

정수처리과정 중 자연유기물질의 분자량 분포 및 형광특성 변화 모니터링

박민혜 · 허진[†]

세종대학교 지구환경과학과

Monitoring of Changes in Molecular Weight Distribution and Fluorescence Properties of Dissolved Matter (DOM) in Water Treatment Processes

Min-Hye Park · Jin Hur[†]

Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University
(Received 4 October 2007, Accepted 17 October 2007)

Abstract

Monitoring of NOM characteristics is important for improving removal efficiency of natural organic matter (NOM) in water treatment processes. In this study, several NOM characteristics, which include specific UV absorbance (SUVA), total carbonate content, molecular weight distribution, and fluorescence properties, were measured using samples collected from a pilot-scale water treatment plant consisting of coagulation/flocculation (C/F), filtration, ozonation and granular activated carbon (GAC) processes. The highest removal of NOM was observed in C/F and filtration processes as demonstrated by the reduction of dissolved organic carbon (DOC) by 25% and 21%, respectively. Despite nearly no change in DOC, however, the lowest SUVA value and the highest total carbohydrate content were observed in the sample from ozonation process. This indicates that non-degradable aromatic compounds become depleted and biodegradable organic compounds are enriched during the process. Comparison of synchronous fluorescence spectra of the samples showed that ozonation process increased protein-like fluorescence while it decreased fulvic-like and terrestrial humic-like fluorescence. Consistently, a slight peak of protein-like fluorescence was observed in the sample from ozonation process. The greatest change in molecular weight distributions of the samples was observed in C/F process. Comparison of size exclusion chromatogram of the samples revealed that NOM fractions with the molecular weight greater than 2000 Da were reduced by over 90% after C/F process. SUVA values and total carbohydrate content of the samples were well correlated with a ratio of protein-like fluorescence and terrestrial humic-like fluorescence intensities with the correlation coefficients of 0.99 and 0.91, respectively. This suggests that synchronous fluorescence properties of NOM could be used as useful tools for monitoring changes of some NOM characteristics during water treatment processes.

keywords : Dissolved organic matter, Fluorescence properties, Molecular weight distribution, Monitoring, Water treatment

1. 서론

일반적으로 자연유기물질(natural organic matters: NOM)은 휴믹산, 펠빅산과 같은 소수성 물질과 탄수화물, 단백질 등의 생물학적 기원의 친수성 물질로 구성되어 있다. 많은 생성 기원 및 그 경로로 인해 자연유기물질은 단일 구조가 아닌 다양한 분자량과 작용기를 가진 여러 유기화합물의 복합체의 형태를 가지게 된다. 이러한 자연유기물질의 비균질성 때문에 자연계 혹은 공학적 시스템 내에서 시공간적으로 그 화학적 구조가 많은 차이를 보이게 된다(Hur et al., 2003).

정수처리 공정에서 자연유기물질은 여러 가지 2차 오염을 유발한다. 소수성인 난분해성 유기물은 최종 처리 단계

에서 소독부산물을 생성하며 친수성인 생분해성 유기물은 관망에서 미생물 막을 형성하는 등의 2차 오염을 유발하여 장기적인 측면에서 자연유기물질은 정수처리 제거 대상 물질로 알려져 있다(Kwon et al., 2005). 기존 정수처리 공정에서 자연유기물질 제거효율은 높지 않기 때문에 오존 처리, 입상활성탄(gradual activated carbon: GAC), 생물활성탄(biological activated carbon: BAC)과 같은 고도정수처리기술을 도입하고 있다. 예를 들어 오존처리는 난분해성 물질을 생분해 가능한 물질로 변화시키며 냄새나 미량의 유기물질을 제거하며 응집 처리시 flocc 형성을 도와주는 역할을 하고 GAC는 활성탄의 흡착능을 이용하여 유기물질을 제거하게 된다(손 등, 2007; Camel et al., 1998).

