48.6	22.24
CC-2	3~7	3.94	5~20	11.98
CC-3	4.31~7.09	4.55	17.2~34.5	22.42
CC-4	1.3~3.3	0.7	2.7~9.5	11.05
CC-5	1.6~7.5	6.87	4.4~37.4	36
GS	0.5~1.5	0.68	1~3.5	7.95
JJ	1.0~2.8	1.86	2.2~3.6	2.82
HH-1	1	0.93	11	11.03
HH-2	0	0.01	0.97	0.85
HH-3	13.9	12.45	74.2	60.83
HH-4	24	20.11	78	25.78

3.1.2. 먹는 샘물 및 대조군인 팔당 및 수돗물의 미네랄 농도 측정 평가

먹는 샘물에 대한 미네랄 함량 분석 결과를 Table 4에 나타냈다.

Table 4. Mineral element contents in natural spring water

Unit : mg/L

item sample	Na	K	Mg	Ca
GG-1	16.94	1.18	3.30	26.91
GG-2	11.13	0.81	1.90	22.74
GG-3	7.97	0.60	1.61	17.82
GG-4	14.72	0.51	2.29	38.05
GG-5	8.38	1.23	1.62	12.01
GG-6	8.10	0.38	0.99	11.87
GG-7	8.88	2.00	3.26	15.65
GA-1	9.10	0.68	2.56	16.25
GA-2	8.91	0.67	2.30	15.37
GA-3	9.46	6.49	16.68	7.11
GA-4	6.16	0.32	0.19	0.98
GA-5	7.38	0.32	0.19	1.20
CC-1	6.45	1.34	2.45	22.24
CC-2	4.44	0.71	3.94	11.98
CC-3	6.54	0.93	4.55	22.42
CC-4	11.9	0.66	0.70	11.05
CC-5	11.73	1.01	6.87	36.00
GS	26.08	0.64	0.68	7.95
JJ	8.11	2.04	1.86	2.82
HH-1	5.80	0.63	0.93	11.03
HH-2	2.92	0.08	0.01	0.85
HH-3	40.83	3.09	12.45	60.83
HH-4	8.63	0.99	20.11	25.78

계절에 따른 먹는 샘물의 미네랄 농도 변화 추이에 대해 알아보기 위하여 봄, 가을 2회에 걸쳐 먹는 샘물을 수거하여 분석하였으나 계절적으로 미네랄 성분 농도는 크게 나타나지 않았으며 정수장 및 팔당(이하 대조군)의 경우는 가을에 한번 분석하여 계절적인 추이는 알아볼 수 없었다.

또한 먹는 샘물에 함유된 미네랄 성분과 비교 분석하기 위하여 대조군으로서 한수 이남에 위치한 일부 정수장의 수돗물과 수도권 지역의 먹는 물 상수 원수로 사용하고 있는 팔당호에 함유된 미네랄 성분을 분석하여 Table 5에 나타내었다.

먹는 샘물과 정수장 및 팔당(이하 대조군)의 미네랄 농도는 대부분이 농도의 차이는 있었지만 $Ca > Na > K > Mg$ 농도 순으로 나타났다.

Table 5. Mineral element contents in drinking water from filtration plant and fresh water from Paldang Lake

Unit : mg/L

Area \ Item	Na	K	Mg	Ca
Hanam	7.32	2.38	1.57	17.52
Gunpo	7.45	3.53	1.68	18.43
Sungnam	7.71	2.48	1.67	18.11
Ichon	7.22	2.81	2.58	24.56
Yoochon	24.68	7.55	3.58	27.12
Baekam	15.03	1.28	2.43	26.46
Yongmoon	6.11	2.31	1.37	12.18
Daeshin	12.83	2.14	1.89	24.01
Ansung	13.51	4.93	2.85	27.41
P땡땡	5.43	1.98	1.82	13.69

Fig. 1, 2에는 먹는 샘물과 대조군의 Na의 농도를 각각 나타내었다.

먹는 샘물의 경우는 Na의 양이 2.92~40.83 mg/L였고 대조군의 경우는 6.11~24.68 mg/L의 농도를 나타내고 있다.

먹는 샘물 중 HH-3의 Na 농도가 40.83 mg/L로 다른 먹는 샘물에 비해 월등히 높은 것은 석회암 지질이 많은 유럽산 먹는 샘물이어서 다른 것에 비해 농도가 높은 것이라고 생각된다. 또한 수입산인 HH-1의 경우처럼 Na 농도가 낮은 것은 먹는 샘물 원수가 빙하에서 채수한 물이기 때문이라고 생각되어진다.

그 외의 먹는 샘물의 Na 농도 차이는 지역에 따른 지질과 관련되어 있다고 생각되며 대조군 중 팔당의 경우는 Na 농도가 5.43 mg/L인데 반해 그 물을 원수로하여 정수한 물에서는 Na 농도가 많게는 2 mg/L 이상 증가한 정수가 있는 것은 정수 처리 과정에서 첨가한 약품에 기인하지 않았나 생각된다.

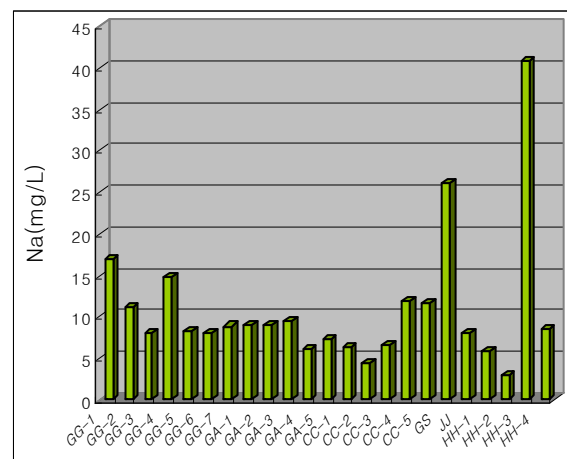


Fig. 1. Sodium content in natural spring water.

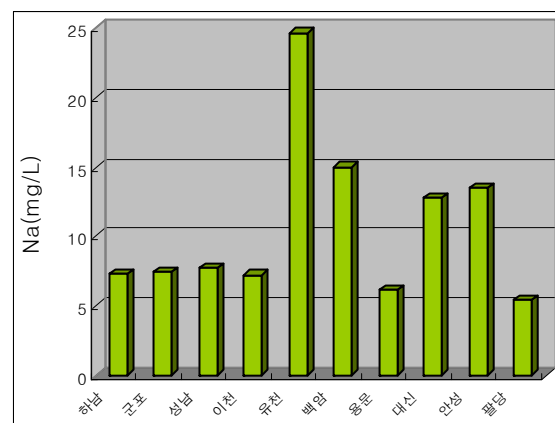


Fig. 2. Sodium content in drinking water from filtration plant and fresh water from Paldang lake.

Fig. 3, 4에는 먹는 샘물 및 대조군의 K 농도를 각각 나타내었다.

먹는 샘물은 0.08~6.49 mg/L의 분포를 나타냈으며 대조군인 경우는 1.28~7.55 mg/L의 농도 분포를 나타내었다.

여기서 특히 사항은 먹는 샘물보다는 대조군

의 K 농도가 더 높은 경향을 나타냈으며 팔당 원수에 비해 정수 처리한 물이 다소 높은 경향을 나타내고 있다. 먹는 샘물 중엔 GA-3이 6.49 mg/L로, 대조군에서는 유천 정수장이 7.55 mg/L로 가장 높은 농도를 나타내고 있다.

GA-3가 먹는 샘물 중에 K 농도가 높은 것은 해양 심층수로서 해수의 영향이 있지 않나 생각된다.

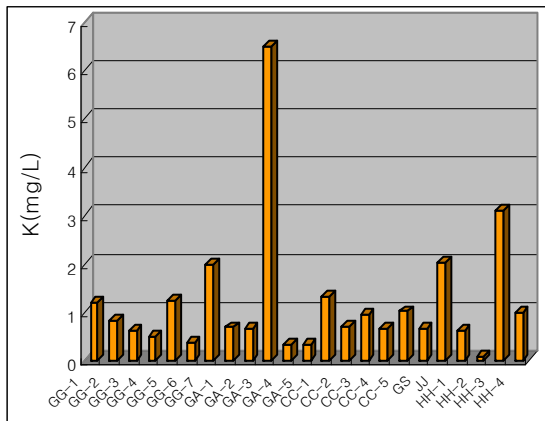


Fig. 3. Potassium content in natural spring water.

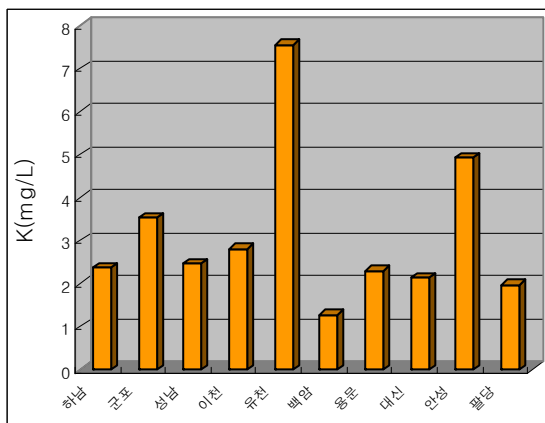


Fig. 4. Potassium content in drinking water from filtration plant and fresh water from Paldang Lake.

그 외의 먹는 샘물 및 대조군에서는 큰 차이점을 보이지 않아 K에 대한 지역적인 영향은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

Fig. 5, 6에는 먹는 샘물 및 대조군의 Mg 농도를 각각 나타내었다.

먹는샘물은 0.19~20.11 mg/L의 분포를 나타냈고 대조군은 1.37~3.58 mg/L의 농도 분포를 나타내었다. Mg 농도는 유럽산인 HH-3, HH-4가 높은 경향을 보인 것은 유럽의 석회암 지질로 인한 영향으로 보이며 GA-3의 Mg 농도가 높은 것은 원수가 해양 심층수이기 때문에 해수의 영향을 받아서 높게 나온 것이라고 생각된다.

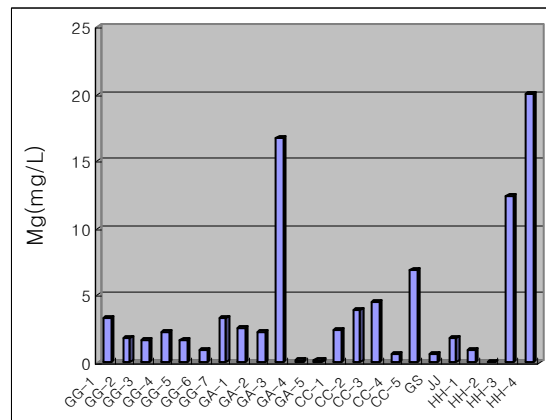


Fig. 5. Magnesium content in natural spring water.

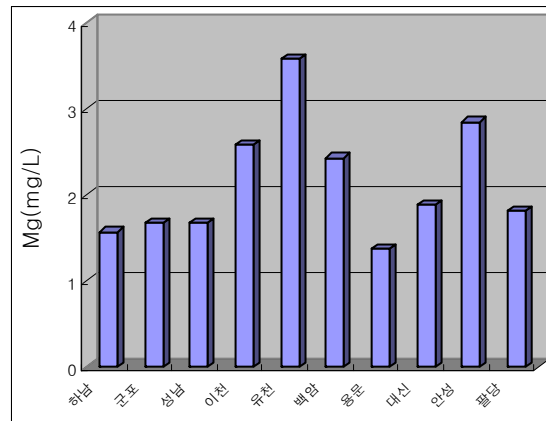


Fig. 6. Magnesium in drinking water from filtration plant and fresh water from Paldang Lake.

대조군 중에서는 유천 정수장의 Mg 농도가 가장 높았으며 팔당을 원수로 사용하는 정수장에 비해 일반 하천을 원수로 하는 정수장의 Mg 농도가 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 7, 8에는 먹는 샘물 및 대조군의 Ca 농도를 각각 나타내었다.

먹는 샘물은 0.98~60.83 mg/L로 먹는 샘물에 따라 농도가 현격한 차이를 나타내고 있으며, 대조군은 12.18~27.12 mg/L로 각 정수장 별 농도 차이는 있었지만 먹는 샘물에 비해 농도 차이는 그다지 크지 않은 것으로 나타났다.

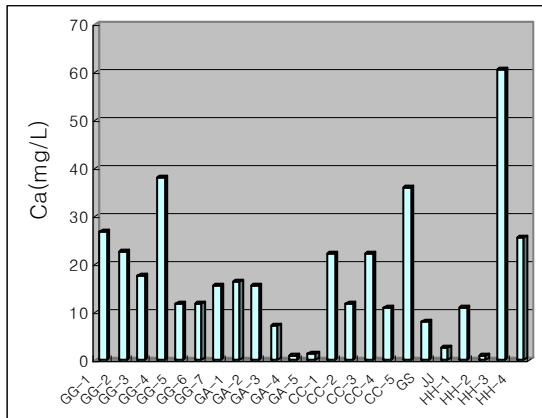


Fig. 7. Calcium content in natural spring water.

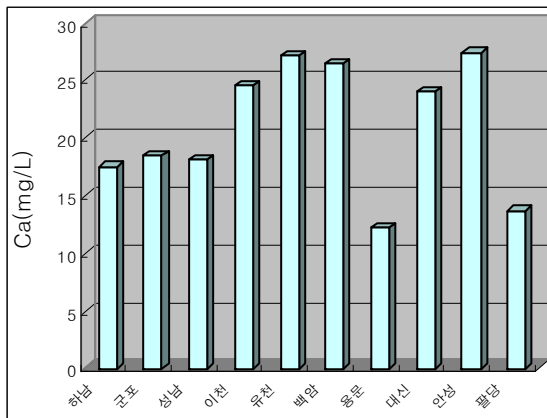


Fig. 8. Calcium content in drinking water from filtration plant and fresh water from Paldang Lake.

외국산 먹는 샘물인 HH-3와 HH-4의 Ca 농도가 각각 60.83 mg/L, 25.78 mg/L로 다른 먹는 샘물에 비해 높게 나타난 것은 석회암 지질이 많은 유럽 지역에서 생산된 먹는 샘물이기 때문이라고 생각된다.

3.2. 고찰

3.2.1. 먹는 샘물에 표시되어 있는 미네랄 항목 농도와 측정 농도에 대한 고찰

먹는 샘물에 법적으로 표시하여야 하는 미네랄 항목에 대한 표시 농도와 본 연구에서 실험한 결과를 비교 분석해 보면 대부분의 먹는 샘물은 병입수에 표시된 미네랄 성분 농도와 본 연구에서 분석한 미네랄 농도 값은 대동 소이함을 알 수 있었으나 몇 개 먹는 샘물에서는 표시 농도와 실측한 농도가 현저함을 알 수 있었다.

표기 농도와 실측 농도가 현저하게 차이 나는 제품을 보면 국내산인 GG-4는 Mg의 표기 농도가 15.7~21.8 mg/L 였지만 실측 농도는 2.29 mg/L로 낮게 측정되었다.

특히 외국에서 수입된 HH-4의 경우는 Ca 농도가 병에는 78 mg/L로 표기되어 있으나 본 연구에서 측정한 농도는 25.78 mg/L로 현격한 차이를 보였다.

이처럼 표기 농도와 측정 농도가 현저하게 차이가 나는 것은 초기 허가 시 분석했던 미네랄 농도 값을 계속 써 왔기 때문이라고 생각되며 물론 본 연구에서 계절적으로 미네랄 함량의 농도 차이를 보기 위해 3회에 걸쳐 분석하여 미네랄 농도 값이 큰 차이를 보이지는 않았지만 먹는 샘물 용기에 표기해야 하는 미네랄 농도 값은 정기적으로 자체 분석한 값을 표기하도록 법적인 방안을 마련해야 된다고 생각된다.

3.2.2. 먹는 샘물과 대조군의 미네랄 성분 비교 분석

(1) Na

Na는 많은 무기물에 존재하며 기본적으로 NaCl의 형태로 존재한다. 대부분의 나라에서는 물 속의 Na 농도는 20 mg/L 이하이지만 나라에 따라서는 250 mg/L 이상의 Na를 함유하기도 한다. Na는 근육신경 조절, 체액 pH 평형유지, 삼투압 조절 역할을 하고 있다.

본 연구에서는 Na의 함량 범위가 국내산 먹는

샘물은 4.44~26.08 mg/L이며, 수입산 먹는 샘물은 2.92~40.83 mg/L의 농도 분포를 나타냈다. 또한 대조군인 수돗물과 팔당호는 5.43~24.68 mg/L로 국내산 먹는 샘물과 유사한 값을 나타냈다.

Na는 국내산보다 유럽에서 수입된 먹는 샘물에서 다소 높은 함량이 들어 있는 것은 지질적으로 석회암 지질의 영향이 크기 때문이라고 판단되어진다.

(2) K

K도 Na와 같이 체조직에 이온 형태로 존재하고 신경 조직과 세포질 내에 특히 많이 함유되어 있으며, 보통 세포내에서 Na와 K의 비율을 1:10으로 유지하고 있다. K는 세포의 삼투압 조절, 염분조절, 심장기능의 활성화, 근육신경의 흥분 조절것 외에 Na와 균형을 맞추어 혈압을 고르게 하여 고혈압을 예방하는 작용이 있다.

본 연구에서는 K의 함량 범위가 국내산 먹는 샘물은 0.32~6.49 mg/L이며, 수입산 먹는 샘물은 0.08~3.09 mg/L의 농도 분포를 나타냈고, 또한 대조군인 수돗물과 팔당호는 1.28~7.55 mg/L로 K 농도는 대조군에서 더 많은 양이 들어 있다는걸 알 수 있다.

본 연구 결과에서 알 수 있듯이 K 함유량은 외국 샘물에 비해 우리나라 물에 더 많이 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

(3) Mg

Mg은 동물 체내에서 매우 중요한 역할을 하는 광물질들 중의 하나로 60%는 뼈 속에 나머지 40%는 세포 중의 체액 속에 녹아서 존재한다. Mg은 효소촉매 작용, 자율신경 조절, 혈액의 알칼리화 등에 관여하는 것으로 알려져 있으며, Ca의 체내 흡수와 이용에 영향을 끼친다.

본 연구 결과 Mg의 함량 범위는 국내산 먹는 샘물이 0.19~16.68 mg/L이며, 수입산 먹는 샘물은 0.01~20.11 mg/L의 농도 분포를 나타냈고 또한 대조군에서는 1.37~3.58 mg/L로 Mg 농도는 먹는 샘물의 제품에 따라 농도 차이가 크다는걸 알 수 있다.

수입 먹는 샘물이 더 높은 값을 나타낸 것은 석회암 지질의 영향이 크다고 생각되어진다.

(4) Ca

체내 Ca은 체중의 1.5~2.0%를 차지하고 있으며, 불용성염의 형태와 가용성 이온의 형태로 존재한다. 미네랄 중에서 가장 중요한 성분인 Ca의 약 99%는 주로 calcium phosphate $[Ca(PO_4)_2]$ 로서 골격의 세포간질에 존재하며 뼈 조직을 형성, 유지하는 역할을 하며, 나머지 1%는 체액에 존재하면서 효소의 활성화, 혈액 응고, 심장수축 조절 등에 필수적인 역할을 한다. 연구 결과 Ca의 함량 범위는 국내산 먹는 샘물이 0.98~36.00 mg/L, 수입산 먹는 샘물은 0.85~60.83 mg/L였으며, 대조군은 12.18~27.41 mg/L로 나타났다. 결과를 보면 먹는 샘물에서는 각 제품마다 농도에 따른 편차가 상당히 컸지만 대조군은 먹는 샘물에 비해 농도 편차가 작은 것을 알 수 있었다.

본 연구 결과 먹는 샘물의 미네랄 함량이 지역적으로 차이가 있다는 것은 지질적인 영향이 가장 크다고 판단되며, 외국산인 경우 원수가 빙하인 것을 제외하면 국내산 먹는 샘물보다는 Na, Mg, Ca이 많이 함유된 샘물이라는걸 알 수 있었다. 또한 대조군인 경기도내 정수장과 팔당호의 미네랄 농도는 팔당호를 원수로 사용하는 수돗물보다는 일반 하천을 원수로 사용하는 정수장의 수돗물에 미네랄 성분이 다소 높게 들어있다는 것을 알 수 있었다.

3.2.3. 먹는 샘물의 소비 전망 및 관리 방향

(1) 먹는 샘물은 수돗물 우선 정책에 영향을 받아 일시적인 대응 방안에 그치고 종합적이고 장기적인 관리 계획이 부재하였다.

(2) 먹는 샘물의 가격은 같은 무게의 유제품이나 병과류보다 낮아 특별히 부유층만 소비하는 것이 아니며 일부 선진국을 보면 먹는 샘물 시장은 경제 성장률보다 더 높은 비율로 성장하고 있으며 이미 국제적으로도 보편화된 상품이다.

(3) 지하수는 지표수보다 그 양이 막대하고 관

리를 잘 하면 오염의 가능성이 적으므로 상수원의 일종으로 자리매김을 할 때가 왔다.

(4) 먹는 샘물은 고도의 정수 처리가 불필요하고 광역 상수도 공급이 어려운 곳은 지하수를 개발함으로써 물 부족에 대비하여 먹는물의 원수를 다원화할 필요가 있다.

(5) 이러한 개념에서 본다면 먹는 샘물은 이제 수돗물 우선 정책에 따른 규제보다는 정상적인 환경 상품으로서 보호, 육성하고 프랑스의 경우처럼 샘물 보호 구역을 설정하는 정책의 전환이 필요하다.

4. 결 론

경기도내에 시판되고 있는 먹는 샘물 중 23개 제품을 수거하여 조사하였으며 대조군으로 팔당호와 경기도 한수 이남의 정수장 물 10개소를 조사하였다.

1. 먹는 샘물의 미네랄 함유량 순서는 대부분이 $Ca > Na > Mg > K$ 순의 농도로 나타났으며, 대조군인 정수장 및 팔당의 경우도 유사한 값을 얻었다.

2. 먹는 샘물의 미네랄 성분 함유량을 봄, 가을 2회에 걸쳐 분석해 본 결과 계절에 따른 미네랄 성분의 농도 차이는 거의 없었다.

3. 먹는 샘물 중 유럽에서 수입된 먹는 샘물의 경우는 국내산에 비해 Na, Ca 양이 현격히 높은 것을 알 수 있었으며, 미네랄 양이 풍부하면 어느 정도 인체에는 좋지만 Ca의 경우는 다량 함유되어 있는 물을 장기 복용하게 되면 식생활에 따라 체내에 결석을 만들 위험이 있다고 알려져 있다.

4. 국내 시판 중인 먹는 샘물 중 GA-3는 해안에 많이 함유된 K, Mg이 국내산인 다른 먹는 샘물에 비해 다량 함유되어 있었으며 이것은 GA-3의 원수가 해양 심층수이어서 해수에 다량 함유되어 있는 K, Mg의 영향을 받았기 때문이라도 판단된다.

5. 국내산 먹는 샘물에는 대부분이 주요 미

네랄 성분이 함유되어 있으며 대조군의 경우도 미네랄 성분이 풍부함을 알 수 있었다.

6. 이러한 결과에서 우리나라의 물이 지역에 따라 다양하고 외국산 먹는 샘물에 비교해도 미네랄 성분 함유량이 적지 않다는 것은 적절한 관리와 법을 정비한다면 국내산 먹는 샘물도 외국 수출에 대한 가능성이 크다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 환경부, 2005, 먹는 샘물 중장기 제도 개선 정책 방안 연구.
2. 임현철, 2004, 먹는 샘물 수질에 관한 연구, Vol. 7, pp.41~49.
3. 정란경, 1998, 먹는 샘물, 먹는 물 중의 이온 함량 조사, 지구환경 논문집, Vol.9, pp.16~23.
4. 신호상, 1996, 먹는 샘물의 분석과 수질에 관하여, *ANALYTICAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, Vol. 9, No. 1.
5. 박현구 외, 2006, 경기북부지역 약수터의 물 맛 평가에 관한 조사 연구, 경기도보건환경연구원보.
6. 이정자, 2006, 맛있고 건강한 물의 미네랄 발란스에 관한 연구, 대한상하수도학회, 한국물환경학회, 2006 공동 추계학술발표회 논문집.
7. 이성호 외, 2002, 국내 시판 샘물의 수질 특성에 관한 연구, *대한환경공학회지*, Vol. 24, No. 12, pp. 2119~2128.
8. 문희 외, 1998, 전남지역 약수의 미네랄 특성, *Korean J. FOOD SCI. TECHNOL*, Vol. 30, No. 2, pp. 253~259.

여 백

팔당상류지역 개인하수처리시설 방류수 원단위농도 산정

신형순 · 김요용 · 성연국 · 김종성 · 민윤기
총량조사팀

The Unit effluent concentration of the individual sewage treatment plants in the Pal-dang basin

Hyung-Soon Shin, Yo-Yong Kim, Yeon-Kook Sung,
Jong-Sung Kim and Yoon-Ki Min
Watershed Assessment Team

Abstract : The purpose of this research was to evaluate more reliable and accurate the unit effluent concentration which is discharged from individual sewage treatment plants(ISTPs) in the Pal-dang basin.

As a result of sample survey, BOD units effluent concentration of ISTPs(factory, housing and restaurant) operated by owner were 23.8, 48.7 and 45.8 mg/L, respectively. Also, T-N and T-P units effluent concentration of ISTPs were 35.3~41.9, 4.5~4.7 mg/L, respectively. Therefore, the master plan must be established about ISTPs managed by owner in order to suppress eutrophication of the Pal-dang basin. The BOD unit effluent concentration of ISTPs managed by Gyeonggi-do individual sewage management system(GISMS) are 3.8~4.6 mg/L. Consequently, GISMS could be powerfully applied to reduce wasteload from ISTPs in total water pollution load management(TWPLM).