잘 알려진 유기물질 특성 분석법으로는 용존 자연유기물질 내 방향족 탄소성분을 나타내는 고유흡광도(Specific UV absorbance: SUVA), 분자량을 측정하는 size exclusion chromatography(SEC)와 유기물 내 단백질 계, 펠빅산 계, 휴믹

[†] To whom correspondence should be addressed.
jinhur@sejong.ac.kr

산 계 형광특성을 구분하는 형광 측정법 등이 있다(Chin et al., 1994; Leenheer et al., 2004). 그 중에서 형광 측정법은 자연유기물질 내 생분해성 유기물질을 일부 정량화할 수 있고 감도가 뛰어나며 형광특성을 가진 유기물질에 대한 선택성이 탁월한 것으로 알려져 있다(Baker et al., 2004; Leenheer et al., 2004). 또한 적은 양의 시료만으로 자연유기물질을 신속하게 분석할 수 있으며 그 측정법이 간편해서 정수처리 공정에서 실시간 모니터링으로 활용할 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

비록 유기물질에 대한 정수처리의 최종목표는 유기물 농도 저감에 있지만 각 공정별로 제거되는 유기물 성분은 다를 수 있다. 예를 들어 활성탄 처리에서 저분자의 유기물이, 응집처리의 경우 고분자의 난분해성 유기물이 선택적으로 제거된다(Dennett et al., 1996; Killduff et al., 1996). 따라서 정수처리 공정별 유기물 제거효율을 보다 효과적으로 평가하기 위해서는 정수처리 공정에 따른 유기물질의 성분 및 분자량 분포 변화를 체계적으로 모니터링할 필요가 있다.

본 연구에서는 상기 기술한 다양한 분석방법을 통해 정수장으로 유입되는 원수를 포함해 응집 침전, 여과, 오존, GAC처리의 고도정수처리 공정을 거치면서 변화하는 용존 자연유기물질의 특성을 조사하고자 한다. 또한 형광 분석법을 정수처리공정별 시료에 적용함으로써 향후 실시간으로 공정별 효율을 평가하는데 필요한 기초자료를 제시하고자 한다. 비록 현재까지 정수처리 공정 내 NOM 분석을 주제로 많은 연구가 소개되었지만 본 연구는 실시간 모니터링이 가능한 형광분석을 포함한 다양한 분석방법을 통해 NOM 성분 변화를 논의했다는 점에서 기존 연구와 차별성을 두었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 pilot-plant는 50 m³/day의 처리능력을 가진 응집 침전-여과-오존-GAC 공정으로 구성되어 있으며 전 염소처리를 배제하고 있다. 실험을 위한 시료는 유입 원수, 응집·침전수, 여과수, 오존 처리수, GAC 처리수를 포함하여 총 5개 시료를 대상으로 하였다. 공정에서 사용된 오존 농도는 1 mg/L였다. 용존 자연유기물질 농도 측정에는 각 시료에 대해 0.2 µm 멤브레인 필터(cellulose acetate)를 사용해 여과한 후 총 유기탄소 분석기(TOC analyzer, Shimadzu V-series)를 사용하였다. 시료 분석의 효율을 높이기 위해 저농도의 유기탄소의 농도가 4 mg C/L 이상이 되도록 250 mL 용량의 한외여과장치(ultrafiltration cell, Amicon model 8010)장치와 분획분자량(molecular weight cutoff: MWCO) 1K Da를 가진 membrane disk를 사용하여 농축시켰다. 유속은 1.5 mL/min로 일정하게 유지되도록 하였으며 mass recovery는 112.1~123.5% 범위를 보였다. 농축시킨 시료는 생분해 유기물의 부패나 성분 변화를 최소화하기 위해 분석 전 4°C 냉장 보관하였다.