Key Words : ISTPs(individual sewage treatment plant), TWPLM(total water pollution load management), unit effluent concentration, GISMS(Gyeonggi-do individual sewage management system)

요약 : 본 연구는 표본조사를 통하여 팔당유역 개인하수처리시설의 방류수 원단위농도를 산정하고자 수행되었다. 자가관리시설의 BOD 방류수 원단위농도는 공업시설, 주거시설, 음식점소 각각 23.8, 48.7, 45.8 mg/L로 법적 기준보다 높게 배출되었다. 또한 T-N과 T-P 방류수 원단위농도는 각각 35.3~41.9, 4.5~4.7 mg/L로 공공하수처리시설 수질기준의 2배 정도 높은 수준으로 배출되었다. 따라서, 팔당상수원의 부영양화 억제를 위해서도 자가관리시설의 적정관리방안을 모색해야 할 것이다. 환경공영제시설의 BOD 방류수 원단위농도는 3.8~4.6 mg/L로 수질기준 이하로 안정적으로 관리되었다. 따라서 자가관리 개인하수처리시설의 수질개선사업(환경공영제 확대시행 또는 하수처리구역으로 편입)을 통하여 팔당호 수질개선과 함께 수질오염총량관리제에서 오염부하량 삭감수단으로 활용 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 개인하수처리시설, 수질오염총량관리제, 방류수 원단위농도, 환경공영제

1. 서 론

팔당특별대책지역 7개 시·군의 하수도 보급률¹⁾은 2007년 기준 70.3%에 불과하고, 소규모 개인하수처리시설은 공공하수처리시설 용량의 90%(332,600

m³/d)에 해당하는 26,000개소가 운영 중에 있다. 그러나, 대부분의 개인하수처리시설은 수처리 전문지식이 부족한 소유자가 관리함에 따라 적정 처리를 기대하기 어렵고, 하수처리 외지역에 산재되어 있어 행정적으로 지도점검이 어렵기 때

문에 그 동안 팔당수질 악화의 주범으로 지목받아왔다^{3,5)}. 이러한 문제점을 해결하고자 경기도에서는 '05년부터 팔당특별대책지역, 상수원보호구역에 산재되어 있는 개인하수처리시설의 방류수질 개선을 위해 민·관이 함께 참여하는 환경공영제를 시행하고 있다.

한강수계 지자체 중 '04년 광주시에서 전국최초로 수질오염총량관리제(이하 총량제)를 실시하여 경안천 등 팔당호 수질개선에 크게 기여하고 있으나 낙동강 등 3대강수계와 달리 임의제로 시행되고 있어 팔당호 수질은 '07년 기준 BOD 1.2 mg/L⁶⁾을 유지하고 있는 실정이다. 그러므로 팔당호 등 한강수계의 수질개선과 지역발전의 균형을 이루기 위해 총량제의 의무제 전환이 시급한 실정이다.

총량제는 기존 토지이용 제한과 농도규제 방식에서 하천의 환경용량을 고려하여 단위유역별 배출부하량을 목표수질 달성 가능한 허용총량 이하로 관리하는 유역관리 제도이다. 목표수질 달성과 오염물질 삭감 방안 마련을 위해 개인하수처리시설 배출부하량의 정확한 산정이 무엇보다 중요하다. 수계오염총량관리기술지침²⁾에서는 개별배출시설의 배출부하량 산정은 표본조사 방법에 따른 실측자료를 사용하도록 권고하고 있다. 그러나, 개인하수처리시설 건축물 용도별 표준처리효율 등 실측자료가 미비하여 기 시행중인 수계오염총량관리기술지침에 의한 배출부하량 평가시 단위유역의 유달율이 작게 평가되는 등 많은 문제점을 야기하고 있다.

개인하수처리시설에 대한 기존 총량제 부하량 평가 방법은 환경부 고시 제2007-178호⁷⁾ 「건축물 용도별 오수발생량 및 단독정화조 처리대상 인원 산정방법」에 의해 구분되는 16개 그룹의 개인하수 오염원에 대한 발생농도를 산술적인 중간값(BOD 150 mg/L)을 적용하고 배출부하량은 수 처리공정 능력과 방류수 수질기준(수변구역 BOD 10 mg/L, 기타 20 mg/L)을 고려하여 발생농도의 10% 이내로 배출되는 것으로 산정하고 있다. 따라서 개인하수처리시설의 배출특성을 반영하지 못하여 단위유역 내 개인하수

처리시설 의존도가 높은 지역의 경우 유달부하율 감소, 오염원 삭감방안 계획 등 총량제 시행에 심각한 오류가 발생 될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 개인하수처리시설 중 시설용량과 개소수와 많은 음식점, 주거시설, 공업시설에 대해 관리형태(자가관리, 전문위탁관리)별 표본조사를 통하여 BOD 방류수 원단위농도를 산정하고자 하였다. 또한, 부영양화 대표물질인 총질소(T-N)와 총인(T-P)의 방류수 원단위농도를 산정하여 2단계 총량제를 대비하고, 조류 억제를 위한 팔당상수원관리의 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 자가관리 개인하수처리시설 표본조사

자가관리시설은 골프장, 50 m³/day 이상의 대용량 시설을 제외하고 대부분 수처리 전문지식이 부족한 업주가 직접 운영하는 형태이다.

자가관리시설의 표본조사 대상은 팔당유역 내 설치되어있는 개인하수처리시설 중 시설용량이 크고 개소수가 많은 주거시설, 음식점 및 공업시설을 선정하였다. 표본조사 시료채수는 2008년 9월부터 11월까지 3개월 동안 광주시, 이천시, 용인시(처인구), 여주군, 양평군의 특별대책지역내 개인하수처리시설을 대상으로 수행하였다. 표본조사사업은 시·군 담당자가 시료채수 및 검체정보를 제공하고, 경기도보건환경연구원에서 분석 및 결과를 취합하는 형식의 공동연구로 진행되었다.

Table 1. Sample numbers of self-management ISTP

Type	Sample numbers					
	Gwang-Ju	I-Cheon	Yeo-Ju	Yang-Pyeong	Yong-In	Total
Factory	75	45	32	11	17	180
Housing	89	41	58	50	3	241
Restaurant	6	16	13	31	2	68
Total	170	102	103	92	22	489

Table 1은 건축물용도별 자가관리시설의 표본수를 나타낸 것으로 공업, 주거, 음식점소의 표본수는 각각 180, 241, 68개로 총 489개를 조사한 후 통계분석을 통하여 BOD, T-N, T-P 각 항목에 대한 방류수 원단위농도를 산정하고자 하였다.

2.2. 위탁관리 개인하수처리시설 표본조사

위탁관리는 수처리 전문자격을 가진 전문가에게 개인하수처리시설의 운영을 위탁하는 것으로 환경공영제시설과 일반위탁시설로 구분할 수 있다. 환경공영제 시설은 경기도 및 해당시군에서 주기적인 지도점검을 수행할 뿐 아니라 위탁관리자에게 매월 1회 이상 자가측정을 의무화하는 등 관리감독이 철저히 수행되는 관리형태로 일반위탁 관리시설과의 차이를 비교하고자 하였다.

위탁관리 개인하수처리시설의 표본조사는 5개 시·군에서 2007년부터 2008년 11월까지 지도·점검한 실적을 통계분석하여 방류수 원단위농도를 산정하고자 하였다. Table 2는 위탁관리 표본수를 나타내었는데 환경공영제시설과 일반위탁 관리시설은 각각 1,746, 843개소로 총 2,589개 방류수질 자료를 분석하였다. 위탁관리시설 표본은 수계오염총량관리기술지침(표 VII-2)에 동일한 BOD, T-N, T-P 오수발생 표준농도를 가진 업종을 그룹으로 묶어 BOD농도를 기준으로 100-그룹, 200-그룹, 330-그룹으로 명명하였다. 100-그룹은 표본수가 가장 많은 공업시설과 함께 골프장, 교육복지시설(학교, 학원), 일반업무시설이 포함된다.

Table 2. Sample number of a consignment management ISTPs

	100-Group	200-Group	330-Group	Total
General consignment management	324	418	101	843
GISMS ^{a)}	281	931	534	1,746
Total	605	1,349	635	2,589

a) GISMS : Gyeonggi-do individual sewage management system

200-그룹은 가장 빈도가 많은 주거시설과 수녀원, 보호치료시설 등 숙식을 하는 그룹으로 특징지을 수 있으며, 마지막 330-그룹은 고부하음식점과 부대급식시설이 포함된다.

2.3. 방류수 원단위농도 산정방법

관리형태별로는 자가관리, 일반위탁관리, 환경공영제로 구분하였으며, 관리형태별로 공업, 자가, 음식점의 3개 업종에 대한 표본조사 결과를 통계처리하여 방류수 원단위농도를 산정하고자 하였다. 통계처리는 범용 소프트웨어인 SPSS 12.0을 이용하였다. 개인하수 배출농도는 매우 저농도부터 고농도까지 데이터 산포범위가 크기 때문에 데이터의 특성을 파악하고 극단값과 특이값(outlier)을 구별하는 것이 중요하다.

기술통계분석(descriptive analysis)의 데이터 탐색기능을 이용하여 데이터의 분포형태 및 정규성을 평가한 후 각 그룹별 데이터가 정규분포가 되도록 상자도표(box plot), 줄기-잎 그림도표(stem-and-leaf plot), 히스토그램(histogram) 등을 이용하여 데이터를 변환한 후 특이값을 제외하고 통계분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자가관리 개인하수처리시설 표본조사 결과

자가관리 표본조사결과 489개중 343개(70%)가 방류수 수질기준(BOD, SS)을 초과하였고, 공업, 주거 및 음식점의 수질기준 초과율은 각각 62.2, 76.3, 69.1%로 전 업종에서 높았다. 이상의 수질기준 초과율은 매우 심각하여 타 연구에서도 팔당수질 악화의 주범으로 개인하수를 지적하였지만³⁻⁵⁾, 정확한 실태파악이 어려워 간과하였던 것이다. 본 자가관리 표본조사의 경우 경기도지역환경기술개발센터와 경기도보건환경

연구원의 결과보다 더 높은 기준초과율을 보인 이유는 타 연구에서는 자가관리와 위탁관리시설을 구분없이 분석하였으나, 본 조사에서는 지번별 개인하수 정보를 철저히 조사하여 관리 형태를 구분하였기 때문이다. 따라서, 총량제의 개인하수 배출부하량 산정시 방류수 수질기준이나, 표준처리효율(90-95%)을 일률적으로 적용하는 것은 현실을 반영하지 못하는 비현실적인 결과를 초래하게 된다. 따라서 관리형태별, 업종별로 방류수 원단위 농도를 개별적으로 산정하는 것이 합리적이라 하겠다.

Table 3과 Fig. 1은 주거시설의 방류수 표본조사 결과를 이용하여 BOD 방류수 원단위농도를 산정 하였던 통계 처리과정을 예시로 나타낸 것이다.

첫 번째 단계, 241개 BOD 농도를 SPSS 기술통계로 구하면 평균 69.9 mg/L로 매우 높은 결과가 산출된다. 하지만 히스토그램(A-1)과 상자그림(A-2)을 그려보면 평균값보다 고농도의 이상치가 존재하여 정규분포를 따르지 않고 오른쪽으로 길게 늘어지는 분포를 보여주는 것을 알 수 있다. 이는 왜도값이 1.9로 우편향되고, 첨도가 4.6으로

넓은 범위에 산포되는 것으로부터 유추할 수 있다. 따라서 단순히 BOD 농도의 산술평균을 취할 경우 정규분포에서 벗어나게 되어 평균값이 과다 산정되는 오류가 발생된다.

두 번째 단계, BOD 농도를 지수로그로 변환하여 통계처리하였다. 그 결과 지수변환 평균값이 3.666, 상하위 5% 절삭평균값이 3.738, 중위수(median)가 3.967로 대표값들이 일정범위에 수렴되는 것을 알 수 있다. 이 경우 역시 히스토그램(B-1)과 상자그림(B-2)을 구해보면 평균값을 기준으로 대체적으로 좌우 대칭되는 것을 확인 할 수 있으나, 낮은 이상값들이 다수 존재하여 좌편향됨(왜도값 -0.915)을 알 수 있다.

세 번째 단계로 두 번째 단계에서 이상값을 제외한 후 두 번째 과정과 동일한 과정으로 data의 정규분포를 조사한다. 그 결과 지수변환 평균값이 3.885, 5% 절삭평균값이 3.907, 중위수(median)가 4.064를 나타내고, 왜도가 -0.455로 두 번째 결과보다 상당부분 수렴되는 결과를 얻을 수 있었다. 히스토그램(C-1)과 상자그림(C-2)을 구해보면 평균값을 기준으로 좌우 대칭되고 이상값이 없는 것을 확인 할 수 있었다.

결론적으로 raw-data 통계분석 결과 정규분포를 따르지 않고 상하위로 이상값들이 다수 존재할 경우는 raw-data 값에 지수로그를 취해서 정규분포를 확인하여 지수변환 통계방법이 올바른 선택이었는지를 확인한 후 이상값이 있을 경우 이상값을 제거 한 후 다시 통계처리하는 과정을 통해 대표값을 얻을 수 있었다. 이 경우 지수변환 평균값(3.885)을 BOD 농도로 환산한 값인 48.7 mg/L를 자가관리 음식점의 BOD 방류수 원단위농도로 확정하였다.

Table 3. The unit effluent concentration of the self-management housing

Item		BOD ^{A)}	ln(BOD) ^{B)}	ln(BOD) ^{C)}
Sample number		241	241	225
Average		69.9	3.666	3.885
95% Confidence interval	lower	61.2	3.502	3.752
	upper	78.5	3.829	4.018
5% Trimmed mean		61.6	3.738	3.907
Median		52.8	3.967	4.064
Standard deviation		68.2	1.287	1.012
Min.		0.5	-0.690	1.360
Max.		383.4	5.950	5.950
Range		382.9	6.640	4.590
Interquartile range		77.2	1.600	1.410
Skewness		1.9	-0.915	-0.455
Kurtosis		4.6	0.537	-0.439

A) Results using raw-data

B) Results using log conversion date

C) Results using log conversion data except an outlier

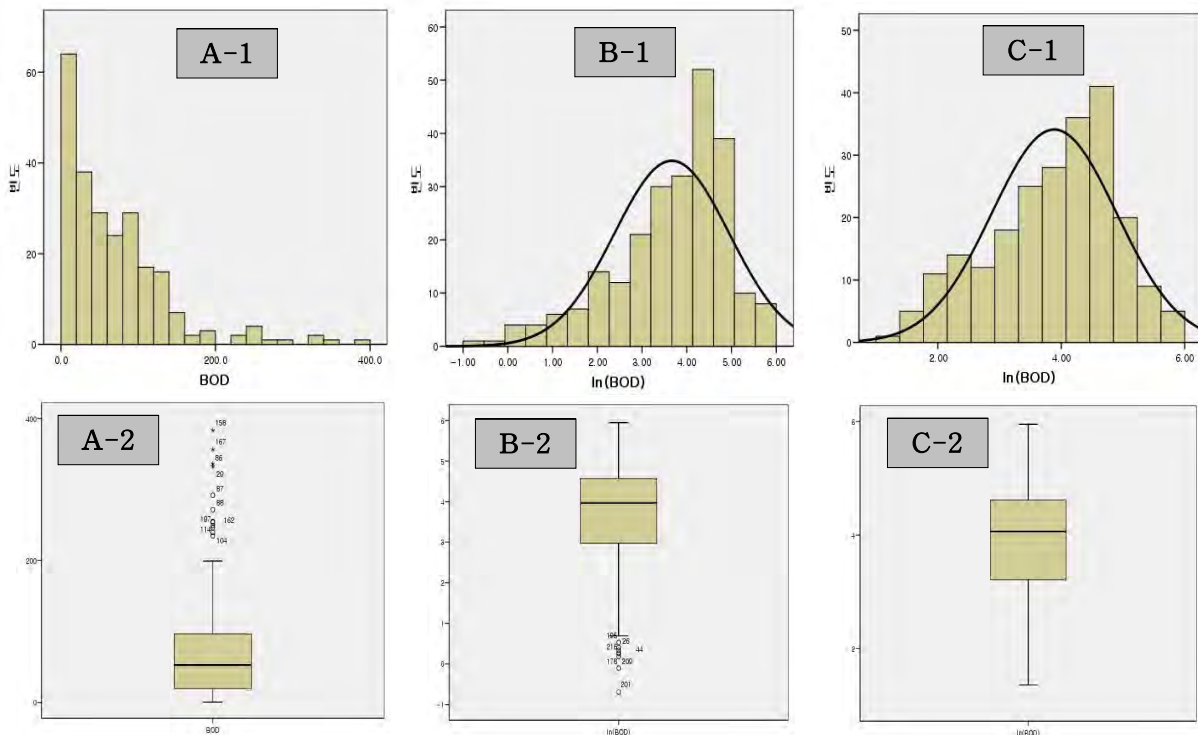


Fig. 1. Calculation process for the unit effluent concentration of the self-management housing(A-1&A-2, B-1&B-2 and C-1&C-2 are histogram and box-plot using raw-data, log conversion date and log conversion data except an outlier, respectively).

Table 4는 3개 업종 자가관리시설에 대하여 raw-data를 이용한 통계결과와 상기 3단계 통계 처리절차를 거쳐 최종 산정한 지수변환 평균값을 요약 정리한 것이다. 지수변환값을 이용한 통계 처리 결과 왜도(skewness) 값이 전업종, 전항목에서 ± 1 이하를 나타내 data가 정규분포됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 자가관리 3개 업종에 대해 지수변환값을 이용한 통계결과를 환산하여 각 항목별 방류수 원단위농도를 표현한 것이다. 자가관리 공업시설, 주거시설, 음식점소의 BOD 방류수 원단위농도는 각각 23.8, 48.7, 45.8 mg/L로 법적기준보다 높게 배출되는 것으로 조사되었다. 특히, 주거시설 및 음식점은 법적기준의 2배 이상으로 높게 배출되어 중점관리가 필요할 것으로 판단된다.

T-N 방류수 원단위농도는 공장, 주거, 음식점에서 각각 41.871, 41.896, 35.269, T-P 방류수 원단위농도는 4.542, 4.699, 4.618로 공공하수처

리시설 수질기준(T-N, T-P 20, 2 mg/L)의 2배 정도로 높게 배출되고 있음을 알 수 있었다. 부영양화 원인물질인 T-N과 T-P는 업종에 관계없이 고농도로 배출되었다. 이는 개인하수처리시설의 95% 이상이 접촉산화공법, 활성슬러지

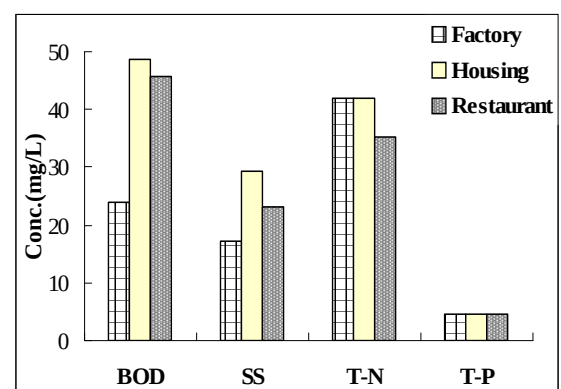


Fig. 2. The units effluent concentration discharged from ISTPs of the self-management buildings: factory, housing, restaurant, respectively.

Table 4. The unit effluent concentration of the individual sewage treatment plants managed by owner

Group	Item	Results using raw-data				Results using log conversion data			
		BOD	SS	T-N	T-P	ln(BOD)	ln(SS)	ln(T-N)	ln(T-P)
Factory	sample number	180				168			
	average	66.7	101.9	53.9	6.1	3.171	2.852	3.735	1.513
	standard deviation	121.9	527.0	45.9	6.9	1.610	1.378	0.755	0.712
	skewness	4.2	9.6	2.3	4.3	-0.447	0.390	-0.472	-0.030
	kurtosis	21.6	101.5	7.8	24.3	-0.078	0.435	0.146	0.307
Housing	sample number	241				225	236	221	226
	average	69.9	48.3	47.3	5.2	3.885	3.376	3.735	1.547
	standard deviation	68.2	57.5	30.3	3.3	1.012	1.068	0.482	0.547
	skewness	1.9	2.8	1.8	1.3	-0.455	-0.218	-0.142	0.039
	kurtosis	4.6	9.6	5.0	1.7	-0.439	-0.186	0.316	0.091
Restaurant	sample number	68				63	68	63	62
	average	84.3	59.8	42.7	5.4	3.824	3.141	3.563	1.530
	standard deviation	108.5	113.5	39.0	4.4	1.270	1.457	0.744	0.561
	skewness	2.3	4.7	2.7	2.7	-0.168	-0.133	-0.246	-0.007
	kurtosis	5.8	25.7	10.1	10.0	-0.817	-0.462	0.811	0.459

공법 등 2차 처리공법⁹⁾으로 설치되어 T-N, T-P 제거에는 한계를 가지고 있다. 2차 처리공정은 유기물제거와 동시에 일어나는 미생물 증식에 의해서만 T-N, T-P가 제거되기 때문에 BOD 제거 효율이 불량한 자가관리시설의 영양염류 역시 높게 방류되는 것으로 판단된다.

3.2. 환경공영제시설 표본조사 결과

2007년부터 2008년 11월까지 5개 시군에서 지도점검한 환경공영제 검체 중 본 표본조사에 활용한 3개 그룹의 검체는 총 1,746개이다. 환경공영제 시설의 부적합률은 7.4%(129개소)로 자가관리 초과율 70.1% 보다 확연히 낮은 것을 알 수 있다. 이는 경기도 및 시·군이 지도점검을 통하여 위탁관리 이행여부를 정기적으로 점검한 결과와 더불어, 불량 FRP 시설 등 공정자체에 치명적 결함이 있는 시설에 대하여 기술지원을 통한 시설개선사업이 병행 추진된 결과로 판단된다.

Table 5는 환경공영제 검체의 각 항목별 raw-data와 로그변환값으로 통계처리한 결과를 나타낸 것이다. 전술한바와 같이 raw-data를 이

용할 경우 왜도(skewness)가 커서 정규분포에서 벗어난 결과를 보여줘 극단값에 의해 평균값이 커지는 결과가 발생하였다. 로그변환값을 이용하고 이상값을 제외한 후 기술통계를 수행하면 정규분포를 이루고 값이 수렴되는 결과를 얻을 수 있었다. 결론적으로 로그변환 평균값을 환산하여 100, 200, 330-그룹 각각의 BOD 방류수 원단위농도는 4.57, 4.40, 3.83 mg/L인 것으로 파악되어 자가관리시설의 방류수 원단위농도보다 훨씬 낮음을 알 수 있다. 또한, T-N과 T-P 역시 방류수 원단위농도는 15.2~25.0, 2.5~4.4 mg/L로 자가관리시설보다 훨씬 낮은 농도로 방류되는 것으로 나타났다. 2005년부터 시행중인 환경공영제 사업이 성과를 거두는 것으로 판단된다. 향후 한강수계 총량제 의무 시행시 환경공영제 사업을 확대 시행할 경우 오염부하량 삭감수단으로 활용가능성이 크다 하겠다.

3.3. 일반위탁 개인하수처리시설 표본조사 결과

환경공영제에 포함되지 않는 일반위탁관리시설은 표본 843개소중 172개(20.4%)가 수질기준을 초

과하여 환경공영제 7.4%보다 높은 부적합률을 나타냈다. 공장등 100-그룹보다 발생부하량이 큰 200-그룹과 330-그룹의 부적합률이 23.0, 30.7%로 높음을 알 수 있다.

Table 6은 일반위탁관리 검체의 각 항목별 raw-data와 로그변환값으로 통계처리한 결과를 나타낸다. 로그변환값으로 산정한 평균값을 환산한 100, 200, 330-그룹의 BOD 방류수 원단위농도는

각각 4.34, 6.87, 9.24 mg/L인 것으로 파악되어 자가관리시설의 방류수 원단위농도보다 훨씬 양호하고, 환경공영제보다는 약간 높은 수준으로 처리되고 있음을 알 수 있다. 부영양화 물질인 T-N과 T-P의 방류수 원단위농도는 14.4~18.1, 1.6~2.5 mg/L로 자가관리시설보다 양호한 결과가 나왔으나 향후 더 많은 표본을 확보하여 보완이 필요할 것으로 판단된다.

Table 5. The unit effluent concentration of ISTPs managed by a professional engineer(GISMS)

Group	Item	Results using raw-data				Results using log conversion data			
		BOD	SS	T-N	T-P	ln(BOD)	ln(SS)	ln(T-N)	ln(T-P)
100	sample number	281	281	30	30	279	281	30	29
	average	7.9	7.1	31.957	5.170	1.519	1.239	3.218	1.490
	standard deviation	10.5	11.5	20.541	2.924	1.028	1.248	0.773	0.682
	skewness	4.2	4.9	0.613	0.274	0.023	-0.147	-0.520	-0.999
	kurtosis	25.1	30.1	-0.414	-0.926	-0.471	-0.314	-0.722	0.755
200	sample number	931	931	188	188	923	928	185	179
	average	9.2	7.1	25.895	3.271	1.482	1.264	3.033	1.029
	standard deviation	18.9	14.4	18.965	2.274	1.140	1.151	0.715	0.657
	skewness	9.0	10.2	1.971	1.337	-0.012	-0.137	-0.298	-0.263
	kurtosis	114.0	152.5	6.601	2.090	-0.201	0.019	-0.136	-0.185
330	sample number	534	534	132	132	533	533	127	124
	average	8.9	7.5	19.950	2.919	1.343	1.350	2.720	0.903
	standard deviation	24.8	13.2	17.326	2.215	1.149	1.136	0.834	0.708
	skewness	8.5	6.4	2.177	1.679	0.456	0.002	-0.362	-0.370
	kurtosis	85.4	56.4	6.685	4.343	0.882	0.250	-0.202	-0.024

Table 6. The unit effluent concentration of ISTPs managed by a professional engineer(Non-GISMS)

Group	Item	Results using raw-data				Results using log conversion data			
		BOD	SS	T-N	T-P	ln(BOD)	ln(SS)	ln(T-N)	ln(T-P)
100	sample number	324	324	80	80	324	324	80	76
	average	19.9	13.3	21.559	3.348	1.468	1.293	2.702	0.913
	standard deviation	69.4	49.4	16.948	2.832	1.573	1.473	0.958	0.907
	skewness	6.7	10.0	1.077	1.297	0.399	0.283	-0.625	-0.486
	kurtosis	50.1	115.9	1.014	1.535	0.485	0.238	-0.065	-0.313
200	sample number	418	418	93	93	416	415	86	81
	average	24.6	18.0	21.810	2.469	1.928	1.780	2.895	0.674
	standard deviation	60.5	54.6	19.116	2.396	1.535	1.442	0.729	0.906
	skewness	7.0	12.4	2.496	1.588	0.232	-0.037	-0.023	-0.358
	kurtosis	74.2	195.0	10.644	2.396	-0.298	-0.287	-0.125	-0.297
330	sample number	99	99	16	16	99	99	16	16
	average	66.8	22.8	17.984	2.957	2.224	1.838	2.664	0.450
	standard deviation	170.8	51.3	12.182	3.039	1.862	1.622	0.709	1.361
	skewness	3.5	4.9	0.883	1.619	0.790	0.138	-0.006	-0.695
	kurtosis	12.15	29.8	-0.163	2.280	-0.007	-0.199	-1.234	-0.305

4. 결 론

총량제 개인하수 배출부하량 산정의 현실화를 위해 개인하수 관리 형태별, 건축물 용도별 방류수 원단위농도 산정을 위한 표본조사 결과는 다음과 같다.

1. 자가관리, 일반위탁관리, 환경공영제 표본시료의 수질기준 초과율은 각각 70.1, 20.4, 7.4%로 관리형태별 편차가 크게 발생되었다. 따라서, 기존 총량제 배출부하량 산정방법인 법적 방류수 수질기준이나, 표준처리효율(90-95%)의 일괄 적용은 현실을 정확히 반영하지 못하는 것으로 판단된다.
2. 표본조사를 통하여 건축물용도별, 관리형태별 개인하수처리시설의 방류수 농도를 대표할 수 있는 통계적으로 신뢰성 있는 결과를 얻을 수 있었다.
3. 자가관리 공업시설, 주거시설, 음식점소의 BOD 방류수 원단위농도는 각각 23.8, 48.7, 45.8 mg/L로 법적기준보다 높게 배출되는 것으로 조사되었다. 특히, 주거시설 및 음식점은 법적기준의 2배 이상 높게 배출되어 중점관리가 필요할 것으로 판단된다.
4. 자가관리 개인하수처리시설의 T-N과 T-P의 방류수 원단위농도는 각각 35.3~41.9 mg/L, 4.5~4.7 mg/L로 공공하수처리시설 수질기준의 2배 정도 높은 수준으로 배출되었다. 따라서 팔당상수원의 부영양화 억제를 위해서도 자가관리시설의 적정관리는 절실하다고 판단된다.
5. 환경공영제 BOD 방류수 원단위농도는 3.8~4.6 mg/L로 수질기준 이하로 안정적으로 관리되는 것으로 조사되었고, 일반위탁관리시설의 부적합률은 환경공영제보다 높으나, BOD 방류수 원단위농도는 4.3~9.2 mg/L로 수질기준 이내로 관리되는 것으로 나타났다.
6. 자가관리시설의 수질개선사업(환경공영제 확대 시행 또는 하수처리구역으로 편입 등)을 통하여 팔당수질개선 및 총량제 오염부하량 삭감수단으로 활용 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 환경부 (2008). 2006년 하수도통계.
2. 국립환경과학원 (2008). 제2단계 수계오염총량관리기술지침.
3. 장영호 외 5인 (2006). 경안천 상류지역 개별오수처리시설의 개선방안 연구, 경기도보건환경연구원보, pp. 147-154.
4. 경기도보건환경연구원(2008). 오산천 수질개선 종합계획, pp. 67-77.
5. 경기지역환경기술개발센터(2004). 오수처리시설 기술지원사업 최종보고서.
6. 환경부. 물환경정보시스템(<http://water.nier.go.kr>)
7. 환경부(2007). 건축물 용도별 오수발생량 및 단독정화조 처리대상 인원 산정방법(고시 제2007-178호)
8. 김신엽(2004). 수질 측정자료의 통계적처리 및 검증에 관한 연구. 연세대학교 석사학위논문.
9. 신형순 외 7인(2008). 개인하수처리시설 고도처리공정 연구, 대한상하수도학회·한국물환경학회 2008년 공동 추계학술발표회 논문집, pp. 858-859.

감사의 글

본 연구는 광주시, 이천시, 용인시, 여주군, 양평군 오수관리 담당팀의 적극적인 협력으로 수행될 수 있었습니다.

유통중인 굴의 노로바이러스 오염도 조사

방선재 · 박광희 · 박명기 · 권연옥 · 유경신 · 고환옥 · 박용출
북부지원 미생물검사팀

The research of pollution of Norovirus in circulating oysters

Seon-Jae Bang, Kwang-Hee Park, Myung-Ki Park, Yeon-Ok Kwon,
Kyong-Shin Ryu, Hoan-Uck Ko and Yong-Chul Park
Microbiological Inspection Team in North Branch

Abstract : This study was carried out to investigate the pollution of Norovirus in circulating 50 cases of oyster, and compare KFDA method with KCDC method for Norovirus detection. KFDA and KCDC methods for Norovirus detection showed 11 cases (22%) of 50 cases and 9 cases (18%) of 50 cases respectively. Detection rates of Norovirus for digestive organs and whole tissues were 22% and 10% by KFDA method, and 10% and 3% by KCDC method respectively. KFDA and KCDC methods showed higher detection rate for digestive organs of oyster. 90% recovery rate for 10 g oysters was obtained by two methods but KFDA and KCDC methods showed 60% and 40% recovery rate for above 10 g oysters. 2 times of PEG precipitation and chloroform extraction provided higher recovery rate of 90 - 100%. PEG precipitation made no difference for the recovery rate for 3h and 16h. Astrovirus, Rotavirus, Adenovirus and Sapovirus were not detected for target oysters.

Key Words : Norovirus, oysters, pollution, KFDA method, KCDC method

요약 : 본 연구는 유통중인 50건의 굴에 대한 노로바이러스 오염을 조사하고, 노로바이러스 검출법인 KFDA법과 KCDC법을 비교·평가하여 검사법 개선에 기초자료를 제공하고자 수행되었다. 노로바이러스 비교실험중 KFDA법은 22%, KCDC법은 18% 검출되었으며, 굴의 중장선과 굴전체를 사용할때 중장선에서 노로바이러스 검출률이 높았다. 두 검사법에서 굴 10 g 일때 회수율이 90%이며, 10 g이상이면 검출률이 낮아 PEG침전, Chloroform추출량을 고려해야 하며, PEG침전과 Chloroform추출은 2회 처리시 노로바이러스 검출률이 높았다. PEG침전 시간을 3시간과 16시간이상을 비교해 본 결과 회수율의 차이가 없었다. 굴의 4종 바이러스(Astrovirus, Rotavirus, Adenovirus, Sapovirus)는 모두 음성이었다.

주제어 : 노로바이러스, 굴, 오염, KFDA법, KCDC법

1. 서 론

우리나라의 집단식중독 발생추이를 보면 노로바이러스(Norovirus)의 원인물질이 밝혀진 것이 2003년에 총 14건 1,442명으로 세균에 의한 식중독이 노로바이러스 검출로 발생경향이 바뀌는 양상을 보였다. 그후 2004년 총 13건 922명, 2005년 총 6건 719명, 2006년 총 51건 3,338명, 2007년 총 97건 2,345명으로 노로바이러스 발생이 꾸준히 증가 추세를 보였다.^{1,13)}

2006년 발생했던 서울,경기,인천 지역의 학교 식중독은 CJ푸드시스템에 의해 식자재를 납품받은 학교를 중심으로 학생들이 구토, 복통, 설사 등의 증상을 보이는 노로바이러스로 원인 물질이 밝혀진 사례로 지하수 및 식품에서는 노로바이러스가 검출이 되지 않았다.

집단식중독은 환자의 분변이나 구토 등을 통해 바이러스가 식품에 묻은 것을 섭취함으로써 전파되는데, 노로바이러스(Norovirus),사포바이러스(Sapovirus),아스트로바이러스(Astrovirus),로타바이러스(Rotavirus),아데노바이러스(Adenovirus)등이 원인병원체이다. 이 중 노로바이러스는 전체 연령층에 감염을 유발하고 많이 발생하는 바이러스이다. Kaplan등²⁾이 제시한 기준을 보면 전체 식중독의 32-42%가 바이러스에 의한 식중독으로 추정하고 있고, 영국의 경우도 이와 비슷한 40% 정도로 알려져 있다. 우리나라의 경우는 바이러스성 식중독은 34-40%로 Kaplan이 제시한 것과 비슷하다.¹⁾ 일본, 미국, 프랑스 등에서는 굴, 대합, 홍합등에 대한 노로바이러스 검출에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{3,4,15)}

우리나라는 굴에 대한 시험법이 2007년에 고시하여 연구가 진행중이다. 본 연구는 유통중인 굴에 대한 검출법의 효율성 및 정확성 확립 등 검사법 개선에 기초자료를 제공하고자 한다.¹²⁾

2. 실험방법

2.1 검사대상

2.1.1 굴

본 연구에는 유통중인 굴 50건을 수거하여 검사하였다. 굴은 원산지(통영, 화성, 거제, 고성 등), 마트(L마트, H마트 등), 수산물시장(구리)을 중심으로 수거하였다. 24시간내에 실험이 가능하면 냉장상태, 실험이 불가능하면 -15℃이하의 온도에서 실험전까지 보관을 하였다.

2.1.2 폴리오바이러스

폴리오바이러스는 sabin 1 type을 분양 받아 1,000pfu(plaque forming unit)로 사용하였다. 폴리오바이러스를 이용해 회수율 실험에 사용하였다. 폴리오바이러스는 형태가 노로바이러스와 유사하고, 비슷한 크기와 구조의 RNA를 유전체로 하며, 조직배양법에 의해 배양이 가능하고, RT-PCR법에 민감도가 뛰어나 양성대조군으로 사용하였다.^{5,14)}

2.1.3 시약

0.25M Glycine-0.14M NaCl(pH7.5) (sigma, USA), DEPC처리증류수(sigma, USA), 40% Polyethylene glycol(PEG) (fluka, USA), 0.2% Tween 80 - 50mM Tris-HCl (sigma, USA), Chloroform:Isoamylalcohol(24:1)(sigma,USA), Trizol(Invitrogen,USA)등을 사용하였다. RNA 추출은 QIAGEN사 및 Magnetic silica bead RNA Extractor를 사용하였다.

2.1.4 Primers

본 실험에 사용된 primer는 G1-F1M, G1-F2, G1-R1M, G11-F3M, G11-F1M, G11-R1M, UG1-F, UCI-R이었으며, 다윈바이오(주)를 사용하였다(Table 1).

Table 1. Primers used in this study

Virus	Primers	Sequences(5' → 3')	Polarity	Size(bp)
Norovirus Genogroup - I	G1-F1M	CTGCCCCGAATTGTAATGATGAT	sense	313
	G1-F2	ATGATGATGGCGTCTAAGGACGC	sense	
	G1-R1M	CCAACCCARCCATTRTACATYTG	antisense	
Norovirus Genogroup - II	G11-F3M	TTGTGAATGAAGATGGCGTCGART	sense	310
	G11-F1M	GGGAGGGCGATCGCAATCT	sense	
	G11-R1M	CCRCCIGCATRICCRTTRTACAT	antisense	
Poliovirus	UG1-F	TTTGTGTCAGCGTGTAATGA	sense	480
	UC1-R	GAATTCCATGTCAAATCTAGA	antisense	

2.2 검사방법

2.2.1 검체의 전처리

굴은 멸균된 가위, 수술용 칼, 핀셋 등을 사용하여 중장선부분과 굴 전체를 사용하는 것으로 나누어 실험하였다.

2.2.2 RNA 추출방법

굴의 노로바이러스 검사방법은 식품의약품안전청에서 고시한 시험법⁷⁾(KFDA법)에 의거해 실험했으며, 검사법은 Fig. 1과 같다. 또한 비교 실험법으로 사용된 질병관리본부 지정전염병 진단지침⁸⁾은 Fig. 2로 사람 대변의 노로바이러스를 검사할 때 사용하므로 노로바이러스 검출률의 비교실험에 사용하였다(KCDC법).

그 외 굴에 대해 사포바이러스, 아스트로바이러스(Fig. 2), 로타바이러스, 장아데노바이러스는 식품의약품안전청 검사법은 고시되어 있지 않아 질병관리본부 지정전염병 진단지침에 의해 Fig. 3으로 실험을 실시하였다(EIA법).

2.2.3 RT-PCR assay

RT-PCR을 위해서는 ONE-STEP RT-PCR pre-mix 10 μ L, primer 20pmol (G1-F1M, G1-R1M, G11-F1M, G11-R1M), 추출 RNA 5 μ L이 함유되도록 하였다. 45 $^{\circ}$ C에서 30분간 역전사 반응후 94 $^{\circ}$ C 5분간 DNA를 변성시킨후 cycle로 진입하게 하였다. 각 cycle은 94 $^{\circ}$ C 30

초, 55 $^{\circ}$ C 30초, 72 $^{\circ}$ C 1분30초를 하여 35cycle후 72 $^{\circ}$ C 7분간 연장 반응시킨후 반응을 종료하였다.

Oyster(standard :10 g)
↓ 0.25M Glycine-014M NaCl 75 mL mixing
↓ 10,000xg 4 $^{\circ}$ C 30min centrifuge ①
↓ ① addition Upper precipitation density one more repeat②
↓ ② addition 40% PEG 66 mL, 3M NaCl 24 mL 4 $^{\circ}$ C 3h leaving alone (first precipitation)
↓ 10,000xg 4 $^{\circ}$ C 20min centrifuge③
↓ ③ precipitation density addition 0.2% Tween 80-50mM Tris-HCl 2 mL, DW 8 mL melting chloroform: isoamyl alcohol 10 mL Mixing
↓ 10,000xg 4 $^{\circ}$ C 30min centrifuge after upper layer 9 mL centrifuge tube moved ④
↓ ④D.W 10 mL addition chloroform: isoamyl alcohol 10 mL Mixing
↓ 10,000xg 4 $^{\circ}$ C 30min centrifuge after upper layer 9 mL centrifuge tube moved ⑤
↓ ④⑤ total 18 mL addition 40% PEG 10 mL, 3M NaCl 3 mL putting
↓ 4 $^{\circ}$ C 3h leaving alone (second precipitation)
↓ 16,000xg 4 $^{\circ}$ C 30min centrifuge after upper layer removal precipitation, DEPC treated DW 500 μ L melting
↓ Magnetic silica bead RNA extractor or Quagen kit (RNA separation)
↓ PCR machine (G I 313bp, G II 310bp)

Fig. 1. Flowchart of Norovirus detection in oyster by KFDA method.

Stool 150 μ L①
↓ ① addition Tri reagent 450 μ L
↓ 10s mixing
↓ 5min stagnation
↓ Chloroform 100 μ L puting
↓ 30s mixing
↓ Normal temperature 10min stagnation
↓ 4℃ 7500rpm 15min centrifuge
↓ 400 μ L-450 μ L upper liquid 1.5 mL tube moving
↓ Isopropyl alcohol 450 μ L 10s mixing
↓ -20℃ 2h stagnation
↓ 4℃ 14000rpm 30min centrifuge
↓ Upper liquid discard 70% ethanol 800 μ L puting
↓ 4℃ 14000rpm 15min centrifuge
↓ upper liquid discard 20min drying
↓ DEPC treated DW 200 μ L putting, virus hexane melting (RNA separation)
↓ PCR machine

Fig. 2 Flowchart of Norovirus, Astrovirus and Sapovirus in stool by KCDC method.

Stool 100 μ L + Conjugate 100 μ L
↓ 37℃ 1h
↓ Washing 6 trial
↓ Substrate 100 μ L
↓ Dark, room temperature 20min
↓ Stopping 50 μ L
↓ 450 nm/630 nm measurement

Fig. 3. Flowchart of Rotavirus and Adenovirus in stool by EIA method.

2.2.4 Nested PCR

Nested PCR을 위해서는 1차 PCR산물 2 μ L, 10 x buffer 5 μ L, dNTP 4 μ L, Taq polym erase 1 μ L, primer 20pmol(G1-F2, G1-R1M, G11-F1M, G11-R1M)을 각각 2.5 μ L씩 첨가하여 실시하였다. 증폭cycle로 진입하기 전에 94℃에서 5분간 DNA를 변성시킨 후 94℃ 30초, 55℃ 30초, 72℃ 1분30초로 하였으며, 25 cycle후 72℃ 7분간 연장 반응시킨 후 종료하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 노로바이러스 검사법의 비교실험

KFDA법의 실험과정은 탈리, 농축, 분석을 과정을 거쳐 RNA를 추출한다.

반면 KCDC법은 농축, 분석과정을 거치고, 탈리과정이 없다. 왜냐하면 사람의 대변을 다루기 때문에 방해요인이 적어서 PBS에 풀어서 상등액을 사용하여 실험을 한다. 하지만 굴은 방해요인이 많아서 탈리의 과정이 중요하다.

굴등의 패류는 영양물질을 중장선에서 걸러내고 나머지는 바깥으로 배출하기 때문에 바이러스도 중장선에 흡착되어 농축된다고 알려져 있다. 따라서 굴에서 중장선만을 분리하여 바이러스를 검출하는 것이 굴 전체를 사용하는 것보다 노로바이러스 검출률이 높다는 보고^{16,17)}가 있다.

굴 50건을 가지고 KFDA법에 의해 검사한 결과 11건에서 노로바이러스가 22% 검출되었다. 노로바이러스 G1은 2건, G11는 9건이었다.

KCDC법의 결과는 굴 50건중 9건에서 노로바이러스가 18% 검출되었다. 노로바이러스 G1은 2건, G11는 7건이었다.

양성대조군인 폴리오바이러스도 동일하게 실험을 수행하였다. 노로바이러스 시퀀싱 결과는 G1-4, G1-14, G11-3, G11-4 등이 검출되었고, 2008년 발생했던 집단식중독의 원인체인 노로바이러스와 시퀀싱 결과가 동일하였다.

3.2 굴의 중장선과 굴전체를 사용한 비교실험

KFDA법은 굴의 중장선을 채취하여 실험을 수행하고 있지만, 하숙희 등¹⁾에 의하면 PCR을 방해하는 물질이 굴의 전체조직과 중장선에 고루 존재하는지 아니면 특정 부위에 농축되어 있는지 아직 명확하지 않다. 따라서 굴전체 조직과 중장선을 분리하여 노로바이러스의 검출률을 비교실험을 하였다.

KFDA법은 굴 50건중 중장선을 사용한 경우는 11건(22%), 굴전체를 사용한 경우는 5건(10%)이 검출되었다.

KCDC법은 굴 50건중 중장선을 사용한 경우는 5건(10%), 굴전체를 사용한 경우는 3건(6%)이 검출되었다.

따라서 두검사법은 굴의 중장선에서 노로바이러스의 검출률이 높게 나타났다. Atmar등⁹⁾이 보고한 굴의 중장선에 PCR방해물질이 덜 존재한다는 결과와 실험이 일치한다.

3.3 굴의 검체량별 노로바이러스 검출률 비교 실험

노로바이러스가 검출된 굴 10건을 가지고 검체량별로 5 g, 10 g, 15 g, 20 g으로 나누어 KFDB법과 KCDC법으로 나누어 실험을 실시하였다(Fig. 4).

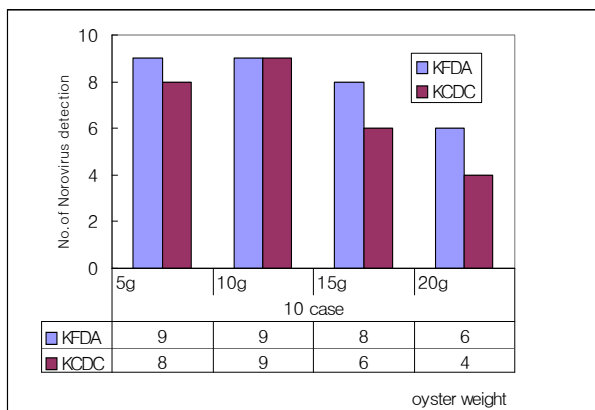


Fig. 4. Norovirus by oyster weight

KFDA법 및 KCDC법 모두 10 g일때 10건중 9건으로 90%의 회수율을 보였다. 그러나 10 g 이상 일때는 회수율이 KFDB법은 60%까지, KCDC법은 40%까지 떨어지고 있다. 그러므로 PEG 침전량 및 Chloroform 추출량을 고려하여 실험을 해야 할것으로 사려된다.

3.4 PEG 침전 및 Chloroform 추출 횟수 비교

굴로부터 바이러스 검출을 위해 PEG를 처리하는 것은 바이러스를 농축해주는 효과가 있으나 PEG단계를 거치면서 바이러스의 손실도 생기고 시간도 많이 걸리는 단계이다. 따라서 PEG침전, Chloroform 처리횟수를 1회만 할 경우와 2회 할 경우 바이러스 검출에 어떤 영향을 주는지를 실험한 결과이다(Table 2).

Table 2. Virus recovery according to the PEG precipitation, Chloroform in Norovirus method

Step	PEG precipitation(3hr)			PEG precipitation (16hr)	
	No. of total Norovirus	Trial	Detection of Norovirus	Trial	Detection of Norovirus
Chloroform	10	1	8	1	9
		2	10	2	10
PEG precipitation		1	6	1	8
		2	9	2	10

노로바이러스가 검출된 굴 10건을 가지고 PEG침전 및 Chloroform 추출단계를 1회만 할 경우와 2회 할 경우를 비교해본 결과 2회 처리 시 회수율이 90%-100%로 1회만 처리 했을때 보다 현저히 높은 검출률을 보였다.

PEG침전을 3시간 할 경우와 16시간 이상을 할 경우를 비교해 본 결과 회수율에는 큰 차이

를 보이지 않았다. 하숙희 등¹⁾은 83.2%-93.5%, Shieh 등¹⁸⁾은 58%, Mullendore 등¹⁰⁾은 71% - 78% 로 16시간 침전시 3시간 침전보다 다소 높게 보고되었다.

3.5 4종 바이러스 검사

굴의 4종 바이러스 검사는 KCDC 검사법에 의해 아스트로바이러스, 사포바이러스는 RT-PCR(Fig. 2)로, 로타바이러스, 아데노바이러스는 EIA법(Fig. 3)으로 검사후 양성건에 대해서 RT-PCR(Fig. 2)로 확인 검사를 수행하였다. 검사결과 총 50건에 대해서 모두 음성이었다. KFDA 검사법에는 4종 바이러스 검사법이 없어 검사법 고시가 필요하다고 사려된다.¹¹⁾

3. KFDA법 및 KCDC법 모두 10 g일때 10건 중 9건의 90%의 회수율을 보였다. 그러나 10 g이상일때는 회수율이 KFDA법은 60%까지, KCDC법은 40%까지 떨어지고 있다. PEG 침전량 및 Chloroform 추출량을 고려하여 실험을 해야 할것으로 사려된다.
4. 노로바이러스가 검출된 굴 10건을 가지고 PEG 침전 및 Chloroform 추출단계를 1회만 할 경우와 2회 할 경우를 비교해본 결과 2회 처리시 회수율이 90-100%로 1회만 처리했을때보다 현저히 높은 검출률을 보였다. PEG침전을 3시간 할 경우와 16시간 이상을 할 경우를 비교해 본 결과 회수율에는 큰 차이를 보이지 않았다.
5. 굴의 4종 바이러스 검사는 모두 음성이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 총 50건의 굴을 대상으로 노로바이러스등 실험과정 비교 및 검사법 개선을 위한 실험 결과가 다음과 같다.

1. 노로바이러스 검사법 비교실험에서 KFDA법 검사결과 굴 50건중 11건에서 노로바이러스가 22% 검출되었고, G1은 2건, G11는 9건이었다.
KCDC법 검사결과는 굴 50건중 9건에서 노로바이러스가 18% 검출되었고, G1은 2건, G11는 7건이었다.
시퀀싱 결과는 G1-4, G1-14, G11-3, G11-4 등이였고, 2008년 발생했던 집단식중독의 원인체인 노로바이러스와 시퀀싱 결과가 동일하였다.
2. KFDA법은 굴 50건중 중장선을 사용한 경우는 11건 검출(22%), 굴전체를 사용한 경우는 5건(10%)이 검출되었다.
KCDC법은 굴 50건중 중장선을 사용한 경우는 5건(10%)이 검출되었고, 굴전체를 사용한 경우는 3건(6%)이 검출되었다. 두 검사법 모두 굴의 중장선에서 노로바이러스 검출률이 높게 나타났다.

참고문헌

1. 하숙희, 우건조, 광효선, 황인균, 최원상 (2005), 굴로부터 오염된 폴리오바이러스 및 노로바이러스의 검출, *Korean. J. Food Sci. Technol.* **37(6)**, pp1018-1023.
2. Kaplan JE, Feldman R, Campbell DS, Lookabaugh C, Gary GW(1982), The frequency of a Norwalk-Like pattern of illness in outbreaks of acute gastroenteritis. *Am.J. Publ. Health* **72**, pp1329-1332.
3. Olsen SJ, Maackinon LC, Goulding JS, Bean NH, Slutsker L(2000), Surveillance for foodborne disease outbreaks United States. *MMWR.CDC*, **49**,(SS01)1-51.
4. Grant S.H, Tomoichiro Oka, Tian-Cheng Li, Osamu Nishio, Mamoru Noda, Naokazu Takeda (2008), Detection of Human Enteric Viruses in Japanese Clams, *Journal of Food Protection*. **71(8)**, 1689-1695.
5. 우건조, 황인균, 광효선, 김미경, 박종석, 이근영, 고영호 (2004), 바이러스 식중독 유발 대상 검출법 적용 및 평가, 식품의약품안전청연구보고서, **8(1)**, pp569-575.