2.2. UV 흡광도, 형광 및 탄수화물 분석방법

SUVA값과 형광 측정을 위해 각각 UV spectrometer (Evoluotion 60, Thermo Scientific)와 형광분광계(Luminescence spectrometer, Perkin-Elmer LS-50B)를 사용하였다. 수중 양이온의 자연유기물질이 산성작용기와 결합하여 고유형광스펙트럼을 간섭하는 효과를 배제하기 위해 형광 측정 전 모든 시료의 pH를 3.0으로 조절하였다(Westerhoff et al., 2001). 형광 분광계의 여기파장과 방출파장 silt을 각각 10.0으로 고정시키고 여기파장과 방출파장의 차이($\Delta\lambda$)가 30 nm 때의 synchronous 형광 스펙트럼을 200 nm에서 600 nm사이에서 측정하였다. 유기물질의 고유 형광특성을 얻기 위해 3차 증류수 형광측정을 별도로 실시하여 시료에서 나오는 형광세기로부터 이를 차감하였다. 형광측정 시 물 분자 활동에 의해 나타나는 라만 스펙트럼과 이로 인해 생기는 장파장에서의 2차원 랠리 산란(Raleigh scattering)효과로 용존 자연유기물질 분석에 지장이 있을 수 있으므로 290 nm파장 이하의 빛을 차단하는 필터를 사용하였다. 또한 3차원 형광 측정(Excitation-emission matrix: EEM)을 위해 방출파장 스펙트럼의 범위는 280~550 nm로 정하고 여기 파장은 250 nm부터 5 nm간격으로 증가시키면서 51번 자동 측정하였다. 한 시료에 대해 반복 측정된 결과 형광세기 및 흡광도는 1% 미만의 오차를 보여주었다.

총 탄수화물분석에는 포도당(D-glucose) 용액을 표준물질로 사용하였으며 단당류 및 다당류 유기물질을 2,4,6-tripyridyl-s-triazine(TPTZ)로 환원시킨 후 595 nm에서 흡광도를 측정하였다(Hung et al., 2001).

2.3. SEC 분석방법

분자량 크기 분포를 위한 SEC(Young-Lin, UV730D)는 UV detector를 사용하여 파장 254 nm에서 측정하였다. 표준물질로는 sodium polystyrene sulfonates(PSS) 18K, 8K, 4.6K daltons(Polysciences, Inc., PA), salicylic acid(138 daltons 99.99% purity, Aldrich)와 acetone(58 daltons, HPLC grade, Aldrich)을 사용하였다. 시료의 최종 분자량 분포는 표준물질 분자량 로그값과 머무름 시간(Retention time: Rt)과의 일차 선형 관계식($\log MW = -0.2639RT + 6.212$, $R^2 = 0.99$)을 토대로 얻었다. SEC 시스템에 사용된 이동상은 phosphate buffer 용액(0.1 M NaCl + 2 mM NaH₂PO₄·H₂O + 2 mM Na₂HPO₄)이었고 시료는 Protein Pak 125A 컬럼(Waters, 7.8 × 4300 mm)을 통과하면서 분자량별로 분획되었다. 유속은 1 mL/min로 유지되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 정수처리 공정별 고유흡광도 및 총 탄수화물 분포 변화

각 공정별 용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon: DOC) 농도는 유입원수가 응집·침전과 여과 처리 공정을 거치면서 2.56 mg/L에서 1.90 mg/L, 1.51 mg/L로 감소하여 각각 26%, 21%의 제거율을 보였다. 그러나 오존과 GAC 처리

후 DOC농도는 각각 1.60 mg/L, 1.47 mg/L로 여과처리 이후 공정에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 측정시 오차는 ± 0.25~1.96% 범위를 보여주었다. 전반적인 공정별 DOC 농도 감소패턴은 노 등(2002)의 연구 결과와 잘 일치했다.

Fig. 1은 정수처리 공정에 따라 자연유기물질 내 방향족 성분 분포를 나타내는 SUVA값과 생분해성 유기물인 탄수화물 분포변화를 보여준다. SUVA값은 고도처리 공정에서 큰 변화를 보였고 총 탄수화물 분포는 여과 처리 후 증가하기 시작하여 오존처리 공정에서 가장 높은 분포(37.8%)를 보였다. SUVA값은 오존 처리 공정을 거치면서 40%정도의 감소율을 보였으며 GAC 공정을 거친 후에는 그 값이 증가하였다. 오존처리에 의한 SUVA값 감소는 복잡한 방향족 구조 성분들이 깨지면서 고분자의 난분해성 유기물질이 제거되고 생분해성 유기물질이 상대적으로 많아지기 때문으로 사료된다. 오존처리 후 총 탄수화물 분포의 증가는 이러한 SUVA값 변화와 잘 일치한다. GAC 공정에서의 SUVA값 증가를 통해 고분자의 방향족 탄소구조를 가진 물질보다는 저분자의 유기물질이 선택적으로 제거됨을 알 수 있다. 이 결과는 GAC 처리 시 저분자량의 제거효율이 가장 좋다는 Amy 등(1992)의 보고와 잘 일치한다.

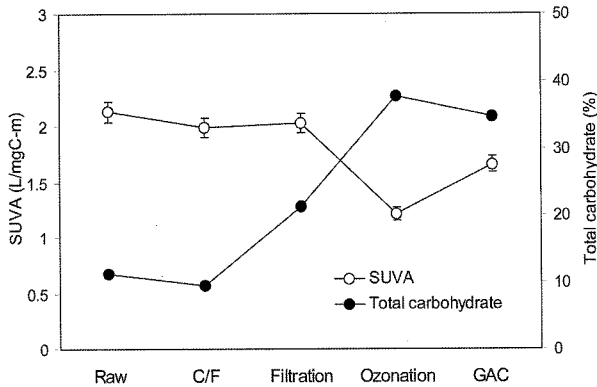


Fig. 1. The variations in SUVA and total carbohydrate distribution of the samples from a series of water treatment process. C/F refers to coagulation/flocculation process.

3.2. 공정별 형광특성 변화

허 등(2006)에 의하면 synchronous 형광 스펙트럼에서 관찰되는 피크에 따라 네 가지 형광특성을 구분할 수 있다. 단백질/아미노산계, 펠릭산계, 휴믹산계, 육질성 휴믹산계. 일반적으로 단백질/아미노산계 형광특성은 파장 300 nm 이하에서 나타나고, 펠릭산 형광특성은 350 nm, 그리고 육질

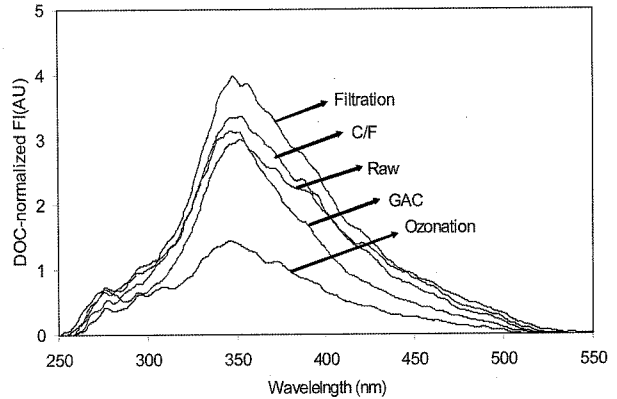


Fig. 2. Synchronous fluorescence spectra (at $\Delta\lambda=30$ nm) of the samples from a series of water treatment processes.

성 휴믹산은 450 nm 근처에서 나타난다. 또한 단백질/아미노산 계 형광특성은 생분해성 유기물 성분과 관련이 있다고 알려져 있다(허 등, 2006; Jaffé et al., 2004). Fig. 2는 여기파장과 방출파장의 차이($\Delta\lambda$)가 30 nm일 때 정수처리 공정에 따른 synchronous 형광 스펙트럼을 보여준다. 모든 시료에 대해 350 nm에서 가장 높은 피크가 나타났으며 300 nm 이하 파장에서는 275 nm 근처에서 공통적인 피크가 관찰되었다.