6. 이수연, 장금일, 우건조, 광효선, 김광엽 (2007), 굴과 상추에서 노로바이러스의 대체모델 feline calicivirus의 효율적 검출법 개발, *Korea J. Food Sci. Technol.* **39(1)**, pp 71-76.
7. 식품의약품안전청(2007), 식중독 유발 바이러스의 이해와 굴중 노로바이러스 시험법, pp13-18.
8. 질병관리본부(2005), 감염병실험실진단 질량분석법, pp664-693.
9. Atmar RL, Neill FH, Romalde JL, Le Guyader F, Woodley CM, Metcalf TG, Estes MK(1995), Detection of Norwalk virus and hepatitis A virus in shellfish tissues with the PCR, *Appl. Environ. Microbiol.* **61**, pp 3014-3018.
10. Mullendore JL, Sobsey MD, Shih YC (2001), Improved method for the recovery of hepatitis A virus from oysters, *J. Virol. Methods.* **94**, pp25-35.
11. M.Myrmel, E. M. M. Berg, E.Rimstad, B.Grinde(2004), Detection of Enteric Viruses in Shellfish from the Norwegian Coast, *Applied and Environmental Microbiology.* **70(5)**, pp 2678-2684.
12. T.L.Ng, P.P.Chan, T.H.Phua, J.P.Loh,R. Yip,C.Wong,C.W.Liaw,B.H.Tan,K.T.Chiew, S.B.Chua, S.Lim, P.L.Ooi, S.K.Chew, K.T.Goh (2005), Oyster-associated outbreaks of Norovirus gastroenteritis in Singapore, *Journal of Infection.* **51**, pp413-418.
13. Sung-Han Kim, Doo-Sung Cheon, Jin-Hyeun Kim, Dong-Han Lee, Won-hwa Jheong, Young-Joo Heo, Hyen-Mi Chung, Youngmee Jee, Joo-Shil Lee (2005), Outbreaks of Gastroenteritis That Occurred during School Excursions in Korea Were Associated with Several Waterborne Strains of Norovirus, *Journal of Clinical Microbiology.* **43(9)**, pp 4836-4839.
14. Narayanan Jothikumar, James A.Lowther, Kathleen Henshilwood, David N. Lees, Vincent R.Hill, Jan Vinje (2005), *Applied and Environmental Microbiology.* **71(4)**, pp1870- 1875
15. Tomoko Nishida, Hirokazu Kimura, Mika Saitoh, Michiyo Shinohara, Masahiko Kato, Shinjii Fukuda, Tetsuya Munemura, Toshiyuki Mikami, Ayumi Kawamoto, Miho Akiyama, Yumiko Kato, Kanako Nishi, Kunihisa Kozawa, Osamu Nishio(2003), Detection, Quantitation, and Phylogenetic Analysis of Noroviruses in Japanese Oysters, *Applied and Environmental Microbiology.* **69(10)**, pp5782-5786.
16. Lees D (2000), Viruses and bivalve shellfish, *Int. J.Food Microbiol.* **59**,81-116.
17. Romalde JL,Estes MK, Szucs G, Atmar RL, Woodley CM, Metcalf TG(1994), In-shell detection of hepatitis A virus in cell cultures and shellfish tissues, *Appl. Environ.Microbiol.* **60**,1921-1926.
18. Shieh YS, Calci KR, Baric RS(1999), A method to detect low levels of enteric viruses in contaminated oysters, *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 4709-4714.

여 백

유통 건조식품의 합성첨가물 및 미생물학적 안전성 조사연구

윤미혜 · 홍해근 · 조태석 · 이인숙 · 박민정 · 윤수정 · 박정화 · 권연옥 · 고환옥 · 박용출
북부지원 식품분석팀

Survey of Synthetic Food Additives and Microbial Safety in Dried Foods

Mi-hye Yoon, Hae-geun Hong, Tae-suk Joe, In-sook Lee, Min-jung Park,
Su-jung Yun, Jeong-hwa Park, Yeon-ok Kwon, Hoan-uck Ko and Yong-chul Park
Food Analysis Team in North Branch

Abstract : A survey of food preservative, sulfur dioxide and microbial contamination levels was conducted on 103 dry food samples(dried fish, seasoned dried fish, dried fruit and crystallized dried fruit & vegetable products) collected in local markets in Gyeonggi-do north region and domestic internet site. Among preservatives, only sorbic acid was detected in 22 samples(1 dried fish, 14 seasoned dried fish and 5 crystallized dried fruit & vegetable products) and its detected range was 0.01~0.92 g/kg. Sulfur dioxide was detected in 9 samples(1 dried fish, 1 seasoned dried fish, 3 dried fruit and 5 crystallized dried fruit & vegetable products) and its detected range was 10.5~1360.3 mg/kg. Contamination range of total aerobic bacteria in samples was 2.41~5.22 log₁₀ CFU/g and showed the highest level at seasoned dried fish samples. The *Escherichia coli*, *Salmonella* spp. *Staphylococcus aureus* were not isolated in all samples.

Key Words : Dried foods, preservative, sulfur dioxide, microbial contamination, sorbic acid

요약 : 경기북부지역의 시중마트와 재래시장, 국내 온라인상에서 유통되고 있는 건포류 15건, 조미건포류 47건, 건조과일 9건, 당절임건과채류 32건 등 건조식품 103건에 대하여 합성첨가물로 사용된 보존료 9종 및 이산화황 함량과 총호기성균, 대장균, 살모넬라, 황색포도상구균 오염상태를 조사하였다. 보존료는 건포류 3건, 조미건포류 14건, 당절임건과채류 5건 등 22건에서 소르빈산이 0.01~0.92 g/kg 검출되었고 그 외의 보존료는 검출되지 않았다. 이산화황은 건포류 1건, 조미건포류 1건, 건조과일 3건, 당절임건과채류 4건 등 9건에서 10.5~1360.3 mg/kg이 검출되었으며 당절임건과채류 중 중국산 건토마토 2건(254.9 mg/kg, 80.2 mg/kg) 과 필리핀산 건과파야 1건(800.0 mg/kg)은 기준(30 mg/kg)을 초과하여 부적합이었다. 조사대상 식품의 총호기성균 검출율은 44~100%, 평균 오염도는 2.41~5.22 log₁₀ CFU/g 이었으며 조미건포류에서 5.22 log₁₀ CFU/g의 가장 높은 오염수준을 나타냈다. 대장균, 살모넬라, 황색포도상구균은 조사대상 모든 제품에서 검출되지 않았다.

주제어 : 건조식품, 소르빈산, 이산화황, 총호기성균, 대장균, 살모넬라, 황색포도상구균

1. 서 론

식품을 건조시키는 것은 수분함량을 감소시켜 저장성을 향상시키는 가장 오래된 방법으로 일시에 다량 생산되는 과일류나 많이 잡히는 해산물의 장기간 보전을 위해 사용되어 왔다.

그러나 산화효소의 활성도가 높은 과일의 경우 자연 상태에서 건조 시키면 갈변이 일어나 식품고유의 색깔이 변할 수 있어 효소과피 및 부패·충해 방지용으로 훈증을 하거나 이산화황 같은 표백제를 식품첨가물로 사용하게 되고^{1,2)} 어류, 패류 등의 해산물 또한 건조하거나 조미하여 가공하는 과정에서 미생물 증식으로 인해 일어나는 식품의 부패나 변패를 방지하기 위해 소르빈산 등의 보존료를 첨가제로 사용하게 된다.³⁾

식품첨가물은 식품을 제조·가공하는데 필요에 의해 사용되지만 식품의 본래 성분이 아니므로 비록 소량이라 하더라도 장기간 섭취하게 되면 인체에 위해를 끼칠 염려가 있어 엄격한 규제를 통하여 그 안전성을 확보할 필요가 있다.

과일, 채소를 건조하거나 당절임 등을 통하여 가공한 건조과채류와 오징어, 쥐치, 명태 등을 건조하거나 조미한 건포류는 간식, 술안주, 밑반찬 등으로 많이 애용되는 가공식품 중의 하나이다. 그러나 국내에 유통되고 있는 제품들은 가공비용 상승 등 국내산의 경쟁력 저하로 대부분이 생산비를 절감할 수 있고 위생상태가 취약한 중국, 동남아에서 수입되고 있어 안전성에 대한 소비자의 불안이 높아지고 있다. 더욱이 건조과일, 건포류 등은 가열 등의 조리를 하지 않고 그대로 섭취하는 경우가 많고 장기간 보관하는 식품이므로 유통·보관 중의 미생물 오염으로 인한 식중독 발생 등 안전성이 우려된다.

따라서 본 연구는 시중에서 유통되고 있는 건포류, 조미건포류, 건조과일, 당절임건과채류에 대하여 보존료, 표백제 등의 합성첨가물 사용실태와 식중독균을 비롯한 위생세균 분포 등 미생물학적 안전성을 조사하여 유통식품의 효과

적 관리에 필요한 자료를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

2008년 2월부터 2008년 12월까지 경기 북부 지역의 시중마트, 재래시장 등과 국내 온라인 상에서 판매하는 건포류 15건, 조미건포류 47건, 건조과일 9건, 당절임건과채류 32건 등 103건을 수집하여 재료로 사용하였으며 판매 장소에 따른 수집은 table 1과 같이 시중마트 판매제품 26건(조미건포류 16건, 건조과일 4건, 당절임건과채류 6건), 재래시장 판매제품 46건(건포류 15건, 조미건포류 17건, 건조과일 2건, 당절임건과채류 12건), 온라인 판매제품 31건(조미건포류 14건, 건조과일 3건, 당절임건과채류 14건)이었다.

2.2. 보존료

2.2.1. 표준품 및 시약

보존료 표준품으로서 benzoic acid, sorbic acid, dehydroacetic acid, methyl 4-hydroxybenzoate, ethyl 4-hydroxybenzoate, propyl 4-hydroxybenzoate, butyl 4-hydroxybenzoate는 Sigma-Aldrich사(U.S.A)의 제품을 사용하였고, isopropyl 4-hydroxybenzoate, isobutyl 4-hydroxybenzoate는 동경이화학사(Japan)의 제품을 사용하였다. 내부표준물질로 사용한 acetanilide는 Wako사(Japan)의 제품을, 추출 및 분석에 사용한 아세톤은 HPLC용으로, 그 외 시약은 특급을 사용하였다.

2.2.2. 표준용액 조제

9종의 보존료를 각각 1 g씩 정확히 달아 아세톤 100 mL에 녹여 제조한 후 4℃ 냉장 보관하면서 혼합표준원액으로 사용하였다. 보존료 표준용액은 혼합표준원액에 내부표준물질이 1.0 mg/mL 함유하도록 첨가하여 아세톤으로

Table 1. Distribution according to the place of collected samples

Collected place	Total	Samples			
		Dried fish	Seasoned dried fish	Dried fruit	Crystallized dried fruit & vegetable
Mart	26	-	16	4	6
Folk market	46	15	17	2	12
On-line sale	31	-	14	3	14
Total	103	15	47	9	32

회석하여 각각의 최종농도가 100, 200, 500, 1000 µg/mL가 되도록 조제하였다.

2.2.3. 시료전처리

시료전처리는 식품공전⁴⁾에 준하여 실험하였다. 시료 30 g에 증류수 100 mL, 15% 주석산 5 mL, NaCl 80 g, 실리콘수지 한방울을 가한 후 물로 전량을 200 mL로 맞추어 수증기 증류장치에서 유액이 500 mL 되도록 증류하였다. 이 증류액 250 mL를 취하여 NaCl 10 g, 10% HCl 5 mL를 가하여 에테르 40 mL, 30 mL 및 30 mL로 3회 추출한 후 에테르추출액을 소량의 물로 씻고 에테르 추출액에 잔존하는 수분 제거를 위해 무수황산나트륨을 통과시킨 후 감압으로 에테르를 유거하였다. 잔사에 내부표준 물질이 1.0 mg/mL 함유하도록 첨가하여 아세톤으로 전량을 10 mL로 하여 시험용액으로 하였다.

2.2.4. GC에 의한 정량

Agilent사의 6890 Series II GC/FID를 이용하여 시험하였다. Column은 DB-1(60 m × 0.53 mm, 1 µm in film thickness)을 사용하였고 carrier gas는 질소가스를 유속 13 mL/min로 조정하였으며 시료는 1.0 µL(splitless) 주입하였다. 온도는 주입구 200℃, 검출기 250℃, oven은 초기온도 110℃에서 4분 정지 후 20℃/min 으로 최종온도 200℃까지 승온조작하고 200℃ 15분

유지하였다. 보존료 정량은 얻어진 시료의 피크 면적을 산정한 후 표준곡선의 회귀방정식에 대입하였다.

2.3. 이산화황

시료의 이산화황 분석은 식품공전의 모니어-윌리암스변법으로 실험하였다. 1000 mL 환저플라스크에 증류수 200 mL를 넣고 분액깔대기에 4 N HCl 90 mL를 넣어 두었다. 아린 냉각관에 물을 공급한 다음 가스주입구를 통하여 N₂ gas를 0.21 L/min 속도로 통과시키고 이 때 수기에 3% 과산화수소용액 30 mL를 넣었다. 15분 후 시료 약 50 g을(이산화황으로서 500~1,500 µg 상당량)을 취해 분쇄기에 넣고 5% 에탄올용액 100 mL를 넣어 혼합한 후 분액깔대기를 떼고 플라스크에 넣었다. 분액깔대기를 부착한 후 코크를 열어 수 mL가 남을 때까지 4 N HCl용액을 플라스크에 주입하고 1시간 45분 동안 가열한 후 수기를 떼고 마이크로뷰렛을 써서 0.01 N NaOH 용액으로 20초간 지속하는 황색이 될 때까지 적정하여 다음 계산식에 의하여 이산화황의 양을 산출하였다.

$$0.01 \text{ N NaOH 용액 } 1 \text{ mL} = 320 \text{ µg SO}_2$$

$$\text{이산화황(mg/kg)} = \frac{320 \times V \times f}{S}$$

V : 0.01 N NaOH 소비량(mL)

f : 0.01 N NaOH의 factor

S : 시료의 양(g)

2.4. 미생물시험

2.4.1. 총호기성균

총호기성균 시험은 식품공전 세균수시험법 표준평판법에 따라 실험하였다. 시료 25 g을 멸균용기에 취한 후 멸균생리식염수와 충분히 혼합한 후 멸균생리식염수로 250 mL로 만든 것을 시험용액으로 하였다. 시험용액 1 mL와 각 단계 희석액 1 mL씩을 멸균 펠트리접시 2매 이상에 취하여 약 43~45℃로 유지한 PCA 배지(Difco, U.S.A.) 약 15 mL를 무균적으로 분주하고 검체와 배지를 잘 섞어 냉각응고시킨 후 거꾸로 하여 35±1℃에서 24~48시간 배양한 후 생성된 집락수를 계산하였다. 이 때 대조시험으로 검액을 가하지 아니한 동일 희석액 1 mL를 배지에 가한 것을 사용하였다.

2.4.2. 대장균

대장균 시험은 식품공전 대장균 한도시험법에 따라 실험하였다. 총호기성균의 시험용액 1 mL를 3개의 EC 배지에 접종하고 44.5±0.2℃에서 24±2시간 배양하였다. 이때 가스발생을 인정한 발효관은 추정시험 양성으로 하고 가스발생이 인정되지 않을 때에는 추정시험 음성으로 하였다. 추정시험이 양성일 경우에는 해당 EC발효관으로부터 1백금이를 EMB평판배지(Oxoid, England)에 접종하여 35±1℃에서 24±2시간 배양한 후 금속성 광택이 나타나는 전형적 집락을 취하여 TSA배지(Oxoid, England)에 접종하여 35±1℃에서 24±2시간 배양한 후 배양된 집락을 취하여 그람염색을 실시하고 VITEK 32(Biomerieux, France)을 이용하여 생화학 시험을 실시하여 최종 판정을 하였다.

2.4.3. 살모넬라

식품공전 살모넬라 시험법에 따라 시료 25 g에 225 mL의 peptone water(Oxoid, England)를 가하여 35℃에서 18±2시간 증균배양한 후 배양액

0.1 mL를 취하여 10 mL의 Rappaport-Vassiliadis 배지(Oxoid, England)에 접종하여 42℃에서 24±2시간 2차 배양하였다. 2차 배양액을 XLD 배지(Oxoid, England)에 접종하여 35℃에서 24시간 배양 후 의심되는 집락은 API 20E (Biomerieux, France)로 생화학적 확인시험을 실시하였다.

2.4.4. 황색포도상구균

식품공전 황색포도상구균 정성시험법에 따라 실험하였다. 시료 25 g을 225 mL의 10% NaCl을 첨가한 TSB배지(Oxoid, England)에 가하여 35~37℃에서 16시간 증균 배양한 후 증균 배양액을 난황첨가만니톨 식염천배지(Oxoid, England)에 접종하여 37℃에서 16~24시간 배양하였다. 배양 결과 의심되는 집락은 VITEK 32(Biomerieux, France)를 이용하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성첨가물 사용실태 조사

3.1.1. 보존료

경기북부지역의 시중마트와 채래시장, 국내 온라인상에서 유통되고 있는 건포류, 조미건포류, 건조과일, 당절임건과채류 103건을 대상으로 안식향산, 소르빈산, 데히드로초산 및 파라옥시안식향산류(메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 이소부틸) 등 9종의 보존료에 대하여 분석한 결과 table 2, 3과 같이 22건에서 0.01~0.92 g/kg의 소르빈산이 검출되었으며 그 외의 보존료는 모든 제품에서 검출되지 않았다. 식품 유형별로 소르빈산 검출은 table 2와 같이 건포류의 경우 15건 중 3건(20%)에서 0.13~0.62 g/kg, 조미건포류는 48건 중 14건(29%)에서 0.01~0.92 g/kg, 당절임건과채류는 32건 중 5건(16%)에서 0.05~0.16 g/kg을 보여 소르빈산을 가장 많이 사용한 유형은 조미건

Table 2. Detection of preservative in food

Type of food	No. of samples	Sorbic acid		Other preservatives ¹⁾
		No./Detection rate(%)	Detection range (g/kg)	
Dried fish	15	3/ 20	0.13~0.62	ND ²⁾
Seasoned dried fish	47	14/ 29	0.01~0.92	ND
Dried fruit	9	0/ 0	-	ND
Crystallized dried fruit & vegetable	32	5/ 16	0.05~0.16	ND

¹⁾ Benzoic acid, Dehydroacetic acid, Methyl 4-hydroxybenzoate, Ethyl 4-hydroxybenzoate, Propyl 4-hydroxybenzoate, Butyl 4-hydroxybenzoate, Isopropyl 4-hydroxybenzoate, Isobutyl 4-hydroxybenzoate

²⁾ Not detected

포류인 반면 건조과일에는 소르빈산 등 보존료를 사용하지 않은 것으로 나타났다.

Table 3에서 보는 바와 같이 소르빈산이 검출된 제품은 건포류 및 조미건포류의 경우 건오징어 3건, 조미오징어 11건 등 주로 오징어 제품이었으며, 그 외에 조미취포 2건, 조미명태포 1건이었으며 당절임건과채류에서는 건토마토 2건, 건자두, 건블루베리, 건야자대추가 1건

씩이었다. 소르빈산이 가장 높게 검출된 제품(0.92 g/kg)은 북한산 조미오징어였고, 가장 적게 검출된 제품(0.01 g/kg)도 조미오징어로 페루산이었다.

본 연구결과 조사대상 식품 중 우리나라 식품첨가물 사용기준⁵⁾을 위반한 제품은 없었으며, 소르빈산이 검출된 제품의 원산지는 중국(6건), 페루(5건), 북한(2건), 멕시코, 베트남, 러

Table 3. Contents of sorbic acid detected in various food

Type of food	Samples	No. of samples	Sorbic acid content(g/kg)	Origin	Permitted standard (g/kg)
Dried fisheries	Squid fish	3	0.31, 0.62 0.13	China NL ¹⁾	1.0
Seasoned dried fisheries	Squid fish	11	0.92, 0.09 0.50, 0.18, 0.01, 0.59, 0.26 0.44 0.53 0.11, 0.32	North Korea Peru China Mexico NL	1.0
	File fish	2	0.45, 0.56	Vietnam, China	
	Alaska Pollack	1	0.84	Russia	
Crystallized dried fruit & vegetable	Tomato	2	0.06, 0.16	China	0.5
	Prune	1	0.11	U.S.A	
	Blueberry	1	0.10	U.S.A	
	Date	1	0.05	Tunisia	

¹⁾ Not labeled

시아, 미국(2건), 튀니지 등 매우 다양하였다.

보존료는 일정기간 동안 안전한 식품을 제공하는 이익을 줄 수 있는 반면 허용기준을 위반하여 과·오용하여 장기적으로 사용하면 소비자의 건강에 위해를 끼칠 수 있는 첨가물이다.⁶⁾ 따라서 보존료의 사용은 앞으로도 지속적으로 중요하게 관리되어야 하며 특히 수입식품의 경우 국내제품에 비해 판매기간이 장기간 소요되어 보존료의 다량 사용이 우려되므로 한층 더 검역을 강화할 필요가 있다.

3.1.2. 이산화황

아황산염류는 식품의 갈변에 관여하는 폴리페놀 옥시다아제의 작용을 강하게 저지하고 미생물의 번식을 억제하여 갈변방지, 산화방지, 보존효과 등 광범위하게 사용되는 첨가물이나^{7,8)} 소화과정에서 이산화황(SO_2)을 발생시켜 천식환자들에게는 호흡곤란 등의 부작용을 일으킬 수 있으며 알레르기, 위장장애 등을 일으킬 수 있는 물질로 알려져 있다.⁹⁾

본 연구에서는 보존료와 함께 아황산염류를 다량 사용할 우려가 있는 건포류, 조미건포류, 건조과일, 당절임건과채류 등 103건을 경기도 북부지역 시중마트와 재래시장, 국내 온라인상에서

수집하여 이산화황을 분석하였다. 식품공전 규정에 의하여 이산화황 검출량이 10 mg/kg 미만인 것은 불검출로 처리하였으며 분석 결과는 table 4, 5에 나타내었다.

Table 4. Detection of sulfur dioxide in food

Type of food	No. of samples	No./Detection rate(%)	Detection range(mg/kg)
Dried fish	15	1/ 7	18.4
Seasoned dried fish	47	1/ 2	10.5
Dried fruit	9	3/ 33	224.7~1360.3
Crystallized dried fruit & vegetable	32	4/ 13	19.3~800.0

Table 4와 같이 이산화황은 전체 식품 중 9건에서 검출되었고 검출량은 10.5~1360.3 mg/kg 범위였으며 식품유형별로는 건포류의 경우 15건 중 1건(7%)에서 18.4 mg/kg, 조미건포류는 48건 중 1건(2%)에서 10.5 mg/kg, 건조과일은 9건 중 3건(33%)에서 224.7~1360.3 mg/kg, 당절임건과채류는 4건(13%)에서 19.3~800.0 mg/kg의 이산화황이 검출되었다. 조사 결과 건포류나 조미건포류보다는 건조과일과 당절임건과채류에서 이산화황의 사용이 많은 것으로 나타

Table 5. Contents of sulfur dioxide detected in various food

Type of food	Samples	No. of samples	sulfur dioxide content (mg/kg)	Origin	Permitted standard (mg/kg)	Labeling of sulfur dioxide
Dried fish	Alaska Pollack	1	18.4	Russia	30	NL ¹⁾
Seasoned dried fish	Squid fish	1	10.5	NL	30	NL
Dried fruit	Jujube slice	1	1360.3	China	2000	NL
	Apricot	2	224.7, 789.6	Turkey	2000	Sulfur dioxide (Preservative)
Crystallized dried fruit & vegetable	Tomato	2	254.9, 80.2	China	30	Sulfur dioxide (Antioxidant)
	Papaya	2	800.0, 19.3	Philippines, Thailand	30	Sulfur dioxide (Antioxidant)

¹⁾ Not labeled

데 김 등¹⁰⁾도 동물성 식품과 식물성 식품의 아황산염류 사용을 비교할 때 건조과실류와 건조채소류 등 식물성 식품에서 아황산염류 사용이 훨씬 보편화 되어있다고 보고한 바 있다.

조사대상 제품에 따른 이산화황은 table 5에서 보는 바와 같이 러시아산 황태포와 원산지 불명의 조미오징어에서 18.4 mg/kg, 10.5 mg/kg이 검출되어 허용기준 30 mg/kg 이내로 나타났고, 중국산 대추채와 터키산 건살구 2건에서도 1360.3 mg/kg, 224.7 mg/kg, 789.6 mg/kg이 검출되어 역시 허용치인 2000 mg/kg 이내의 검출량을 보였다. 그러나 중국산 건토마토 2건과 필리핀산 건과파야 1건에서는 당절임류의 이산화황 허용치인 30 mg/kg을 훨씬 초과하는 254.9 mg/kg, 80.2 mg/kg, 800.0 mg/kg의 이산화황이 검출되었다. 서 등¹¹⁾의 연구에서도 중국산 대추채와 건방울토마토에서 이산화황이 허용기준을 초과하여 검출된 것으로 보고한 바 있어 중국에서 수입하는 건조과일 등 건조제품의 표백제에 대한 지속적인 관심이 요구되었다.

이산화황은 천식환자, 알레르기를 갖고 있는 사람은 물론 건강한 사람도 규정량 이상을 섭취하면 두통, 복통을 비롯해 순환기 장애, 위점막 자극 등의 문제가 있어 주의가 요구된다고 하였다. FAO/WHO에서는 1일 섭취량을 이산화황으로서 0.7 mg/kg이하로 정하고 있으며, 미국은 10 mg/kg이상 함유한 식품은 잔류

량을 표시하도록 의무화하고 있고¹²⁾ 우리나라에서도 식품첨가물로서의 사용기준을 정하고 식품에 사용할 경우 반드시 표시하도록 규제하고 있다. 그러나 table 5에서 보는 바와 같이 이산화황이 검출된 황태포와 오징어, 중국산 대추채에는 첨가물명과 용도가 표시되지 않은 채 유통되고 있었다.

식품 유형은 따로 정하는 식품에 한해서 표시하도록 되어 있어 조사대상 식품의 경우 의무 표시대상은 아니나 관련 기준의 적용을 위하여 정확한 표시가 요구되어진다. 그러나 조사대상 건조과일과 당절임건과채류의 경우 식품유형을 농산물, 과채가공품, 건과류가공품, 당절임, 절임식품 등으로 다양하게 표시하고 있었고 특히 건고구마는 건과류가공품, 서류가공품, 당절임 등으로 표시되어 혼란을 주고 있었다. 따라서 수입업체나 제조·가공업체는 제품의 유형 표시를 명확히 하고 관리기관은 이에 대한 교육과 지도를 실시해야 할 것으로 판단된다.

3.2. 미생물 오염도 조사

3.2.1. 총호기성균, 대장균

일반세균은 식품 중 자연스럽게 존재하고 있으며 식품의 원료, 생산, 제조, 보관 및 유통 환경의 일반적인 청결수준의 지표가 되고 대

Table 6. Total aerobic bacteria and *E. coli* in food

Type of food	No. of samples	Total aerobic bacteria		<i>E. coli</i>
		No./Positive rate(%)	Average value (log ₁₀ CFU/g)	
Dried fish	15	15/ 100	3.97	Negative
Seasoned dried fish	47	47/ 100	5.22	Negative
Dried fruit	9	6/ 67	2.41	Negative
Crystallized dried fruit & vegetable	32	14 /44	2.53	Negative

장균은 분변오염의 지표가 된다.