단백질/아미노산 계 형광특성에서 나타나는 피크(275 nm), 펠릭산 계 형광특성에서의 피크(350 nm), 육질성 휴믹산 계에서의 형광특성에서의 피크(450 nm)값과 다양한 형광특성 비율을 Table 1에 정리하였다. 같은 유기탄소 농도 기준으로 비교했을 때 여과 처리 후 단백질/아미노산 계 형광세기 값이 가장 크게 나타나기 시작했으며 3개의 형광 피크 합에 대한 단백질/아미노산 계 형광세기 비율만을 비교했을 때 오존처리 후 시료에서 가장 높은 비율을 보였다. 반면 오존처리 후에는 펠릭산과 육질성 휴믹산 계 형광세기 값이 가장 낮았다. 펠릭산 및 육질성 휴믹산의 형광특성은 난분해성 고분자 유기물질과 관련이 있다. 예를 들어 Chen 등(2003)은 다양한 분자량과 생성기원을 가진 자연유기물질의 synchronous 형광 스펙트럼을 비교한 결과 유기물의 분자량이 크고 방향족 성분이 많을수록 장파장에서의 형광특성이 더 뚜렷하게 나타난다는 것을 보고한 바 있다. 따라서 이러한 형광특성의 변화는 오존처리 시 난분해성 유기물질이 제거되고 대신 생분해성 저분자 유기물의 분포가 상대적으로 증가할 수 있음을 시사한다. 또한 이 결과는 상기 관찰된 공정별 SUVA값 및 탄수화물의 분포패턴 증가와도 잘 일치한다.

Table 1. Fluorescence properties of water treatment process

	Protein-like (275 nm)	Protein-like (%)	Fulvic-like (350 nm)	Terrestrial/humic-like (450 nm)	Protein-like/ fulvic-like	Protein-like/ terrestrial humic-like
Raw water	0.39	9.1	2.97	0.93	0.13	0.42
C/F	0.44	9.7	3.32	0.74	0.13	0.59
Filtration	0.68	12.5	3.94	0.85	0.17	0.80
Ozonation	0.69	29	1.41	0.27	0.49	2.53
GAC	0.70	10.7	3.09	0.48	0.23	1.47

각 공정별 시료에 대한 형광 EEM을 비교하였다(Fig. 3). 형광 EEM 중 여기파장 275 nm와 방출파장 350 nm에서 나오는 피크는 단백질/아미노산 계 형광특징과, 여기파장 320~340 nm와 방출파장 410~430 nm 범위에서 보이는 형광피크는 펠빅산 계, 여기파장 370~390 nm와 방출파장 460~480 nm에서 보이는 형광피크는 휴믹산 계 형광특징과 관련이 있는 것으로 알려져 있다(Baker, 2001). 본 연구에 사용된 시료는 전체적으로 유사한 EEM 패턴을 보였다. 모든 시료의 여기파장 330~340 nm와 방출파장 430 nm 부근에서 펠빅산 계 형광특징인 피크가 공통적으로 관찰되었다. 또한 여기파장 250 nm와 방출파장 430 nm 부근에서

도 피크가 관찰되었다. 오존 처리 후 시료를 제외하고 모든 시료에서 단백질/아미노산 계 형광특징(여기파장 275 nm, 방출파장 350 nm)이 크게 보이지 않는 것은 펠빅산 및 휴믹산 계 형광특징영역에서의 형광세기가 상대적으로 매우 우세하기 때문으로 사료된다. 다만 오존처리 후 시료에서 보이는 약한 단백질/아미노산 계 형광 피크는 이러한 형광 유기물질이 펠빅산, 휴믹산 등의 유기물질에 비해 상대적으로 그 양이 증가했음을 말해준다. 이러한 관찰은 오존처리 시 생분해성 유기물질보다 휴믹산 및 펠빅산 계통의 유기물질이 우선적으로 제거될 수 있음을 보여준 앞 결과와 잘 일치한다.

3.3. 공정별 유기물질의 분자량 분포 변화

SEC를 이용하여 정수처리 공정 별 분자량 크기 분포를 비교하였다(Fig. 4). 공정별 평균 분자량은 원수에서 979 Da으로 가장 높았고 응집 침전 처리 후 분자량이 840 Da으로 감소하였으며 이후 공정에서는 852~878 Da 사이의 분자량 범위에서 큰 변화를 보이지 않았다. 원수의 저분자량 유기물질이 많지 않은 이유는 시료의 농도를 높이기 위한 한외여과 장치 사용으로 인해 상당수의 저분자 유기물질이 손실되었기 때문이다. 그러나 그러한 농축 전처리 과정에도 불구하고 원수 내 유기물질의 분자량은 100 Da 이하의 저분자량에서 3400 Da까지 넓은 분포를 보였다(Fig. 4).

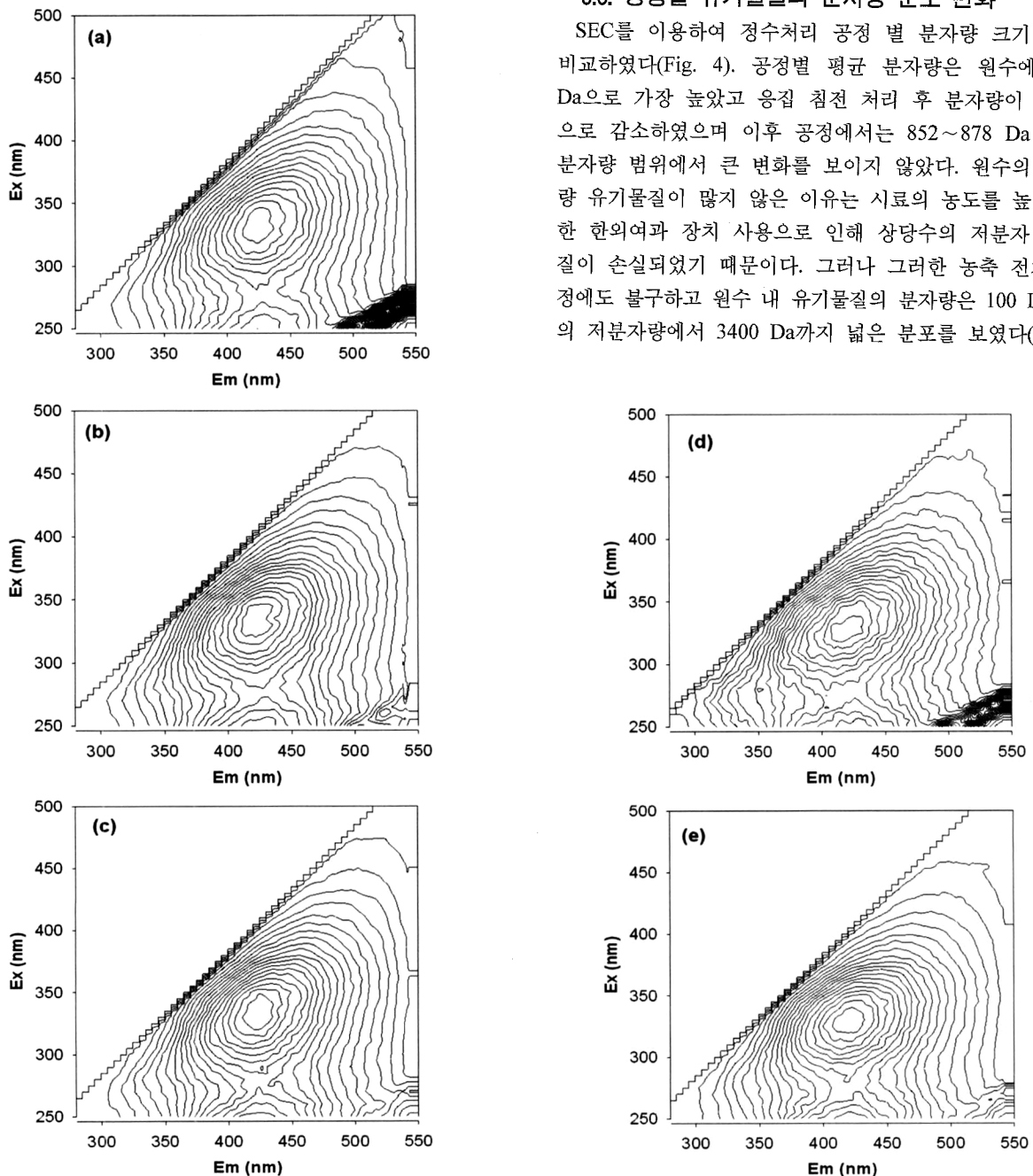


Fig. 3. Fluorescence EEM of the samples from a series of water treatment processes. (a) Raw water (b) C/F (c) Filtration (d) Ozonation (e) GAC.

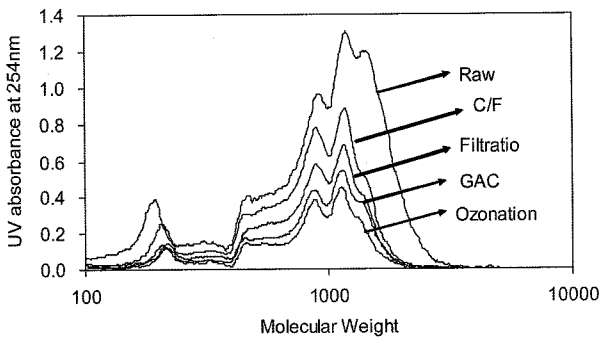


Fig. 4. Molecular weight distributions of the samples from a series of water treatment processes.