경기북부지역 시중마트와 재래시장, 국내 온라인상에서 판매하는 건포류, 조미건포류, 건조과일, 당절임건과채류에 오염되어 있는 총호기성균과 대장균의 검출율 및 오염도를 분석하여 table 6에 나타내었다. 조사대상 103건에 대한 총호기성균의 검출율은 44~100%이었으며 그 평균 오염도는 2.41~5.22 $\log_{10}$ CFU/g 이었고 대장균은 모두 음성으로 나타났다. 각 식품 유형별 총호기성균의 검출율은 건포류와 조미건포류는 100%, 건조과일은 67%, 당절임건과채류는 44%이었으며, 검출 평균량은 건포

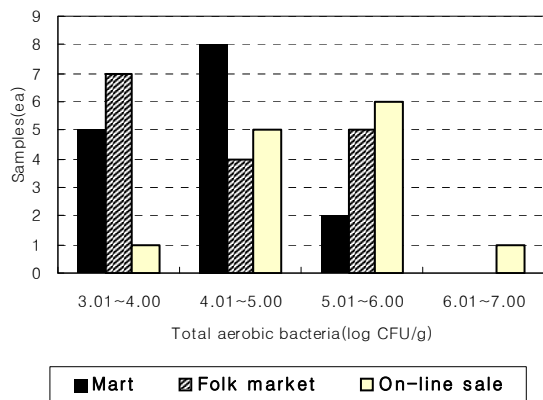


Fig. 1. Distribution of total aerobic bacteria in seasoned dried fish by market systems.

류 3.97 $\log_{10}$ CFU/g, 조미건포류 5.22 $\log_{10}$ CFU/g, 건조과일과 당절임건과채류에서는 각각 2.41, 2.53 $\log_{10}$ CFU/g로 나타나 총호기성균의 오염도는 조미건포류에서 가장 높게 나타났다. 조미건포류에서 총호기성균의 오염도가 높은 것은 대부분의 제조업체가 영세하여 품질관리가 미흡하고 원료에서부터 최종 제품까지 대부분의 작업이 수작업으로 이루어지고 있기 때문인 것으로 사료된다.

우리나라 식품공전에서는 건포류, 조미건포류, 건조과일, 당절임건과채류에 일반세균 기준을 적용하지 않고 있으며 대장균에 대해서도 조미건포류에만 기준을 적용하고 있어 본 연구결과 기준을 위반한 식품은 없었다. 그러나 Solberg 등¹³⁾이 제시한 비가열식품에 대한

미생물 안전기준치인 일반세균수 5 $\log_{10}$ CFU/g 이하를 토대로 볼 때 건포류, 건조과일, 당절임건과채류는 안전한 것으로 나타났으나 조미건포류의 경우 평균 검출량이 5 $\log_{10}$ CFU/g 이상을 보여 유통연장에 의한 총호기성균의 증식이 우려되었다.

Fig. 1은 구입처에 따른 조미건포류의 총호기성균의 오염분포를 나타낸 것으로서 시중마트나 재래시장의 판매제품의 경우 미생물 안전기준치인 5 $\log_{10}$ CFU/g 미만이 제품이 많은 반면 온라인 판매제품은 5 $\log_{10}$ CFU/g을 초과하는 제품이 더 많았다. 온라인상에서 구입한 멕시코산 진미채(조미오징어)는 6.45 $\log_{10}$ CFU/g의 총호기성균 검출로 가장 높은 오염도를 보였다.

일반세균의 과량 섭취는 비록 병원성이 없는 세균이라 하더라도 면역기능이 약한 사람에게는 부작용을 초래할 가능성이 크다.¹⁴⁾ 따라서 미생물에 대한 안전성 확보를 위하여 수입 및 제조업체는 조미건포류 등의 보존온도 등 유통환경을 위생적으로 정비하여야 하며 소비자는 구입 후 냉장·냉동 보관하고 가열하여 섭취하거나 가급적 빨리 섭취하여야 한다.

3.2.2. 살모넬라, 황색포도상구균

살모넬라와 황색포도상구균은 다양한 가공식품을 매개수단으로 하여 위장염을 유발시키는 대표적인 식중독균이며, 황색포도상구균은 독소형 식중독균으로서 환경에 대한 저항성이 강하여 자연계에 널리 분포하고 생성된 독소는 열에 대한 저항력이 강하여 식품위생상 중요하게 관리되고 있다.^{15,16)} 경기북부지역 시중마트와 재래시장, 국내 온라인상에서 구입한 건포류 등 103건에 대하여 살모넬라, 황색포도상구균 오염도를 분석한 결과 table 7과 같이 모든 제품에서 검출되지 않아 안전한 것으로 나타났다.

본 연구결과를 종합하여 볼 때 시중유통 건포류, 조미건포류, 건조과일, 당절임건과채류에

Table 7. *Salmonella* spp. and *S. aureus* in food

Type of food	No. of samples	<i>Salmonella</i> spp.	<i>S. aureus</i>
Dried fish	15	Negative	Negative
Seasoned dried fish	47	Negative	Negative
Dried fruit	9	Negative	Negative
Crystallized dried fruit & vegetable	32	Negative	Negative

사용된 보존료는 모두 기준에 적합하였으며 이산화황의 경우는 중국산 대추채와 건토마토 3건에서 기준치를 초과하였고 살모넬라, 황색포도상구균은 검출되지 않아 식중독균에는 안전하였으나 일부 조미건포류는 총호기성균이 Solberg 등이 제시한 기준을 초과하여 위생상 불량한 수준으로 나타났다.

또한 일부 제품의 경우 원산지, 식품첨가물 등의 표시 의무사항을 지키지 않고 유통되고 있어 소비자에게 충분한 정보를 제공하지 못하고 있었다. 무역자유화와 FTA 협약 등에 따라 수입식품 증가는 필연적이나 최 등¹⁷⁾의 조사에 의하면 우리나라 주부들은 수입식품에 대해 상당히 불안을 느끼고 있고 잔류농약 다음으로 보존료 등의 식품첨가물을 식품 안전성 불안 요인으로 인식하고 있다고 했다. 따라서 소비자의 불안을 최소화하기 위해서는 수입식품에 대한 검역을 강화하고 식품첨가물 사용 등에 대한 지속적인 지도와 이에 대한 관리가 필요하다 하겠다.

4. 결 론

경기북부지역의 시중마트와 재래시장, 국내 온라인상에서 유통되고 있는 건포류 15건, 조미건포류 47건, 건조과일 9건, 당절임건과채류 32건 등 총 103건을 대상으로 합성첨가물인 보존료 9종 및 이산화황 함량과 미생물 오염도를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보존료는 건포류 3건, 조미건포류 14건, 당절임류 5건 등 총 22건에서 소르빈산이 검출되었고 다른 보존료는 모든 식품에서 검출되지 않았다. 소르빈산 검출량은 0.01~0.92 g/kg으로서 기준에 적합하였다.

2. 이산화황은 건포류 1건, 조미건포류 1건, 건조과일 3건, 당절임건과채류 4건 등 9건에서 검출되었으며 검출량은 10.5~1360.3 mg/kg이었다. 식품유형별 기준을 적용한 결과 당절임건과채류인 중국산 토마토 2건과 펠리핀산 건과파야 1건에서 254.9 mg/kg, 80.19 mg/kg, 800.0 mg/kg이 검출되어 기준(30 mg/kg)에 부적합하였다.

3. 조사대상의 총호기성균 검출율은 건포류와 조미건포류는 100%, 건조과일은 67%, 당절임건과채류는 44%이었으며, 검출 평균량은 건포류 3.97 log₁₀ CFU/g, 조미건포류 5.22 log₁₀ CFU/g, 건조과일과 당절임건과채류에서는 각각 2.41, 2.53 log₁₀ CFU/g로 나타나 조미건포류에서 가장 높은 오염수준을 나타냈다. 조미건포류의 경우 시중마트나 재래시장에서 구입한 제품보다 온라인 판매제품에서 높은 오염도를 보였다.

4. 대장균, 살모넬라, 황색포도상구균은 조사대상 모든 제품에서 검출되지 않았다.

참고문헌

1. 이경애 (2004). *식품가공저장학*. 교문사, 서울, pp. 176~199
2. 안덕준 (2004). *식품저장학*. 보문각, 서울, pp. 43~55
3. 한국소비자원 (2007). 수입건포류 안전실태 조사보고서, 서울
4. Korea Food and Drug Administration (2008). Food code, Seoul
5. Korea Food and Drug Administration (2007). Food Additive code, Seoul
6. Park, S.Y., Choi, J.W., Yeon, J.H., Lee, M.J., Ha, S.D., Park, K.H., Moon, E.S., Ko, M.H., Lee, J.H., Cho, Y.S. and Ryu, K.

- (2006). Analysis of microbial contamination and preservatives in children's favorite foods around elementary schools in Gyeonggi and Incheon, *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **35(2)**, pp. 224~230
7. Ji, S.G. (2000). Food preservative, *Food Journal*, Seoul, Korea, pp. 622-642
 8. Roberts, A.G. and Mcweeny, D.J. (1972). The uses of sulphur dioxide in the food industry, *J. Food Technol.* **7**, pp. 221~238
 9. FAO/WHO(1997). Guide to the safe use of food additives, 2nd series
 10. 김갑수, 김명희, 이덕행 (1986). 건조식품중의 아황산염 사용실태 조사, *서울시보건환경연구소보*. **22**, pp. 64~67
 11. Seo, K.W., Yang, Y.S., Cho, B.S., Gang, G.L., Kim, J.P., Kim, E.S. and Pa가, J.T. (2008). The survey on food additives in frequently consumed food, *J. Fd. Hyg. Safety* **23(2)**, pp. 142~148
 12. Talor, S.L., Higley, N.A. and Bush, R.K. (1986). Sulfites in Foods, *Advances in Food Reseach.* **30**, pp. 1
 13. Solberg M., Buckalew, J.J., Chen, C.M., Schaffner, D.W., O'Neil, K., McDowell, J., Post, L.S. and Boderck, M. (1990). Microbiological safety assurance system for food service facilities, *Food Technol.* **44**, pp. 68~73
 14. Hajime S. (1995). Increase in host resistance by lactic acid bacteria, 9th International academic symposium-lactic acid bacteria and health, *The Korean Public Health Assosiation.* pp. 31-48
 15. Chang, D.S., Shin, D.H., Jung, D.H. and Lee, I.S. (2003). Bacterial food poisoning. In Food Hygiene, Chang, D.S., Shin, D.H., Jung, D.H. and Lee, I.S(Eds), *Chungmoongak, Inc.* Seoul, Korea, pp. 71-111
 16. Shim, S.K., Lee, Y.K., Ju, N.Y. and Heo, N.Y. (2003). Food poisoning. In Practical Food Hygiene, Shim, S.K., Lee, Y.K., Ju, N.Y. and Heo, N.Y. (Eds), *Jinroyeongusa, Inc.* Seoul, Korea. pp. 53~57
 17. Choe, J.S., Chun, H.K., Hwang, D.Y. and Nam, H.J. (2005). Consumer perceptions of food-related hazards and correlates of degree of concerns about food. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **34(1)**, pp. 66~74

음식물쓰레기 처리시설의 악취배출특성에 관한 연구

김진길 · 김병록 · 송희일 · 김창규 · 권경안 · 박응출

북부지원 대기화학팀

A Study on Emission Characteristics Of Odor in Food Waste Treatment Facilities

Jin-Guil Kim, Byeong-Lok Kim, Hee-Il Song, Chang-Gyu Kim and Gyeong-An Kwon

Atmospheric Chemistry Team in North Branch

Abstract : In this study, twelve complex and designated odor compounds emitted from stacks of the five food waste treatment facilities were sampled and analyzed for the emission characteristics and attribution degree from Feb. to Sep. 2008. Result showed that complex odor was being emitted from the all facilities as more than 1,000 dilution factor.

Ammonia and TMA(Trimethyl amine) were emitted 6.7~19.7 ppm and 0.05~0.113 ppm from composting plants, respectively. Aldehyde was detected more than 0.3 ppm from all the tested facilities. Hydrogen sulfide was highest (1.1 ppm) in anaerobic composting facility and lowest (0.024 ppm) in aerobic plant. It was shown that there were no seasonal emission differences of odorous substances (complex odor, ammonia and TMA). Sulfur compounds were high in summer and aldehydes were a little high in winter. The attribution degree showed that while there was no attribution degree of ammonia and styrene, the major odorous substances from stacks were methyl mercaptan, hydrogen sulfide, TMA and acetelaldehyde and iso-valeraldehyde among the aldehyde compounds.

Key Words : Complex Odor, Threshold value, Expected Odor Concentration, Attribution degree

요약 : 본 연구는 2008년 2월부터 9월까지 음식물쓰레기처리시설 5개소를 대상으로 각 처리방법 별로 복합악취와 지정악취 12가지 물질을 최종배출구에서 시료를 채취하여 분석하였고, 그 결과를 토대로 악취물질의 배출특성과 기여도를 평가하였다. 복합악취는 모든 시설에서 희석배수 1,000배 이상으로 배출되고 있었고, 암모니아의 경우는 퇴비화시설에서 6.7~19.7 ppm이었으며, TMA는 퇴비화시설에서 0.05~0.113 ppm의 농도로 배출되고 있는 것으로 나타났다.

아세트알데하이드가 전 시설에서 0.3 ppm이상 검출되었고, 황화수소는 혐기성퇴비화에서 1.1 ppm으로 가장 높고, 호기성시설에서 0.024 ppm로 가장 낮았다. 습식처리시설에서의 계절별 악취 물질의 배출특성은 복합악취와 암모니아, 그리고 TMA의 경우, 계절에 대한 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 여름철에는 황화합물이 높았고, 겨울철에 알데하이드류가 약간 높은 경향을 보이고 있었다.

기여도를 평가한 결과, 음식물쓰레기를 처리하는 시설의 최종 배출구로 배출되는 주요 악취유발물질은 메틸머캅탄, 황화수소, TMA 순이었고, 알데하이드류 중에서는 아세트알데하이드와 iso-발레르알데하이드였으며, 암모니아와 스타이렌에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

주제어 : 복합악취, 최소감지농도, 예상악취농도, 기여도

1. 서 론

살아있는 생명체에 있어 냄새와 냄새물질은 매우 중요한 역할을 하고 있다.

수많은 생명체들이 방향을 감지하고 먹이를 찾거나, 특정한 표시를 하고 신호를 보내는 수단으로서 냄새의 이용은 생명체 진화와 더불어 꾸준히 발전되어져 왔다.¹⁾

현대인의 생활 속에서 좋은 냄새는 기분이 좋아지거나 생활에 활력소가 되는 반면, 나쁜 냄새는 스트레스를 증가시켜 삶의 질을 저하시키는 원인이 되고 있다.

악취는 자극성이 있는 기체상태의 물질이 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 말하는 데, 현재 시행되고 있는 악취방지법에는 복합악취와 지정악취물질 17종에 대해 규제하고 있으며, 2010년 2월부터 유기산류 5종을 추가로 확대 지정할 계획이다.²⁾

우리나라에서 발생하는 음식물쓰레기의 대부분은 수분이 여름철에 81.5 %로 다량 함유되어 있어 처리를 더욱 어렵게 하는 요인이 되고 있다.³⁾

이러한 음식물쓰레기를 처리하는 시설은 심한 악취를 유발하는 혐오시설로 민원유발의 주 원인이 되고 있으며, 특히 기온이 높은 여름철에 집중하여 발생되고 있다.

또한 음식물쓰레기 처리 후 발생하는 폐수는 점차 해양투기가 금지되는 추세에 있어 이에 따른 2차 처리 문제가 대두되고 있다.

국내 음식물폐기물의 발생량은 증가 추세에 있고, 2006년의 경우 하루 13,372.3톤이 배출되고 있다.⁴⁾

음식물쓰레기는 약 94 %정도가 유기성자원으로서 재활용되고 있는데, 음식물류 폐기물은 유기물과 영양성분을 다량 함유하고 있어 가축의 사료와 농작물의 퇴비로서의 충분한 이용가치가 있다.⁵⁾

음식물쓰레기의 유기성 자원화는 크게 사료화(건식, 습식), 호기퇴비화, 혐기성소화(연료화, 퇴비화), 지렁이 사육등의 과정을 거쳐 재활용되게 되는 데,⁶⁾ 이렇게 처리되는 과정에서 많은 양의 악취물질이 발생되고, 배출된 악취는

인근 지역으로 확산되어 피해를 주고 있으며, 이로 인한 민원이 지속적으로 발생하고 있다

우리나라에서 악취물질의 규제는 배출구에서 복합악취를 그리고, 부지경계선에는 복합악취를 포함한 지정악취물질을 대상으로 하고 있다.

이에 본 연구에서는 악취 민원이 자주 발생하고 있는 음식물쓰레기 처리시설을 대상으로 처리방법별로 분류하여 방지시설을 거친 후 최종 배출구로 배출되는 복합악취와 지정악취물질 12종에 대해 시료를 채취하여 분석을 실시하고, 이를 토대로 악취원인물질의 규명과 배출특성을 파악하여, 향후 음식물쓰레기 처리시설에 대한 악취저감방안 수립과 효율적인 악취관리에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 연구대상 및 방법

2.1. 연구대상 및 시료채취

본 연구는 음식물쓰레기 처리시설 중 처리방법별로 5개 업소를 선정하여 2008년 2월부터 3월까지 동절기와 8월부터 9월까지 하절기로 나누어 각각 2회 씩 최종배출구의 측정공에서 시료를 채취하였으며, 조사대상시설에 대한 일반적인 현황을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The status of study facilities

Facilities	Type	Odor Control Type
Feed Plants	FW-1	Wet Scrubber
	FD-2	Dry Catalyst Scrubber
	FE-3	etc Scrubber
Composting Plants	CA-1	Aerobic Scrubber
	CA-2	Anaerobic Bio Filter Tifon Cell

음식물쓰레기의 평균 원단위는 332.8 g/일/인으로 나타나고 있는 데, 그 중 채소 및 과일류가 55.5 %로 절반이상을 차지하고 있다.⁷⁾

발생된 음식물류 폐기물의 90 %이상을 사료화와 퇴비화로 처리하여 유용한 자원으로 재활용하고 있다.⁸⁾

연구대상시설은 처리방법에 따라 사료화와 퇴비화로 나누고, 세부적으로 사료화시설은 건식과 습식, 그리고 기타 시설, 퇴비화시설은 호기성과 혐기성방법 등 5가지로 나누어 진행하였다.

자원화 처리공정을 살펴보면, 대부분 투입-선별 및 과쇄 - 탈수 등의 공정을 거쳐 최종적으로 사료나 퇴비로 활용하고 있으며, 건식시설의 경우는 탈수공정 대신에 연료를 연소시켜 그 열로 음식물쓰레기를 건조시킨다.

이러한 처리공정을 거치면, 유기물함량이 매우 높은 자원으로 이용할 수 있다

또한, 처리과정에서 발생하는 폐수는 대부분 해양투기에 의존하고 있는 실정이며, 악취는 배출구 뿐 만 아니라, 처리시설 전반에 걸쳐 발생하는 하고 있다.

2.2. 측정항목 및 분석방법

시료분석 방법은 악취공정시험방법⁹⁾에 따라 분석하였으며, 분석항목은 복합악취, 암모니아 등 지정악취물질 12개 항목을 측정대상물질로 선정하여 시료를 채취·분석하였다. 시료채취는 복합악취의 경우 Toptrading PE+AL Bag (10 L)에 포집한 후 무취공기(OA-301A, Top-trading)로 희석하여 공기희석관능법으로 검사하였다.

암모니아와 TMA(Trimethyl Amine)는 sibata KP-100를 사용하여 흡수액에 각각 50L씩 포집하였고, 암모니아는 인도페놀법으로 분석하였다.

TMA는 SPME를 사용하여 GC/ NPD로 분석하였으며, 알데하이드류는 10L PE+AL Bag에 포집 후 오존스크러버와 DNPH 카트리지(MP-Σ100H, sibata)에 흡착시켜 아세트니트릴로 추출하여 HPLC로 분석하였다. 황화수소 등 황화합물질은 10L PE+AL Bag에 포집하였고, TD(Makers, UK)로 전처리한 후에 GC/PFPD로 분석하였다. 시료채취 방법 및 각 대상물질별 분석방법을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Measuring items & analysis methods

Pollutants	Sampling & Analysis Methods
NH ₃	0.5 % boric acid solution-absorption (10 L/min, 5min)-indo phenol-UV/Visible Spectrophotometer (Beckmam, DU650)
TMA	Sulfuric acid Solution (1+359) -absorption (10 L/min, 5min) - SPME -GC/NPD (Varian CP3800)
Aldehydes	PE+AL bag(10 L)-ozone scrubber-2,4-DNPH-derivatization-HPLC (Agilent 1100)
Sulfur	PE+AL bag-TD-GC/PFPD (Varian CP3800)
Complex Odor	PE+AL bag 10L

3. 결과 및 고찰

3.1. 항목별 측정결과

3.1.1. 복합악취

인간이 냄새를 감지하는 경로는 자극(냄새물질) → 감지(후각점막) → 해석(뇌/립브씨시스템) → 지각(냄새물질)의 과정을 거치게 되며, 알려진 화학적인 결합 중에 수천가지의 물질이 냄새 물질로 분류 된다.¹⁾ 이러한 수천종의 물질을 모두 분석하기에는 현실적으로 불가능에 가깝다. 따라서, 악취공정시험방법에서의 악취 측정은 공기희석관능법에 의한 복합 악취를 측정하는 것을 원칙으로 하고 있다.

복합악취를 측정한 결과는 각 시설별로 평균한 값으로 나타내었고, Fig. 1에서 보는 바와 같이 모든 배출시설에서 희석배수가 1,000배 이상으로 나타났으며, 퇴비화시설 습식세정탑 배출구에서 복합 악취농도가 3,000배로 조사된 서병량 등¹⁰⁾의 연구와 유사한 결과를 보이고 있다.

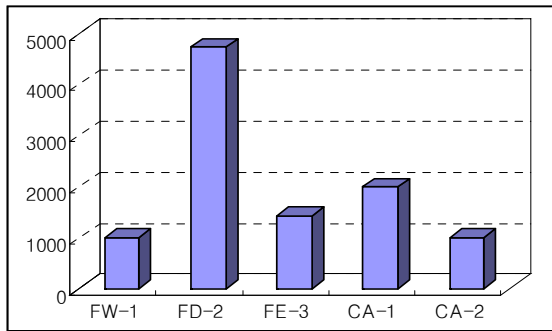


Fig. 1. The discharge characteristics of complex odor.

특히, 냄새의 마스킹제로 방향제를 과량 사용할 경우, 복합악취 측정에서는 취기성분과 혼합되어 더 높게 나타날 수 있으므로 적절한 사용이 필요한 것으로 사료된다.

또한, 악취방지시설로 물을 이용하는 세정시설의 경우, 물에 대한 용해도가 높은 물질은 제거가 가능하나, 기타 물질은 효과가 적으므로 보다 고효율의 처리공법에 대한 연구·개발과 투자가 절실히 요구된다.

3.1.2. 암모니아와 TMA 측정 결과

암모니아는 주로 동식물이 부패·분해할 때 많이 발생되며, 축산업, 계분 건조장, 비료제조, 화장터, 분뇨처리장등에서 많이 배출되며¹¹⁾ 물에 대한 용해도는 89.9 g/100 mL(at 0°C)로 비교적 물에 잘 용해되는 자극성 기체이다.

아민류 역시 암모니아와 비슷한 경로로 발생되고 있는 데, 주로 생선내장 처리공장이나 도축처리 공장에서 많이 생성되고 있으며, 아민류(메틸아민, 트리메틸아민, 디메틸아민)중에서 배출량이 많고 후각감지 값이 낮은 트라이메틸아민만을 규제하고 있다.

TMA의 물에 대한 용해도는 41 g/100 g(at 19°C)이며, 이 두 물질들은 악취방지시설로 많이 사용되는 세정식 시설에서 약액세정법(산성약품)등으로도 잘 제거될 수 있다.¹²⁾

암모니아와 TMA의 측정 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

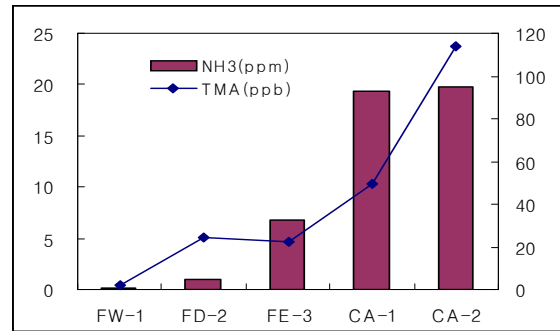


Fig. 2. The discharge characteristics of ammonia and TMA.

암모니아는 건식시설과 습식사료화에서는 0.1, 0.9 ppm으로 비교적 낮게 나타났으나, 나머지 시설에서는 6.7~19.7 ppm으로 상당히 고농도로 배출되고 있어 유해민 등¹³⁾과 비슷한 경향을 보였다.

TMA는 습식사료화시설에서 0.002 ppm으로 낮은 반면, 퇴비화시설은 0.05~0.114 ppm로 높게 나타났다. 이 두 물질은 퇴비화 과정에서 높은 농도로 배출되고 있는 데, 사료화과정은 통상 수집·운반된 폐기물을 당일 처리하고 있어 낮은 반면, 퇴비화시설은 음식물쓰레기를 1차 처리 후 톱밥이나 축분 등과 혼합하여 20일~40일 정도 발효기간을 거치는 데, 이 과정에서 많이 발생하는 것으로 사료된다.

3.1.3. 알데하이드류 측정결과

알데하이드류는 도장공장, 기타금속제품 제조공장, 인쇄공장, 자동차수리공장, 생선육 처리장, 유지계식료품 제조공장, 수송용 기계기구제조공장 등이 주요 발생원이며, 인체에 대한 영향은 호흡기나 피부, 눈에 자극적이며 알러지 등을 유발하기도 한다.¹⁴⁾

각 시설별 악취물질 중 알데하이드류의 평균 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다.

각 시설별로 살펴보면, 아세트알데하이드는 모든 시설에서 0.3 ppm 이상으로 배출되고 있었으며, 나머지 물질들은 습식사료화시설과 혐기성 퇴비화시설에서 비교적 낮은 농도로 배출되는

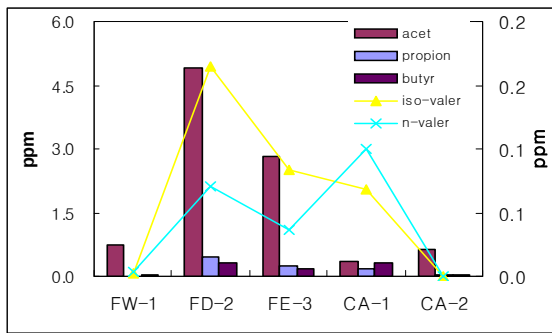


Fig. 3. The discharge characteristics of aldehydes.

특성을 보이고 있다. 특히 혐기성퇴비화 과정에서는 타 공정과 달리 iso-발레르알데하이드와 n-발레르알데하이드가 불검출로 나타났다.

각 물질별로는 아세트알데하이드-뷰티르알데하이드-프로피온알데하이드 순으로 나타났고, 그 중 아세트알데하이드가 가장 높은 79 %로 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다.

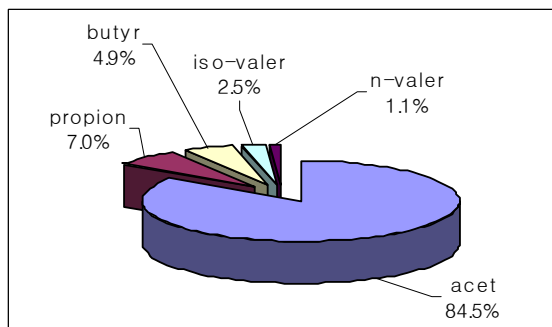


Fig. 4 The discharge characteristics of aldehydes in feed plants.

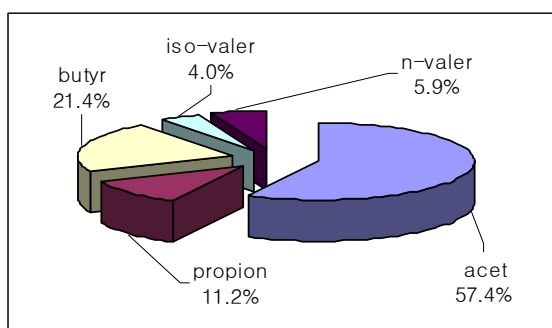


Fig. 5. The discharge characteristics of aldehydes in composting plants.

또한, 사료화시설과 퇴비화 시설의 알데하이드 배출 특성을 비교해 보면 Fig. 4 및 5와 같다.

사료화시설의 경우는 아세트알데하이드의 비율이 84.5 %로 대부분을 차지하고 있었고, 퇴비화시설에서는 아세트알데하이드가 57.4 %로 가장 높고 뷰티르알데하이드 21.4 %, 프로피온알데하이드가 11.2 %로 사료화시설과는 상이한 결과를 보였다.

3.1.4. 황 화합물 측정 결과

황계열 화합물은 주로 도축장, 생선가공공장, 하수처리장, 레이온공장, 크래프트 펄프공장 등에서 주로 배출된다.¹⁵⁾

황화합물 중에서도 황화수소, 메틸머캅탄, 황화메틸, 이황화메틸은 특히 후각 감지 값이 낮고 배출량도 많아 대표적인 악취물질로 알려져 있다.

각 시설별로 황화합물을 측정·분석한 결과를 Fig. 6에 나타냈는데, 황화수소가 습식시설과 호기성퇴비화에서 0.026 ppm, 0.024 ppm으로 낮은 반면, 혐기성퇴비화시설에서 1.133 ppm으로 매우 높게 배출되고 있었고, 기타 물질도 혐기성처리시설에서 모두 0.5 ppm을 넘는 농도를 보였다.

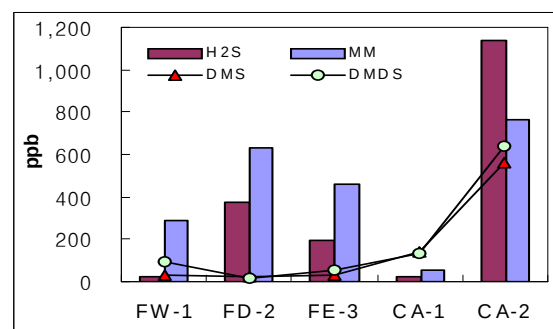


Fig. 6. The discharge characteristics of sulfur compounds.

사료화시설에서 다이메틸설파이드나 다이메틸다이설파이드는 비교적 낮은 농도로 배출되고 있었다. 처리방법별로 황 화합물의 배출농도를 보면, 혐기성 퇴비화 시설에서 가장 높은 농도

분포를 보이고 있고, 건식사료화-기타 시설의 순으로 조사되었다.

사료화시설의 경우 황화수소가 64.0 %로 가장 높은 비율로 검출되었고, 메틸머캅탄-다이메틸다이설파이드-다이메틸설파이드 순이었으며, 퇴비화시설은 황화수소가 33.5 %이고, 기타 물질들이 20.2 %~23.7 %로 모두 비슷한 농도분포를 보이고 있으며, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

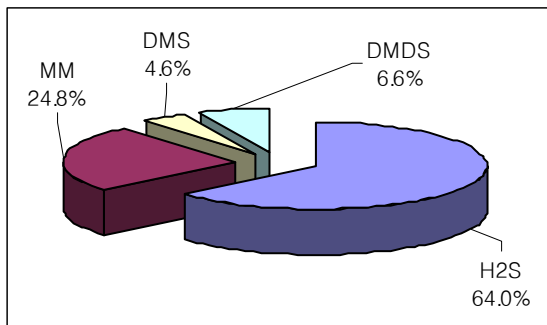


Fig. 7. The discharge characteristics of sulfur compounds in feed plants.

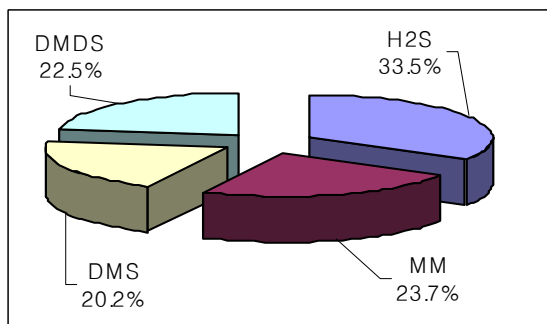


Fig. 8. The discharge characteristics of sulfur compounds in composting plants.

3.2. 계절별 농도 변화

계절별 농도변화는 투입에서 최종 처리까지 소요시간이 짧고, 음식물쓰레기의 처리과정에 서 성상의 변화가 적을 것으로 예상되는 습식 처리시설을 대상으로 선정하였다.

습식처리시설에서의 계절별 농도변화에 따른 배출 특성을 살펴보면, Fig. 9와 같다.

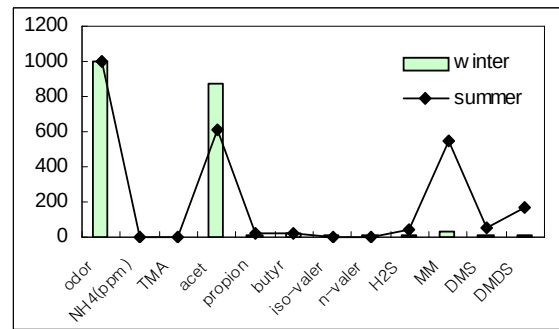


Fig. 9. The discharge characteristics of seasonal

복합악취와 암모니아, 그리고 TMA의 경우, 계절에 대한 영향이 거의 없는 것으로 나타났고, 여름철에 높은 것은 황화합물로 농도편차가 비교적 크게 나타났고, 겨울철에 알데하이드류가 약간 높으나, 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

3.3. 지정악취물질의 기여도 평가

기여도평가는 각각의 물질들이 전체 악취에 미치는 영향을 파악하여 악취원인물질 규명에 많이 사용된다.

우선 개별물질의 농도를 최소감지농도^{13,16)}로 나누어 예상악취농도를 계산할 수 있으며, 다음 식을 사용하여 산출하였다.

$$OC_{predict,i} = \frac{Ci}{THR_i}$$

$OC_{predict,i}$: 악취예상농도

Ci : 개별물질의 농도

THR_i : 개별물질의 최소감지농도

또한, 측정된 12가지 악취물질들이 전체의 모든 악취성분을 대표한다는 가정 하에 전체 중에서 개별물질이 차지하는 백분율을 다음 식으로 계산하여 기여도를 평가하였다.^{16,17)}

$$OCI(\%) = \frac{OC_{predict,i}}{\sum_{i=1}^{12} OC_{predict,i}} \times 100$$

OCI : 악취기여율

악취물질별 기여도평가는 지정악취 물질 12종을 대상으로 산출하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

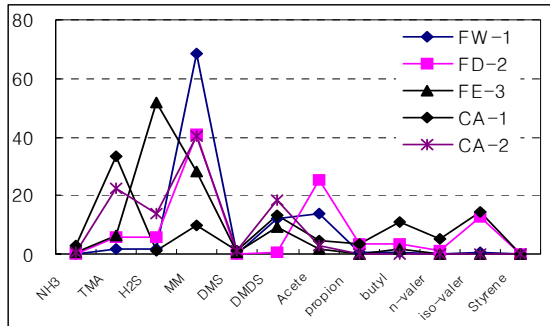


Fig. 10. The valuation of attribution degree.

각 처리방법으로 나누어 살펴보면, 습식처리 시설에서 메틸머캅탄이 68.5 %, 아세트알데하이드가 14.0 %를 차지하고 있었고, 전체 물질 중 황화합물이 82.1 % 를 차지하고 있는 것으로 나타났으며, 건식사료화 시설에서는 메틸머캅탄이 40.7 %, 아세트알데하이드 25.5 %, iso-Valeraldehyde 12.8 % 이었으며, 기타 시설은 황화수소가 51.6 %로 절반 이상을, 메틸머캅탄은 28.3 %를 차지하는 등, 황화합물(89.9 %)이 대부분을 차지하고 있었다. 알데하이드물질에 대한 영향은 3.7 %로 매우 낮았다.

퇴비화시설을 보면, 호기성시설에서 TMA가 33.5 %로 가장 높고 iso-Valeraldehyde 14.6 %, 프로피온알데하이드 10.7 %로 타 시설에 비해 알데하이드류에 의한 기여도가 높은 경향을 보였다. 혐기성퇴비화의 경우는 메틸머캅탄 40.1 %, TMA 22.4 %, 다이메틸다이설파이드 18.4 %의 순으로 높은 분포 였고, 알데하이드 물질에 의한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

암모니아는 다른 물질들 보다 높은 농도로 배출되는 것에 비해 악취에 큰 영향을 주지 않는 것으로 홍길환 등¹⁸⁾의 결과와 유사한 경향을 보였고, 휘발성유기화합물질인 스타이렌의 악취에 대한 기여는 전혀 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

2008년 2월부터 9월까지 음식물쓰레기처리시설 5개소를 대상으로 사료화시설과 퇴비화시설로 분류해서 복합악취와 지정악취물질 12가지 물질을 최종배출구에서 시료를 채취하여 분석하였고, 그 결과를 토대로 악취물질의 배출특성과 기여도평가를 통해 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 복합악취는 모든 처리시설에서 희석배수가 1,000배를 넘었고, 암모니아와 트라이메틸아민은 퇴비화시설에서 높은 농도로 배출되고 있는 것으로 조사되었다.

사료화시설은 수집·운반된 폐기물을 당일 처리하고 있으나, 퇴비화의 경우 음식물류 폐기물을 전 처리 과정을 거쳐 장기간 발효되면서 발생한 것으로 사료된다.

2. 알데하이드류를 살펴 본 결과, 아세트알데하이드가 전 시설에서 0.3 ppm이상 이었으며, 기타 물질은 습식사료화시설과 혐기성퇴비화시설에서 비교적 낮았고, 특히 혐기성퇴비화 과정에서는 다른 공정에 비해 알데하이드류 물질의 배출이 적은 것으로 나타났다

3. 황화수소는 혐기성퇴비화에서 1.1 ppm으로 가장 높았고, 호기성시설에서 0.02 ppm으로 가장 낮았다. 황화합물 역시 암모니아와 비슷하게 퇴비화과정에서 높게 배출되는 특성을 보였다.

4. 습식처리시설에서 계절별 악취물질의 배출특성은 복합악취, 암모니아, 트라이메틸아민은 계절에 대한 변화는 거의 없는 것으로 나타났고, 여름철에는 황화합물이 높았었고, 겨울철에는 알데하이드류가 약간 높으나 큰 차이는 보이지 않았다.

5. 전체 시설에서 지정악취물질 12종에 대한 기여도를 평가한 결과, 음식물쓰레기를 처리하는 시설의 최종 배출구로 배출되는 주요 악취유발물질은 메틸머캅탄, 황화수소, 트라이메틸아민의 순이었으며, 알데하이드류 중에서는 아세트알데하이드와 iso-발레르알데하이드였다.

암모니아는 고농도인 것에 비해 악취에 대한 영향은 매우 적었고, 휘발성유기화합물질인 스타이렌에 대한 영향은 전혀 없는 것으로 조사되었다.

6. 음식물쓰레기처리시설에서 발생하는 악취저감시설을 설계·시공 시 각 물질특성에 알맞은 처리방법을 보다 다양하게 고려해야 하며, 다양한 물질의 처리가 가능한 처리공법에 대한 연구개발과 투자가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 김기은·이혜경 (2004), 악취측정 및 제거. 아카데미서적.
2. 환경부(2005), 악취방지법.
3. 박종웅, 김민철, 송주형, 임점호(2001), 음식물쓰레기의 발생원 및 계절별 특성에 관한 연구. 한국폐기물학회, Vol. 18, No. 7, pp. 595~603
4. 환경부(2008), www.me.go.kr, 음식물류폐기물 발생 및 처리 현황.
5. 축산기술연구소(1998~1999), 남은 음식물 사료화 이용기술.
6. 환경부(2002), www.me.go.kr, 음식물쓰레기 자원화시설의 설치·운영지침.
7. 국립환경과학원(2006~2007), 제3차 전국폐기물통계조사.
8. 환경부(2007), 음식물류 폐기물 처리시설 발생폐수 육상처리 및 에너지화 종합대책.
9. 국립환경과학원 고시(2007), 악취공정시험방법.
10. 서병량, 전기석, 정을규, 이종국, 최동필, 김재혁(2008), 음식물류폐기물 퇴비화시설에서 발생하는 악취물질 특성 및 관리 방안, 한국대기환경학회 추계학술 대회 논문집, pp. 355~356
11. 양성봉, 이성화(1994), 악취의 성분 분석, 동화기술.
12. 환경부 자료실(2007), www.me.go.kr, 지정악취물질의 특성
13. 유해민, 윤균덕, 동종인, 이우찬(2008) 음식물자원화시설 악취발생 특성에 관한 연구, 한국대기환경학회 추계학술 대회 논문집, p328~329
14. 악취법령연구회(1996), 악취방지법, Handbook, p301~338
15. 최성우, 안상영(2005), 악취오염개론, 동화기술, p143
16. 송복주, 정재은, 정승열, 지기원 (2004). 음식물쓰레기처리설비의 악취성분에 관한 연구. 한국폐기물학회지, Vol 21, No.2, p. 116.
17. 홍대웅, 김수정, 문동호, 주창한, 이종필(2007), 축산폐수처리시설에서 발생하는 악취물질 배출특성, 한국냄새학회지, Vol. 6, No. 1, pp 1~9
18. 홍길환, 차재두, 고영환, 이정훈, 임은주, 김경섭(2006), 음식물쓰레기퇴비화시설의 악취배출 성상 조사, 한국냄새학회지, Vol. 5, No. 3, pp 151~155

의정부 초등학교 운동장 토양 오염도 조사

김태열 · 정연훈 · 정은희 · 박경수 · 정종필 · 이현진 · 권상조 · 박용출
북부지원 수질화학팀

The Survey on Characteristics of Heavy Metals in Soil of Elementary School Playground in Uijeongbu-City

Tae-Yeul Kim, Yeon-Hoon Jung, Eun-Hee Jung, Kyeong-Su Park,
Jong-Pil Jung, Hyun-Jin Lee, Sang-Jo Kwon and Yong-Chul Park
Water Chemistry Team in North Branch

Abstract : This survey was performed to examine the distribution characteristics and concentration of heavy metals in soil of elementary school playgrounds in Uijeongbu-city. Heavy metals in the soil of elementary school playgrounds are important factor in the public health because pupils stay in their playground long times. The Inductively Coupled Plasma(ICP) was used to analyze heavy metals, such Cd, Cu, As, Pb, Zn, Ni, Cr, Cr^{+6} . The mean of heavy metals in soil samples was 8.0 of pH, 0.009mg/kg of Cd, 0.479mg/kg of Cu, 0.198 mg/kg of As, 1.194 mg/kg of Pb, 56.393mg/kg of Zn, 3.254mg/kg of Ni and 0.091mg/kg of Cr. But Cr^{+6} was not detected. And there was no significant difference in heavy metals distribution between topsoil(0~2cm) and subsoil(15~20cm) of soil samples. The concentrations of all heavy metals in soil collected from playgrounds were lower than the soil pollution standard. SPS(Soil Pollution Score) in the all sampling sites was below 100 and SPC(Soil Pollution Class) was first grade.

Key Words : Heavy Metals, School playgrounds , SPS(Soil Pollution Score)

요약 : 의정부시내 초등학교 운동장의 중금속 농도 분포특성을 조사하였다. 초등학교 운동장의 중금속은 초등학교의 건강과 안전에 중요한 요소이다. ICP를 이용하여 중금속 항목 Cd, Cu, As, Pb, Zn, Ni, Cr, Cr^{+6} 을 분석하였다. 토양에서의 중금속 평균은 pH 8.0, Cd 0.009mg/kg, Cu 0.479mg/kg, As 0.198kg/mg, Pb 1.194mg/kg, Zn 56.393mg/kg, Ni 3.254mg/kg, Cr 0.091mg/kg, 그리고 Cr^{+6} 은 모두 불검출되었다. 또한 토양의 상위층(0~2cm)과 하위층(15~20cm)과는 큰 차이가 없었다. 모든 토양중금속 농도는 토양오염우려기준을 만족하였다. 모든 학교의 토양오염점수는 100점 이하이고, 토양오염등급은 1등급으로 나왔다.

주제어 : 중금속, 학교운동장, 토양오염점수

1. 서 론

토양은 육지생물체가 삶을 이루는 토대이다. 더불어 수중생명체 및 공기 부유 생명체들 또한 토양환경의 큰 영향권 내에서 지속적인 상

호 연관성을 유지하며, 생명현상을 유지한다. 특별히 인간의 삶 영역에서 토양은 우리가 숨쉬는 공기와 마시는 물과 같이 인간생명 탄생, 유지의 선결적 존재이다. 공기와 물 순환 환경 구조와 마찬가지로 토양 또한 공기, 물과 인간과

다른 생명체들의 상호작용에 의한 거대 연결고리 내에서 서로 간 큰 영향을 주고받는다. 그런데, 오늘날은 인구의 증가와 생산력 발달에 의한 인위적인 다량의 에너지와 물질변환으로 자연계에 악순환적 고리가 형성되어 고착되어지는 시점이며, 토양 또한 예외는 아니다. 이러한 사례는 최근 부쩍 늘어나는 토양오염사고와 민원 유발현상에서 쉽게 확인할 수 있다. 물론, 현재의 토양오염현상은 그동안 누적되던 상황이 지금에 와서 표출되어지는 면이 많다고 생각된다. 이는 물, 공기와 다른 토양오염 특성이다. 즉, 내재적인 오염의 포화능력이 높아, 우리는 쉽게 토양오염을 깨닫지 못하는 경우가 많다. 이에 환경부주관으로 토양측정망과 토양오염실태조사를 매년 각 1,500지점과 2,000지점을 조사한다. 그러나 이러한 조사에도 지점수의 한계로, 다양한 토양오염정도를 파악하기에는 부족한 점이 있다.

한편, 가속화하는 도시화로 많은 사람들이 아스팔트와 시멘트로 포장된 토양 환경 내에서 생활하고 있다. 그런데 초등운동장은 아이들이 많은 시간 토양환경에 직접 노출되어지는 곳이며, 주변 사람들 또한 쉽게 접근하는 공간이다. 특히, 초등학생들은 성장기의 어린이들로 학교 운동장의 상태에 따른 영향이 다른 곳에 비하여 클 것으로 예상된다. 이에 우리 수질화학팀에서는 의정부시내의 초등학교 16개교 운동장의 토양중금속오염 정도를 파악하였다. 현재, 국가적 사업으로 추진 중인 “학교운동장 조성 다양화 사업” 확립에 작은 기여를 하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 조사 대상 및 시료채취

의정부시내 초등학교 31개 학교 중 16개교
토양운동장을 대상으로 카드뮴, 구리, 비소,
납, 크롬, 아연, 니켈을 분석하였다. 토양 시료
는 연중 3회 운동장 상위표토(0~2cm)와 하위

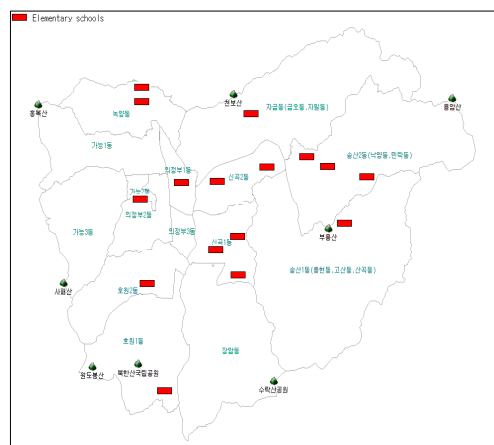


Fig. 1. Location of the sampling sites.

표토(15cm~20cm) 그리고 놀이터 모래를 시료 채취 후 분석하였다. 의정부 시내의 초등학교 운동장의 시료 채취 지점은 Fig. 1. 과 같다.

2.2. 분석방법

토양오염공정시험기준에 의거 시료 채취 분석하였다. 분석기기는 PerkinElmer ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) 5300DV를 사용하였다.

3. 결 과

3.1. 학교 운동장 중금속 항목별 분석결과

Fig. 2~9에서와 같이 의정부 시내 초등학교 16개교 운동장 토양의 카드뮴 전체평균은 0.009mg/kg이고, 0~2cm 상위표토층의 평균농도는 0.004mg/kg 이며, 15~20cm 부근의 하위표토층 평균농도는 0.018mg/kg, 학교운동장 어린이놀이터 모래밭에서는 모두 불검출되었다. 의정부 초등학교 운동장에서의 카드뮴은 토양오염우려기준 1.5mg/kg에 비하여 0.6% 내외의 낮은 수준 오염도를 보여주고 있다. 의정부학교운동장 구리 전체평균은 0.479 mg/kg 이고, 0~2cm 상위표토층의 평균농도는 0.542

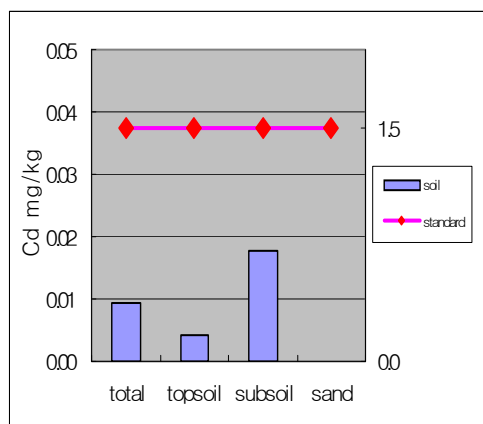


Fig. 2. The mean of Cd in soil samples.

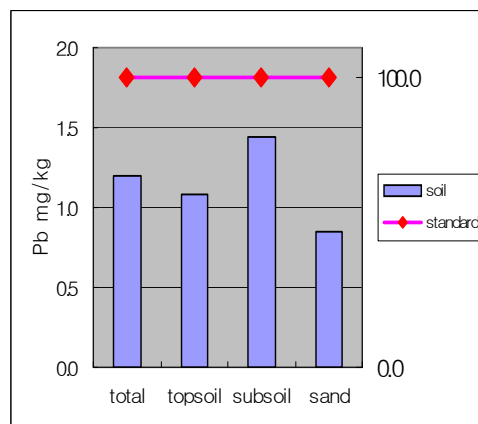


Fig. 5. The mean of Pb in soil samples.

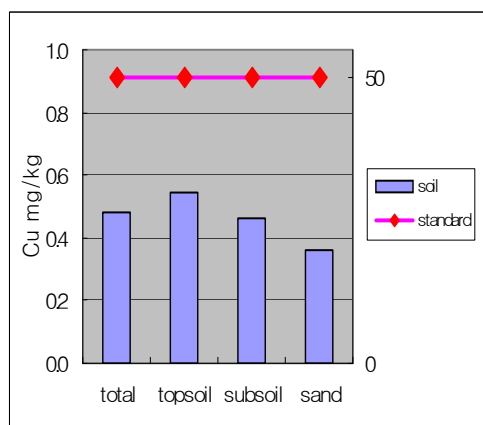


Fig. 3. The mean of Cu in soil samples.

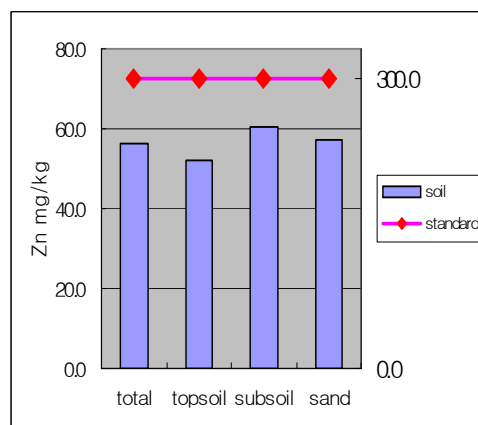


Fig. 6. The mean of Zn in soil samples.

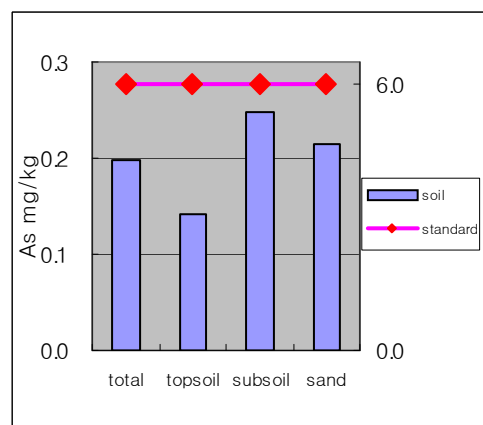


Fig. 4 . The mean of As in soil samples.