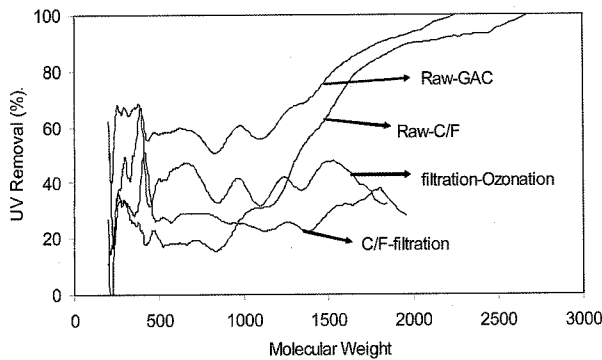


Fig. 5. UV removal efficiency of the samples from a series of water treatment processes as a fraction of molecular weight.

GAC 처리 이후 오존처리 시보다 전 분자량 범위에서 오히려 SEC signal이 약간 증가하였는데 이것은 GAC 처리과정후 UV를 흡수하는 방향족 및 다중결합구조를 가진 유기 성분이 상대적으로 많아졌음을 시사한다. GAC 처리는 중간크기 또는 저분자량 제거에 효과적이라고 보고되고 있다 (Amy et al., 1992). Kilduff 등(1996)은 휴믹산이 GAC 흡착 후 저분자의 유기성분만이 제거된다는 것을 GAC 흡착 전 후와 비교한 SEC결과를 통해 보여준 바 있다. 그러나 본 연구의 GAC 공정에서는 저분자량의 유기물질 제거효과가 크게 관찰되지 않았다. 이것은 전처리 농축과정 및 상수 전 공정을 통해 이미 많은 저분자량의 유기물질이 제거되었기 때문으로 보인다. 또한 Vuorio 등(1998)은 GAC에 의한 공정상의 유기물질 흡착이 지속될 경우 저분자 유기물의 선택적 흡착효율이 감소될 수 있음을 지적한 바 있다. 선행공정과 이후 공정에서 얻어낸 SEC 크로마토그램 차이를 이용하여 각 공정에 따른 분자량별 제거 효율을 보다