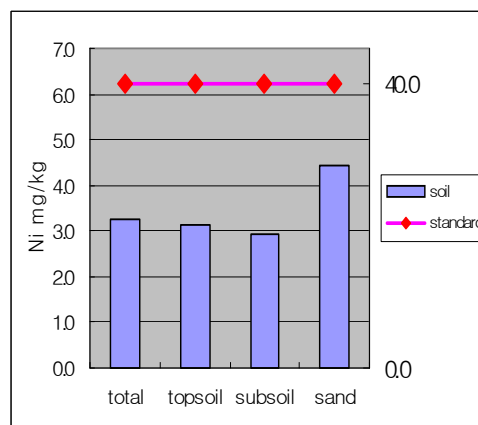


Fig. 7. The mean of Ni in soil samples.

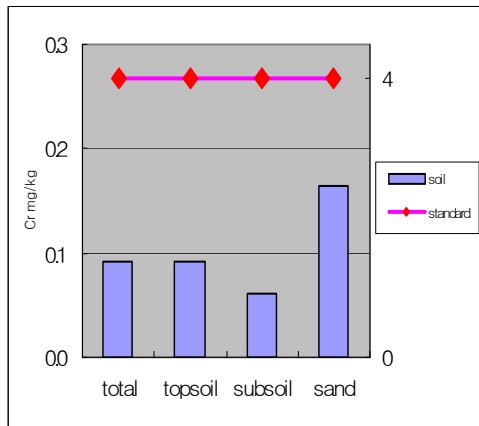


Fig. 8. The mean of Cr in soil samples.

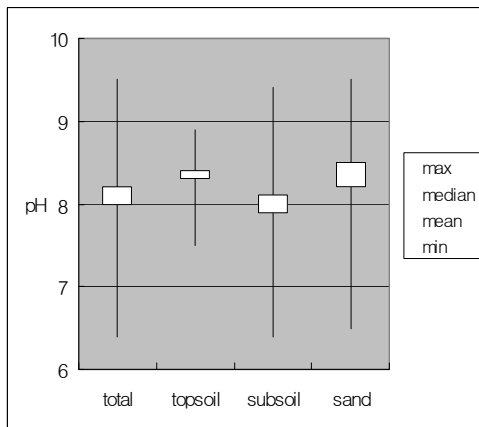


Fig. 9. Comparison of pH in soil samples.

mg/kg이며, 15~20cm 부근의 하위표토층 평균농도는 0.461mg/kg, 학교운동장 어린이놀이 터 등의 모래밭에서의 평균농도는 0.360 mg/kg이다. 의정부학교운동장에서의 Cu는 토양오염우려기준 50mg/kg에 비하여 1% 내외의 낮은 수준 오염도를 보여주고 있다. 비소는 전체평균 0.198mg/kg이고, 상위표토에서 평균 0.141mg/kg, 하위표토는 평균 0.248mg/kg, 모래밭에서 평균 0.215mg/kg이다. 토양우려기준 6mg/kg의 3.3% 수준의 오염도를 보여준다. Pb의 전체평균은 1.194mg/kg이고, 상위표토층 평균은 1.078mg/kg이며, 하위표토층 평균은 1.440mg/kg, 모래밭 평균은 0.845mg/kg이다. 토양오염우려기준 100mg/kg의 1% 내외로 나

타났다. 아연은 전체평균 56.393mg/kg, 상위표토층은 평균 52.175mg/kg, 하위표토층의 평균은 60.256mg/kg, 모래밭은 57.339mg/kg이다. 토양우려기준 300mg/kg의 19% 정도의 수준을 보여준다. 니켈은 전체평균 3.254mg/kg, 상위표토층 평균 3.125mg/kg, 하위표토 2.942 mg/kg, 모래밭 평균은 4.433mg/kg이다. 토양오염우려기준 40mg/kg의 8% 정도 수준이다. 6가크롬의 경우 조사대상 모두 불검출되어, 크롬을 Fig. 8에 참고적으로 도시하였다. 크롬의 전체평균은 0.091mg/kg로 6가크롬의 토양우려기준과 비교 시에도 매우 낮은 수준을 보였다. pH의 경우는 최소 6.4에서 최대 9.5 평균 8.0 중앙값 8.2로 조사되었다.

상위표토와 하위표토간의 특이한 차이점은 발견하지 못하였다. 상위표토층의 경우 황사, 자동차 배출가스, 공장 대기배출원에 의한 영향으로 하위표토층과 차이를 보일 수 있지만, 의정부소재 16개 초등학교 운동장에서는 의미 있는 차이를 보여주지 않았다. 이는 의정부 초등학교 운동장 중금속오염정도는 토양 자체적 함유량에 의한 것으로 추정된다. 또한, 전반적으로 의정부 초등학교 운동장 토양에서의 중금속 오염정도가 중금속기준 대비 0.6~19% 정도로 나와, 토양오염관점에서 큰 문제가 없는 것으로 판단된다.

3.2. 학교 설립년수별 중금속 분석결과

Fig.10~16에서와 같이 학교운동장의 카드뮴은 전체평균이 0.009mg/kg이고, 학교설립이 20년 이상 된 운동장은 0.006mg./kg이고, 5~20년은 0.004mg/kg이고, 5년 미만은 0.029 mg/kg이다. 구리는 전체평균이 0.479mg/kg, 20년 이상 0.596 mg/kg, 5~20년 0.580mg/kg, 5년 미만 0.428 mg/kg이다. 비소는 전체평균이 0.198mg/kg, 20년 이상 0.179mg./kg, 5~20년 0.207mg/kg이고, 5년 미만 0.218m/kg이다. 납은 전체평균 1.194mg/kg, 20년 이상 1.132 mg/kg, 5~20년 1.333mg/kg, 5년 미만 1.420

mg/kg이다. 아연은 전체평균 56.393mg/kg, 20년 이상 64.755mg/kg이고, 5~20년 50.169mg/kg, 5년 미만 56.826m/kg이다. 니켈은 전체 평균이 3.254mg/kg, 20년 이상 3.490mg/kg, 5~20년은 3.138mg/kg, 5년 미만 3.456m/kg이다. 6가크롬은 조사대상 운동장에서 모두 불검출로 나왔으며, 참고로 크롬을 조사하였다. 크롬 전체평균이 0.091mg/kg이고, 20년 이상은 0.118mg./kg, 5~20년은 0.078mg/kg, 5년 미만은 0.081m/kg이다.

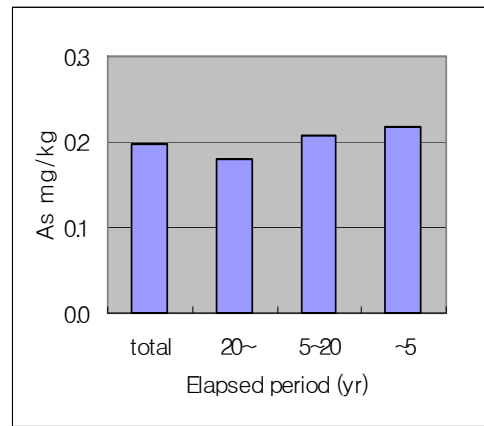


Fig. 12. Comparison of As in elementary school playground by years of establishment.

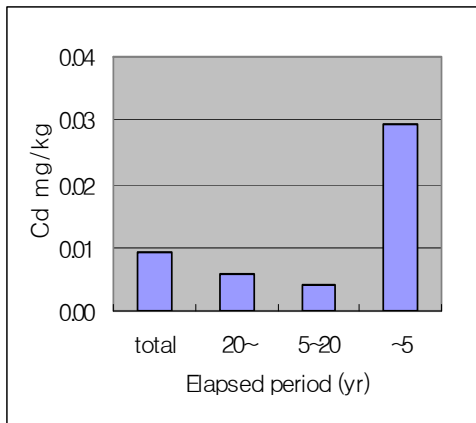


Fig. 10. Comparison of Cd in elementary school playground by years of establishment.

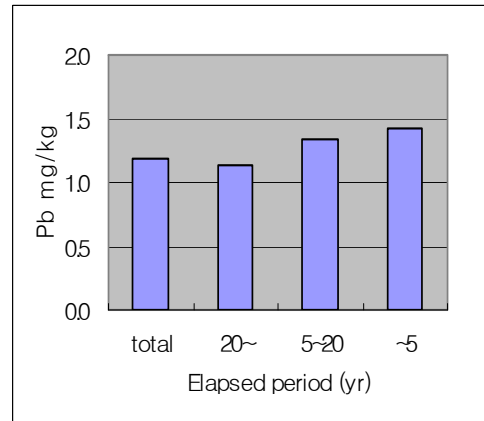


Fig. 13. Comparison of Pb in elementary school playground by years of establishment.

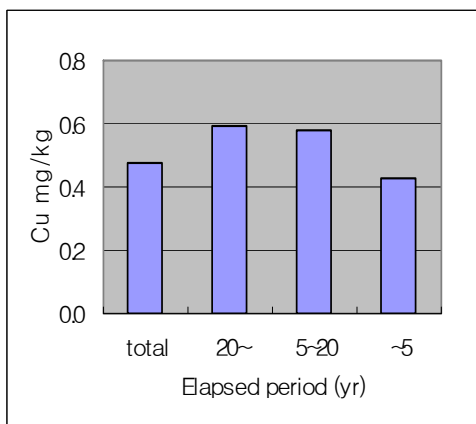


Fig. 11. Comparison of Cu in elementary school playground by years of establishment.

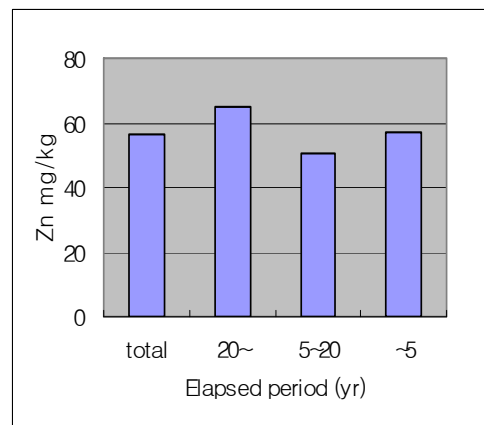


Fig. 14. Comparison of Cd in elementary school playground by years of establishment

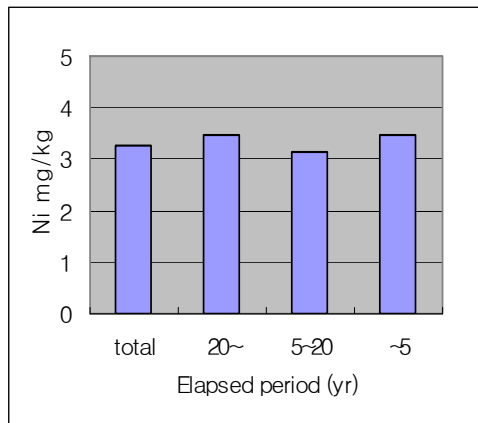


Fig. 15. Comparison of Ni in elementary school playground by years of establishment

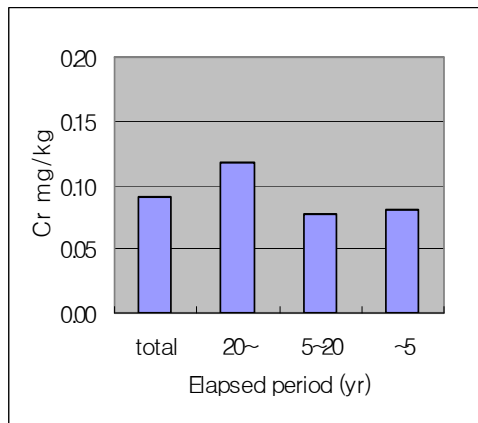


Fig. 16. Comparison of Cr in elementary school playground by years of establishment

3.3. 선행 연구결과 비교

Table 1.¹⁻³⁾에서 우리나라의 토양중금속의 자연함유량을 보여준다. 이것은 토양공정시험기준에 의한 우리나라 산림지역 토양에 대한 분석결과이다. 의정부 초등학교 운동장의 중금속농도는 비소를 제외하고, 자연함유량과 거의 비슷하거나, 낮은 농도를 보인다. 이는 의정부 초등학교 운동장의 중금속수준이 낮으며, 외부 오염원으로 부터의 영향을 거의 받지 않았음을 보여준다. 한편, 부산 산업단지 주변 학교운동장 중금속 분포⁴⁾와 대전광역시 운동장⁵⁾,

진주지역을 중심으로 경남지역 도시지역 운동장 중금속 농도를⁶⁾ 비교한 표는 Table 2.와 같다. 이상에서 보는 바와 같이 의정부 시내 초등학교의 중금속 오염정도는 다른 학교운동장에 비교 시에도 매우 양호하다. 비소를 제외한 모든 항목에서 낮거나 비슷한 경향을 보여주었다.

3.4. 토양오염지표에 의한 오염도 평가

토양 중 중금속 농도를 각각 토양오염기준과 비교 하는것 뿐만 아니라, 이를 종합적 포괄적으로 평가 하기위한 방법인 토양오염지표로 토양오염점수와 토양오염등급을 사용하여 조사된 운동장의 토양을 평가하였다. 박용하 등(1997)^{7,8)} 방법을 현재 토양오염우려기준을 고려하여 다음식에 의해 토양오염점수(Soil pollution Score: SPS)를 계산하고 그 점수에 따라 토양오염정도를 등급화(Soil Pollution Class: SPC)하여 토양오염등급을 판단하였다.

$$SPS = \sum \frac{Conc.i}{TVi} \times 100$$

i : Cd, Cu, As, Pb, Zn, Ni

Conc.i : 각 중금속의 분석 농도

TVi : 각 중금속의 토양오염우려기준

토양오염등급은 토양오염점수에 의하여 4등급으로 등급화하는 것이 일반화되어있으며 박용하 등(1997)이 제시한 토양오염등급은 토양오염점수가 300점보다 크면 4등급, 300~200점이면 3등급, 200~100점이면 2등급, 100점 미만은 1등급으로 분류하게 하였다. 토양오염 4등급은 토양의 오염정도가 심하여 대책마련의 요구되는 지역이며, 2등급과 3등급은 토양오염이 우려되는 지역으로 지속적인 오염의 추이에 대한 관심이 요구되며, 1등급은 토양상태가 양호한 지역으로 볼 수 있다. 학교의 토양오염우려기준 “가지역”을 적용한 토양오염점수

Table 1. Natural contents of heavy metal in Korea soil (mg/kg)

	Cd	Cu	As	Pb	Cr+6	Zn	Ni
Natural contents	0.040	0.480	0.089	3.060	0.090	54.270	17.280
World average	0.35	30	6	35	-	90	-

Table 2. The results of preceding research in different area (mg/kg)

	Cd	Cu	As	Pb	Cr ⁺⁶	Zn	Ni
Busan topsoil	0.180	2.332	0.069	3.397	0.487 (Cr)	54.074	3.206
Busan subsoil	0.162	1.275	0.111	5.382	0.271 (Cr)	113.210	3.536
Daejeon	0.039	1.014	0.026	2.851	ND	37.834	·
Urbans of Gyeongnam	0.07	10.20	0.07	6.55	0.41	19.74	0.58
Uijeongbu	0.009	0.479	0.198	1.194	0.091 (Cr)	56.393	3.254

(SPS)를 산출하였으며, 각 학교별 토양오염점수와 그에 따른 토양오염등급은 Fig. 17에 나타내었다. 그 결과 조사대상 학교 모두에서 토양오염점수가 100미만, 토양오염등급은 1등급으로 나타났다.

3.5. 위해성 평가

위해성 평가는 1단계 위험성확인과정, 2단계 용량 - 반응 평가, 3단계 인체 노출 평가, 4단계 위해도 결정의 단계를 거친다.

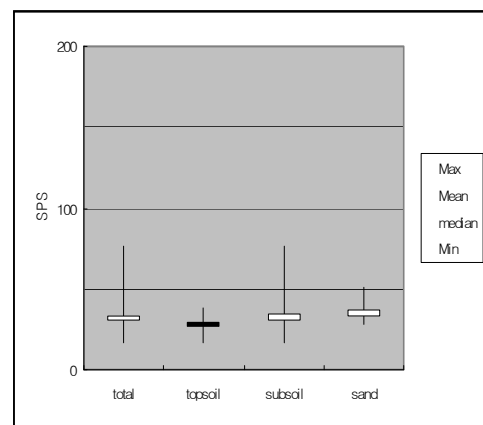


Fig. 17. Soil pollution score of sample types

$$\text{인체노출량}_{\text{soil}}(mg/kg/day) = \frac{\text{오염도}(mg/kg) \times \text{단위환산계수}(10^{-3}g/kg)}{\text{체중}(kg)}$$

$$\text{인체노출량}_{\text{soil}}(mg/kg/day) = \frac{7.675mg/kg \times 0.05g/day \times 10^{-3}g/kg}{60kg}$$

$$\text{섭취위험값} = \frac{\text{섭취노출에 의한 인체노출량}(mg/kg/day)}{\text{섭취참고치}(mg/kg/day)}$$

$$\text{섭취위험값} = \frac{6.4 \times 10^{-6}mg/kg/day}{0.0005mg/kg/day} = 0.013$$

본 연구에서는 국립환경과학원의 “납, 카드뮴 및 수은 오염에 대한 위해성평가 기법 연구”를⁹⁾ 인용하여 납의 위해성평가를 조사하였다. 토양 내 오염물질은 먼지의 섭취, 피부접촉 또는 호흡에 의하여 쉽게 노출이 되기 때문에 주요한 위해요소가 된다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 토양오염물질이 인체에 유입되는 주경로인 토양의 섭취에 의한 것만 고려하였다. 납의 경우는 피부접촉에 의한 흡수가 거의 미미한 수준으로 알려져 있다.

토양 중 납에 의한 섭취노출량과 섭취위험값은 국립환경과학원의 위해성평가에 사용된 수식을 그대로 사용하였으며, 수식에 인용된 수치값은 다음과 같다, 성인의 체중은 60kg (한국표준과학연구원, 1998), 일일토양섭취량은 0.05g/day (US EPA, 1997)를 적용하였다. 한편, 다른 조사에서는 토양의 하루 섭취량이 대략 40mg/day ~ 200mg/day로¹¹⁾ 평가되고 있다. 본 조사에 토양 중 납 최고농도인 7.675mg/kg일 때 인체 섭취 노출량은 $6.4 \times 10^{-6}mg/kg\text{-day}$ 가 된다. 토양의 비의도적 섭취로 인한 납의 섭취 독성 위험값은 미국 ATSDR에서 제안하고 있는 일일납섭취량 0.0005mg/kg-day를 섭취참고치로 적용하여 섭취 노출로 인한 비발암 독성 위험값을 산출하면, 조사된 토양 납의 최고

농도에서도 인체섭취 독성 위험값은 1을 초과하지 않았다, 즉, 조사된 학교운동장 납농도는 인체에 유해한 영향을 주는 수준이 아님을 알 수 있다.

4. 결 론

의정부시내 31개 초등학교 중 16개 초등학교의 운동장 토양오염도 조사 결과, 조사항목 모두에서 토양오염우려기준을 만족시킬 뿐만 아니라, 기준 대비 낮은 수준의 결과를 보여주었다. 조사된 학교 토양의 평균은 pH 8.0, Cd 0.009mg/kg, Cu 0.479mg/kg, As 0.198mg/kg, Pb 1.194mg/kg, Zn 56.393mg/kg, Ni 3.254mg/kg, Cr 0.091mg/kg이고 Cr⁺⁶은 모두 불검출되었다. 이는 토양오염측면에서 의정부 시내 초등학교의 운동장들이 어린 학생들이 수업과 여가활동 공간으로써 문제 없음을 확인한 것이다. 일반적으로 맨홀의 운동장은 체육활동공간으로 적합하지 않은 면이 있으나, 현재 의정부 소재 초등학교의 운동장은 토양 오염차원에서 문제가 없는 것으로 판단되므로, 맨홀운동장의 장점은 살리면서, 운동장의 형태의 다양화 사업을 추진하여야 할 것이다.

참고문헌

1. 국립환경과학원, (2004) 토양오염기준 평가 및 확립에 관한 연구(1)
2. Bowen, H.J.M, (1979) Environmantal chemistry of the elements, Acsdemic Press, London.
3. 나은식, (2006), 폐금속광산 지역에서의 중금속에 대한 위해성 평가, 충남대학교.
4. 지화성, (2008), 부산 신평 장림 지방산업단지 주변 학교운동장 토양의 중금속 분포와 특성, 부산대학교.
5. 김영민, (2008), 대전시 초등학교 운동장 토양중금속에 대한 조사연구원, 한밭대학교.
6. 박관수, (2003), 초등학교 운동장의 지역별 토양 성분 비교 분석, 진주교육대학교.
7. 박용하, (1997), 토양질 측정자료의 관리체계 구축방안. KEI연구보고서.
8. 이준복, 김교봉, 정권, 김민영, (2006), 서울시내 어린이 놀이터 토양오염도 평가, 한국환경보건학회지, 제32권 제4호, pp 249-253.
9. 국립환경연구원, (2005), 납, 카드뮴 및 수은 오염에 대한 위해성평가 기법 연구.
10. Abrahams, P.W. ,(2002) Soils : Their implications to human haelth. The Science of the total Environment.
11. 환경부, (2003), 토지 이용 용도별 토양오염기준 및 복원기준 마련을 위한 연구.

여 백

경기북부지역 상수원수·정수의 입자크기분포 특성에 관한 연구

임윤정 · 변주형 · 이강혁 · 박진호 · 김재광 · 한현수 · 정연훈 · 박용출

북부지원 먹는물검사팀

A Study on the Particle Size Distribution Properties of the Raw Water and Drinking Water in the North Area of Gyeonggi-Do

Yun-Jung Lim, Joo-Hyeong Byun, Kang-Hyuck Lee, Jin-Ho Park,
Jae-Kwang Kim, Hyun-Soo Han, Yeon-Hoon Jung and Yong-Chul Park
Drinking Water Analysis Team in North Branch

Abstract : Particle Size Distribution(PSD) measurement in raw water and tap water was conducted one time every month from Jan. to Dec. 2008 at major water sources of Korea including Han River, Buk-han River, Im-jin River and Han-tan River using particle counter. For comparison of results, Total particle count(TPC) was conducted together with SS(suspended solid) and turbidity. TPC was found in raw water with a range of 4,490 counts/mL ~ 2,796,590 counts/mL TPC in tap water was various with a range of 21 counts/mL ~ 527 counts/mL. There was $R^2 = 0.6232$ relationship between TPC and turbidity in raw water but $R^2 = 0.0531$ relationship between TPC and turbidity in tap water. These results show that PSD captured detailed change of tap water even though low turbidity.

Key Words : PSD, TPC, SS, turbidity

요약 : 2008년 1월부터 2008년 12월까지 월 1회씩 12차에 걸쳐 한강, 북한강, 임진강, 한탄강 수계의 경기 북부지역 상수원수와 상수정수를 채취하여 입자계수기를 이용하여 입자수와 입자크기분포 변화를 조사하였다. 결과의 비교를 위해 입자수와 함께 부유물질량과 탁도를 동시에 분석하였다. 그 결과 상수원수에서 최소 4,490 counts/mL, 최대 2,796,590 counts/mL, 상수정수에서 최소 21 counts/mL, 최대 527 counts/mL가 검출되어 큰 차이를 나타내었다. 상수원수의 경우 탁도와 총입자수 사이의 R^2 값은 0.6232로 비교적 높은 상관성을 보이나, 상수정수와 같이 저탁도일 때에는 탁도와 입자수간에 상관관계가 미미했다($R^2 = 0.0531$). 입자크기분포는 수돗물과 같이 저탁도라도 미미한 수질변화를 포착했다.

주제어 : 입자크기분포, 입자수, 부유물질량, 탁도

1. 서 론

물 속에는 다양한 크기의 입자가 존재하고, 물환경에 관련된 많은 자연현상은 입자수와 입자크기분포에 의하여 결정되기 때문에, 수중 입자의 분석은 매우 중요하다.

특히 물환경의 주요 메카니즘인 응집과 침강 현상은 입자크기와 밀접한 관련이 있다. 따라서 입자크기분포는 수중입자 동태의 특성을

나타내고 수질오염원의 규명에 중요한 물리적 인자이다.

입자계수기는 1980년대 이후 Giardia와 Cryptosporidium의 감시를 위해 적용된 이후, 일반적으로 2~8 μm 크기를 가지는 원생동물의 감시를 위한 방안으로 선진국을 중심으로 입자계수기가 적용되고 있다¹⁾.

미국의 경우 '96년 공표된 정보수집법(ICR)에 따라 Giardia와 Cryptosporidium 감시를 위해

입자수 측정을 강화하고, 지표수 처리법(SWTR)에서는 직경 5 μm 이상의 입자를 제거하도록 제안하였으며, 1990년 경 Las Vegas의 Southern Nevada Water System에서는 Particle Counter를 사용하는 입자계수기법이 응집, 침전, 여과, 소독공정을 최적화하는데 사용될 수 있다고 제안하였다²⁾.

일반적으로 정수처리에서 사용하고 있는 정수처리기준항목에는 시료내의 부유된 고형물질의 무게를 나타내는 SS와 수중의 부유물질에 의해 산란된 빛의 총량인 탁도가 있는데 이들을 측정하는 것은 가치가 있는 반면에 한계가 있다. 첫째 두 방법 모두 총체적이고 간접적인 지표이며, 둘째 개별 입자들의 크기와 농도에 대한 정보를 제공하지 못한다. 이러한 SS와 탁도의 한계를 보완하여 정수처리공정의 최적화를 위한 더 좋은 수단을 제공할 수 있는 것이 입자수(Total Particle Count; TPC)와 입자크기분포(Particle Size Distribution; PSD) 측정이다³⁾.

탁도만으로 정수장을 관리할 경우 탁도계가 감지 못하는 크기의 수중입자가 있을 수 있기 때문에 입자계수기를 병행하여 정수장 운영상태를 평가하는 것이 최근의 추세이다⁴⁾.

입자크기분포에 대한 대부분의 연구는 수중 입자크기의 중요성을 인식한 선진국을 중심으로 활발히 이루어지고 있으나 우리나라에서는 아직 이에 대한 인식이 부족한 편이다. 특히 경기북부지역의 경우 입자계수기를 이용해 원수 여건변화와 정수공정을 모니터링 하는 연구는 거의 없었다.

따라서 본 연구에서는 경기북부지역의 상수원수와 상수정수의 입자크기분포를 측정하고, 입자수와 입자크기분포 변화를 관찰하였다. 그리고 입자수와 함께 SS와 탁도도 측정하여 이들의 상관성을 검토하였다.

2. 연구 방법

2.1 샘플링

본 연구는 입자수와 입자크기분포 변화를 관찰하기 위해서 한강, 북한강, 임진강, 한탄강 수계의 경기북부지역 상수원수와 상수정수를 채취하였다. 시료는 2008년 1월부터 2008년 12월까지 월 1회씩 12차에 걸쳐 채취하였다. 시료는 10개 시·군의 상수원수 7곳(A~G)과 상수정수 18곳(H~Y)으로 총 25곳을 대상으로 하였다. 상수원수의 경우, 하천수와 호소수는 취수구에 흘러들기 직전의 지점에서, 지하수는 취수구에서 그리고 상수정수는 정수장 수돗물로 여과지를 통과한 후 각각 채취하였다.

2.2 실험방법

입자수와 입자크기분포는 Coulter사와 PAMAS사 기기를 이용하여 2~60 μm 범위의 입자를 측정하였다. 입자수는 밀리리터당 입자수(Count/mL)로 측정되었다. 본 연구에 사용된 Particle Counter는 Beckman Coulter사의 Multisizer3 모델의 전기저항 방식과 PAMAS사 SBSS 모델의 광차단 방식이다. 결과의 비교를 위해 입자수와 함께 SS와 탁도를 동시에 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경기북부지역 상수원수의 입자수 변화

상수원수는 수중입자의 존재 지표로 전통적으로 SS를 사용하고 있다. A원수 수질검사 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 상수원수는 작은 입자부터 비교적 큰 입자까지 다양한 크기의 입자가 존재하였다. 입자들은 크기에 따라 침강성에 차이가 있으며, 이들의 기원은 점토와 같은 토양입자부터 나뭇잎과 같은 유기찌꺼기, 박테리아나 병원체와 같은 살아있는 세포까지 다양하다고 할 수 있다⁵⁾.

입자수는 최소 4,490 Count/mL, 최대 2,796,590 Count/mL로 큰 폭의 차이를 나타

내고 있다. 2~8 μm 크기의 입자가 가장 많이 분포하였다.

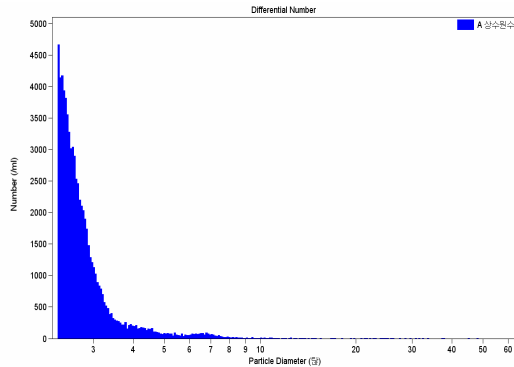


Fig. 1. PSD in raw water.

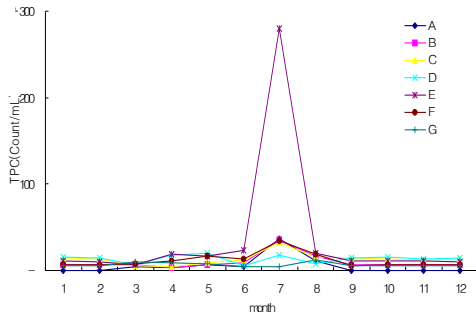


Fig. 2. Monthly change of TPC in raw water.

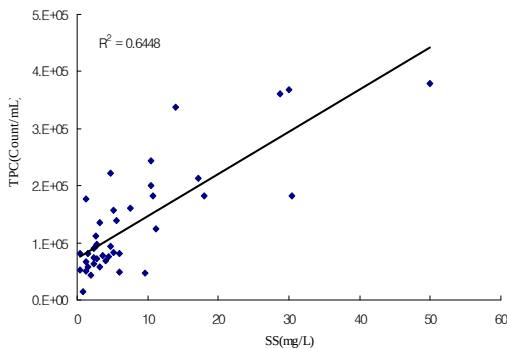


Fig. 3. Relationship between TPC and SS in raw water.

경기북부지역의 상수원수 7건(A~G)을 대상으로 측정한 2 μm 이상의 월별 총입자수를 Fig. 2에 나타내었다. 입자수가 3월부터 계속적으로 증가하다 7월에 가장 많은데 이는 봄철 발생한 조류와 여름철 강우로 인한 퇴적물

의 유입의 영향으로 생각된다. 상수원수 A와 E는 임진강 수계의 상수원수로, 각각 공간적으로 상류와 하류에서 위치하였다. 상수원수의 경우 SS와 입자수 사이의 R^2 값은 0.6448으로 Fig. 3에 나타내었다.

3.2. 경기 북부지역 정수장의 입자크기분포

Fig. 4는 상수정수 18건(H~Y)을 대상으로 정수장별 2 μm 이상의 입자크기분포를 제시한 것이다. 그리고 정수는 크기가 25 μm 인 입자까지 분포되어 있으며, 크기가 15 μm 이하인 입자수는 15 μm 이상인 입자수보다 많았다. 이는 15 μm 이상인 입자들은 플럭화한 입자들이거나 여과지로부터 탈착되어 누출된 것으로 판단된다.

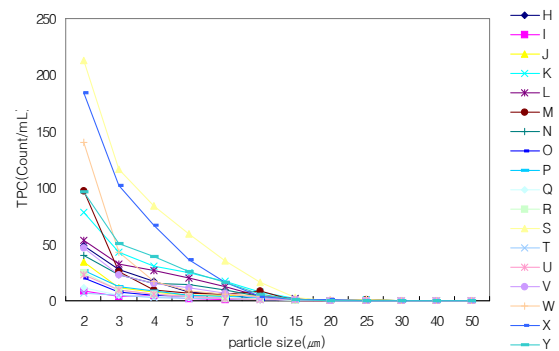


Fig. 4. PSD of drinking water in the north area of Gyeonggi-Do.

Fig. 5에서 보는 바와 같이, 약 15~30 μm 크기의 플록이 침전을 위해 적당하다.

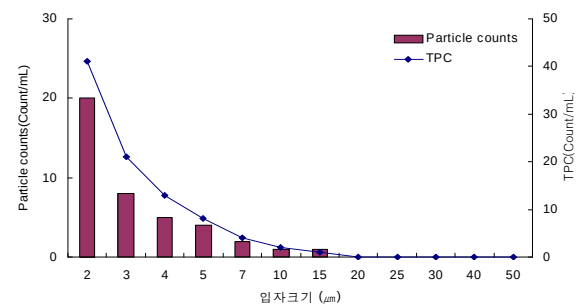


Fig. 5. PSD of drinking water.

3.3 경기북부지역 정수장별 입자크기에 따른 입자수와 탁도 변화

경기북부지역의 상수정수 18건(H~Y)을 대상으로 측정한 입자수와 탁도값은 Fig. 6에 나타내었다. 경기북부지역의 지역별 정수장의 여과수 탁도는 0.02~0.09 NTU로 큰 차이는 없으나, 입자수는 최소 21 Count/mL, 최대 527 Count/mL로 정수장별로 많은 차이를 나타내었다.

정수 탁도와 총입자수 경향은 일치하지 않았으며, 정수처럼 저탁도의 경우 탁도는 미미한 변화를 감지하지 못하였다. 그러나 시료가 저탁도라도 PSD는 탁도나 SS가 제공하지 못하는 수돗물의 미미한 수질변화를 실제로 포착하였다. 따라서 탁도에서 발견되지 않는 미세 입자의 중요한 거동정보를 입자분석으로부터 얻을 수 있었다.

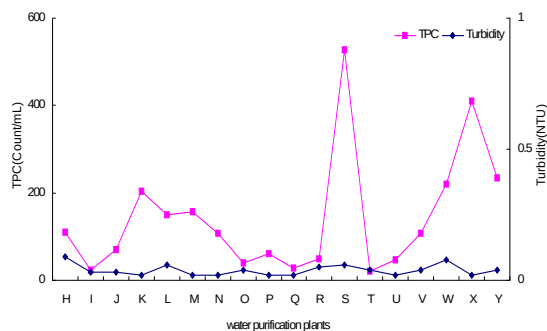


Fig. 5. TPC and Turbidity in tap water.

3.4 정수의 입자분포

정수의 입자크기분포 특성을 살펴보기 위하여 입자수를 다시 2~5, 5~10, 10~15, 15~25, 25~50 μm 으로 나누어 살펴보면 Fig. 6과 같다. 2 μm 이상의 총입자분포와 2~5 μm 크기의 입자분포는 유사한 경향을 나타내었으며, 총입자 중 미세 입자가 차지하는 비율이 가장 많았다. 따라서 정수처리 효율을 높이기 위해서 미세 입자 관리가 중요하다고 할 수 있다.

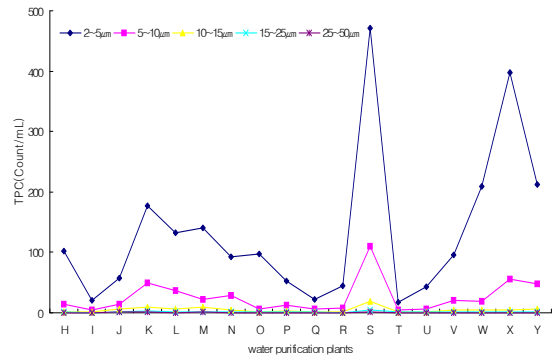


Fig. 6. PSD in tap water of water purification plants.

Fig. 7. 8에 정수 탁도와 5~15 μm 크기 입자수 유출 경향과 상관관계를 나타내었다. 5~15 μm 크기와 정수 탁도와의 상관관계는 $R^2=0.0153$ 이다. 특히 정수장 18곳을 조사한 결과, 총입자수 중 Giardia와 Cryptosporidium의 존재 가능성을 나타내는 5~15 μm 크기의 입자가 차지하는 분포가 평균 20 %로 높게 나타났다(Fig. 9). Giardia와 Cryptosporidium 같은 소독 내성 원생동물은 정수처리에서 잘 제거되지 못하여 큰 문제를 일으킬 수 있다. 탁도만으로 그 존재 여부를 판단할 수 없으며, 그 분석법이 까다롭고 시간이 많이 소요되므로 이에 대한 대체추적법으로 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

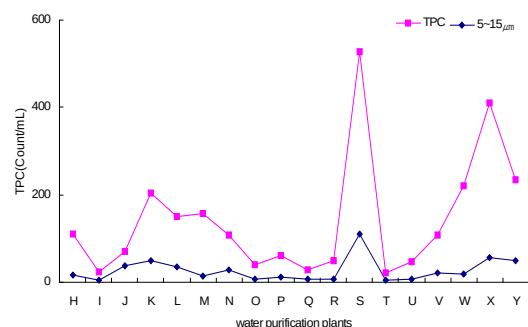


Fig. 7. PSD of 5~15 μm in tap water of water purification plants.

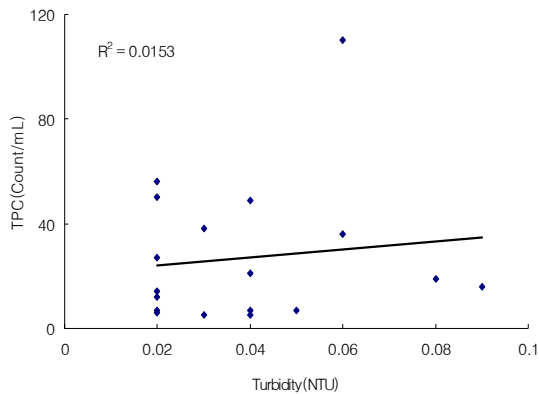


Fig. 8. Relationship between TPC and turbidity of 5~15 μm particle in tap water.

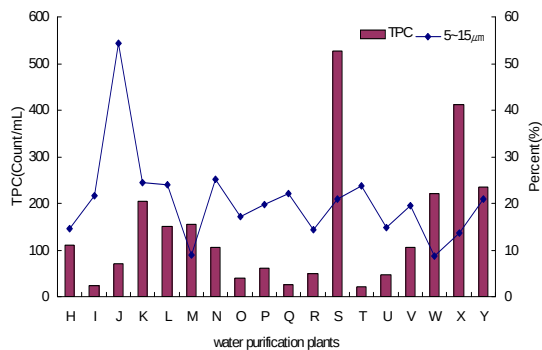


Fig. 9. Percent of 5~15 μm particle occupied in TPC.

3.5 탁도와 입자수와의 상관관계

상수원수와 정수를 대상으로 탁도와 총입자수의 상관관계를 살펴보면, 각각 Fig. 10과 Fig. 11과 같다. 상수원수의 경우 탁도와 총입자수 사이의 R^2 값은 0.6232을 보이나, 상수정수와 같이 저탁도일 때에는 탁도와 입자수간에 상관관계를 찾기 힘들다($R^2 = 0.0531$).

이와같이 정수 탁도만으로 Cryptosporidium와 Giardia와 같이 특정크기를 가지는 병원성 미생물에 대한 모니터링이 어려울 뿐만 아니라 미세 입자 관리에 한계가 있다.

많은 연구에서 탁도 측정보다 입자 측정이 더

많은 장점을 갖는다고 보고되어 왔다. 그러나 탁도와 입자수와의 상관관계는 수질특성, 지질특성, 분석방법, 연구자 등에 따라 다르다.

따라서 탁도와 총입자수 사이에 단순한 상관관계가 있다고 할 수 없으나, 탁도와 총입자수 사이의 상관성은 탁도가 높고 입자수가 많아질수록 높게 나타남을 알 수 있다. 정수처럼 0.1 NTU 정도의 저탁도에서는 탁도가 수중에 존재하는 입자농도에 비례적으로 나타나지 않았다.

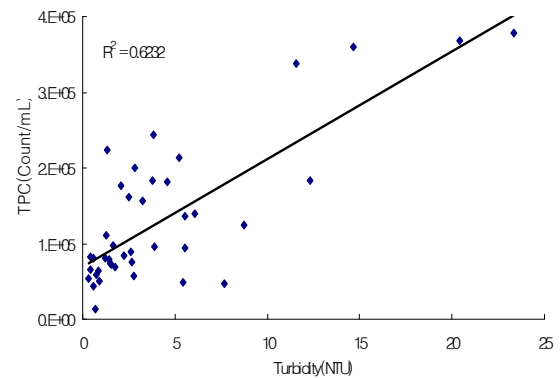


Fig. 10. Relationship between TPC and turbidity in raw water.

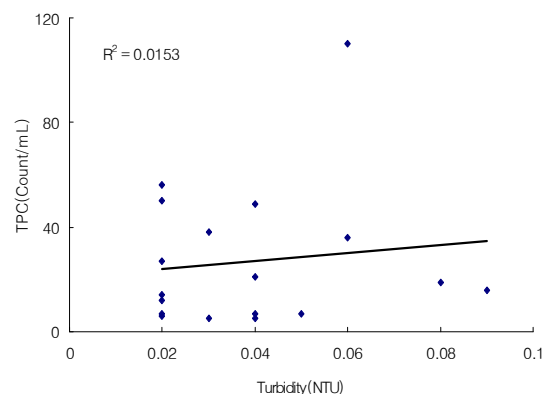


Fig. 11. Relationship between TPC and turbidity in tap water.

4. 결 론

1. 상수원수는 작은 입자부터 비교적 큰 입자까지 다양한 크기의 입자가 존재하였으며, 정수는 미세입자가 존재하였다. 상수원수와 정수의 입자크기분포와 입자수를 측정한 결과, 상수원수에서 최소 4,490 Count/mL, 최대 2,796,590 Count/mL, 상수정수에서 최소 21 Count/mL, 최대 527 Count/mL가 검출되어 큰 차이를 나타내었다.

2. 상수원수의 경우 탁도와 총입자수 사이의 R^2 값은 0.6232로 비교적 높은 상관성을 보이거나, 상수정수와 같이 저탁도일 때에는 탁도와 입자수간에 상관관계가 미미했다($R^2 = 0.0531$).

3. PSD는 탁도나 SS가 제공하지 못하는 상수원수나 수돗물의 미미한 수질변화를 실제로 포착하였으며, 탁도에서 발견되지 않는 미세입자의 중요한 거동정보를 입자분석으로부터 얻을 수 있다.

4. 상수원수·정수의 입자수 조사결과, Giardia와 Cryptosporidium의 존재 가능성을 나타내는 5~15 μ m 크기의 입자가 20%로 높게 나타났다. 이들 소독 내성 원생동물은 정수처리에서 잘 제거되지 못하며, 탁도만으로 그 존재 여부를 판단할 수 없으므로 이에 대한 대체추적법으로 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

5. 입자크기분포는 수중에 존재하는 부유물질의 존재 상태 뿐만이 아니라 그 동태에 대한 분석과 예측에 중요한 역할을 하므로 경기북부지역의 정수장에 입자계수기를 도입하여 탁도와 함께 물의 수질평가지표로도 활용될 수 있을 것이다. 따라서 경기북부지역의 상수원수와 정수공정 모니터링에 SS나 탁도와 함께 입자수도 수돗물의 수질평가항목으로 관리되어야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 류동춘, 김희근, 김현실, 지용대, 류병순, 김원경(2005). 입자계수기를 이용한 모래 여과지의 모니터링, *대한상하수도학회·한국물환경학회 공동 추계학술발표회 논문집*. pp. 42-46.
2. 김안수, 박제중, 이해원, 허방련(2005). 입자계수기를 활용한 정수처리 효율평가 연구, *대한상하수도학회·한국물환경학회 공동 추계학술발표회 논문집*. pp. 451-458.
3. 박영숙(1995). 모래의 입도분포가 여과효율에 미치는 영향. 한양대학교 박사학위논문. pp43-45.
4. 배석진, 박용훈, 조영관(2005) 연속식 탁도 측정기와 입보분석기를 이용한 정수장 여과시스템 평가, *대한상하수도학회·한국물환경학회 공동 추계학술발표회 논문집*. pp. 85-89.
5. 심유섭(2001). 입자크기분포 평가를 통한 여과공정의 최적화 연구. 서울시립대학교 박사학위논문. pp28-29
6. 유명진, 심유섭, 이상수(2000). Pilot Plant 운영을 통한 신Count발 응집제의 현장 적용성 검증, *대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집*.
7. Allen T(1990). *Particle size measurement*. Chapman and Hall. New York, pp. 101-250
8. Lawler, D. F. (1997). Particle Size Distribution in Treatment Process Theory and Practice. *Water Science and Technology*, vol. **36**, pp. 15-23.
9. Lawler, D. F., Izurieta, E. & Kao, C. P. (1983). Change in Particle Size Distributions in Batch Flocculation. *AWWA*, Vol. **75**, No. **12**
10. Lewis, C. M., Hargesheimer, E. E., & Yentsch, C. M. (1992). Selecting Particle Counters for Process Monitoring. *AWWA*, Vol. **84**, No. **12**. pp. 46-53.

11. Lewis, C. M. & Marz, D. H.(1991).
Light-Scatter Particle Counting. *ASCE*,
Vol. **117**, No. **2**, pp. 209.
12. Lewis, C. M., Hargesheimer, E. E., &
Yentsch, C. M.(1992). Evaluation of
Particle Counting as a Measure of
Treatment Plant Performamce. *AWWA*.
13. APHA, AWWA & WEF(1995). Standard
Methods for the Examination of Water
and Wastewater 19th edition. APHA.
14. Lecherallier, M. W. & Norton, W. D.
(1992), Examining Relationships between
Particle Counts and Giardia,
Cryptosporidium and Trubidity. *AWWA*,
No.12. pp. 56-60

여 백

경기도보건환경연구원보 투고요령

1. **목적** 이 규정은 경기도보건환경연구원에 투고된 논문이 동일한 체제로 발간될 수 있도록 원고 작성기준을 정하는 데 그 목적이 있다.

2. **원고심사** 본 원보에 게재되는 원고는 논문심사위원회의 심사를 통과하여야 하며 필요할 경우 원고의 내용이 크게 변경되지 않는 범위 내에서 수정할 수 있다.

3. 논문의 작성언어 및 분량

1. 논문은 국문 또는 영문으로 간결하게 적어 내용을 충분히 표현할 수 있는 최소한도의 길이로 제한할 것이며 내용의 중복을 피한다. 영문요약과 국문요약을 각각 첨부하며 다섯 단어 이내의 주제어(key word)를 요약 하단에 첨부한다.
2. 논문은 가로쓰기로 하고 워드프로세서(한글 2002이상)를 이용하여 A4용지에 25mm의 왼쪽 및 오른쪽 여백을 두고 글자크기 10, 행간 160%, 2단 편집(너비 75mm, 간격 10mm)으로 작성한다. 분량은 표와 그림을 제외하고 10면을 초과하지 않는다.

4. 논문의 구성

1. 원고의 표지(제1면)에는 제목, 소속부서, 저자명을 본문에 사용된 언어에 상관없이 국문과 영문으로 표기하여야 한다.
제목은 간결하게 논문의 내용을 표현한 것으로 한다. 저자명은 국문의 경우 2인 이상일 때 (·)으로 연결하고 영문의 경우에는 이름((-)로 연결하고)과 성의 첫 글자는 대문자, 나머지는 소문자로 표기하며 2인 이상일 경우 (,)로 연결한 후 마지막 저자의 이름은 (and)로 연결한다.
2. 논문의 형식은 표지, Abstract(영문요약 및 국문요약), 서론, 실험방법(또는 재료 및 방법), 결과, 고찰(혹은 결과 및 고찰), 결론(Conclusion), 참고문헌, 부록(표, 그림)의 순서로 함을 표준으로 한다.
3. 영문 및 국문 요약은 논문의 목적과 주요성과를 구체적으로 알 수 있는 동시에 분리하여도 의미가 통할 수 있어야 한다.
4. 본문(서론에서 참고문헌까지)은 2단 편집하고 각 단원별 제목은 아래에 예시한 바와 같이 아라비아 숫자로 표현하여 내용이 간단·명료하게 구분될 수 있도록 한다.

(예) 2.(times new roman) **재료 및 방법(신명태고딕)** ----- 가운데 정렬

2.1.(times new roman) **시료전처리(신명태고딕)** ----- 왼쪽 정렬

2.1.1(times new roman) **표준용액의 조제(신명태고딕)** ----- 왼쪽 정렬

5. 원고 본문중의 표현은 가능한 한 학술용어를 영문의 경우 Chemical Abstract에서 채택하고 있는 규칙을 따르도록 권장하며 수량은 아라비아 숫자를 사용하여야 한다. 단위는 SI단위계 사용을 원칙적으로 한다.
6. 모든 단위는 수치와 띄워 씀을 원칙으로 하나, %, °C(K)등은 예외로 한다.

5. 표와 그림의 표기방법

1. 표(Table)와 그림(Fig.)의 제목과 설명은 영문으로 하되 본문을 참고하지 않아도 그 내용을 알 수 있어야 하며 아라비아 숫자로 일련번호를 붙여야 한다.
(Table 1., Table 2.,...../ Fig. 1., Fig. 2.,)
모든 표와 그림(사진)은 본문의 적절한 위치에 편집·작성하며 그 크기는 65 mm 또는 130 mm로 한다.
2. 표(Table)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 한다.
예) Table 1. Effect of temperature on the BOD removal efficiency
3. 그림(Fig. 1.)의 경우 제목의 첫 글자만 대문자로 하며 제목 끝에 마침표를 붙인다.
예) Fig. 1. Schematic diagram of experiment set-up used for the biological wastewater treatment.

6. 참고문헌 표기방법

1. 본문에 인용된 참고문헌을 표시하기 위해서는 해당되는 단어의 오른쪽 어깨에 아라비아 숫자와 반괄호로 표기한다.
(예)이 실험결과는 김등¹⁾의 연구 결과와 일치되는 것으로
 2. 본문에 인용된 참고문헌이 2개 이상인 경우는 아래의 예와 같이 표기한다.
(예 1) 이 실험결과는 김등^{1,2)}의 연구 결과와 일치되는 것으로(2개인 경우)
(예 2) 이 실험결과는 김등¹⁻³⁾의 연구 결과와 일치되는 것으로(3개 이상인 경우)
(예 3) 이 실험결과는 김등^{1-3, 6-8)}의 연구 결과와 일치되는 것으로(여러개가 복합적으로 나열된 경우)
 3. 인용된 문헌들은 본문에 인용된 순서대로 일련번호를 붙여서 참고 문헌에 표시한다.
 4. 참고문헌이 학술잡지인 경우 저자명, 출판년도, 논문명, 학술지명, 권, 호, 페이지 범위의 순으로 한다.
 5. 참고문헌이 단행본인 경우 저자명, 출판년도, 서명, 출판판수, 권(2권 이상일 경우) 페이지 범위, 편집자명, 출판사명, 출판국명, 페이지 범위의 순으로 한다.
- ※ 참고문헌의 표기 때는 공동저자의 경우 5인이하는 “김창규 등 2인”과 같이 쓰지 않고 모두 표기하며 6인 이상시 “김창규 등 6인”과 같이 표기한다.

부서별 전화번호

부	서	전	화	번	호	부	서	전	화	번	호					
원	장	031)	250	-2501		토	양	분	석	팀	250-2585					
총	무	과	장	250	-2505	환	경	연	구	기	획	팀	250-2580			
총	무	팀	장	250	-2507	수	질	연	구	부	장	250-2680				
보	건	연	구	부	장	250	-2520	환	경	생	태	팀	250-2552			
미	생	물	팀	250	-2530	수	질	보	전	팀	250-2565					
약	품	화	학	팀	250-2535	수	질	화	학	팀	250-2595					
식	품	분	석	팀	250-2540	먹	는	물	검	사	팀	250-2570				
보	건	연	구	기	획	팀	250	-2524	총	량	조	사	팀	250-2690		
수	원	농	산	물	검	사	소	236	-9413	북	부	지	원	장	852-7800	
구	리	농	산	물	검	사	소	569	-0211	서	무	팀	장	852-7801		
안	양	농	산	물	검	사	소	8008	-5011	미	생	물	검	사	팀	852-7813
안	산	농	산	물	검	사	소	438	-5868	식	품	분	석	팀	852-7815	
대	기	연	구	부	장	250	-2550	대	기	화	학	팀	852-7817			
대	기	조	사	팀	250	-2556	수	질	화	학	팀	852-7819				
대	기	화	학	팀	250	-2560	먹	는	물	검	사	팀	852-7821			
생	활	환	경	팀	250	-2590										

■ 본 원

주 소 : 경기도 수원시 장안구 파장동 324-1번지

대표전화 : (031)250-2600

F A X : (031)250-2610

■ 북부지원

주 소 : 경기도 의정부시 신곡동 800번지

대표전화 : (031)852-7811

F A X : (031)852-7823

● 연구원 홈페이지 주소 : <http://gihe.gg.go.kr>