상세히 나타내었다(Fig. 5). 본 연구에서는 UV detector를 통해 유기물을 정량화하는 SEC 시스템을 사용했기 때문에 분자량 별 제거 효율을 유기탄소 농도 대신 UV 흡광도를 그 제거율로 표시하였다. 그 결과 응집·침전 후 원수 내에 존재하는 2000 Da 분자량 이상의 고분자 유기물은 90% 이상이 감소한 반면 500~1000 Da의 중간 크기의 분자량을 가지는 유기성분의 경우 16~27% 범위로 감소함이 관찰되었다. 200 Da 이하의 저분자량 유기물 감소도 관찰할 수 있었다. 이에 반해 여과과정 및 오존처리에서는 분자량에 상관없이 전 분자량에 걸쳐 일정하게 제거됨을 관찰할 수 있었다. 결과 해석 시 유의해야 할 점은 본 연구에 사용된 SEC 측정방법이 UV가 방향족 및 이중탄소 결합구조 성분만을 정량화하기 때문에 실제적인 유기탄소의 제거를 나타내주지 못한다는 것이다. 따라서 향후 연구에서는 분자량별 유기탄소 측정을 통해 이러한 단점을 보완할 필요가 있다.

3.4. 유기물질 성분과 형광특징과의 상관관계

신속하고 편리한 형광측정은 하천, 호수 수질관리 및 유기물 미생물 분해과정 모니터링에 효과적으로 활용할 수 있음을 많은 선행연구를 통해 보여주었다(Hur et al., 2007; Saadi et al., 2006). 정수처리 공정 중 유기물질의 다양한 성분변화를 형광특성을 통해 평가할 수 있다면 보다 효율적인 정수처리 공정 실시간 모니터링이 가능할 것이다. 본 실험에서는 정수처리 과정 중 유기물질 성분 평가가 가능한 지에 대한 타당성 조사를 위해 각 공정별 시료 내 유기물질의 성분변화와 형광특징과의 상관관계를 조사하였다. Table 2에서는 방향족 유기성분을 대표하는 SUVA 값, 생분해성 유기성분 중 가장 큰 비중을 차지하는 탄수화물 분포와 synchronous 형광 스펙트럼에서 얻어지는 다양한 형광특징과의 상관관계를 구하였다. 선택된 형광특징에는 단백질/아미노산 계, 펩티산 계, 육질성 휴믹산 계 형광세기 와 세 단백질/아미노산 계 형광세기의 상대적 비율 그리고 육질성 휴믹산에 대한 단백질/아미노산 계 형광세기 상대값을 포함하였다. 상관계수(r)는 0.58~0.99의 범위를 보이며 대체로 좋은 상관관계를 보였다. 그 중 SUVA 값과 육질성 휴믹산계에 대한 단백질/아미노산 계 형광세기 상대값이 가장 높은 상관관계(r=0.99)를 보였으며 탄수화물과의 비교에서도 같은 형광지표에서 높은 상관관계(r=0.91)를 보였다. Fig. 6은 가장 높은 형광 특징을 보인 육질성 휴믹산에 대한 단백질/아미노산 계 형광세기 상대값과 SUVA 값, 탄수화물 분포와의 관계를 보여준다. 비록 한정된 시료를

Table 2. Comparison of correlation coefficients between fluorescence properties and SUVA, total carbohydrate of water treatment process

	Protein-like (275 nm)	Fulvic-like (350 nm)	Terrestrial humic-like (450 nm)	Protein-like (%)	Protein-like/ terrestrial humic-like
SUVA (L/mgC-m)	0.65 (0.237) ^a	0.85 (0.070)	0.98 (0.003)	0.89 (0.045)	0.99 (0.001)
Total carbohydrate (%)	0.88 (0.048)	0.58 (0.310)	0.88 (0.052)	0.69 (0.197)	0.91 (0.032)

^ap-value

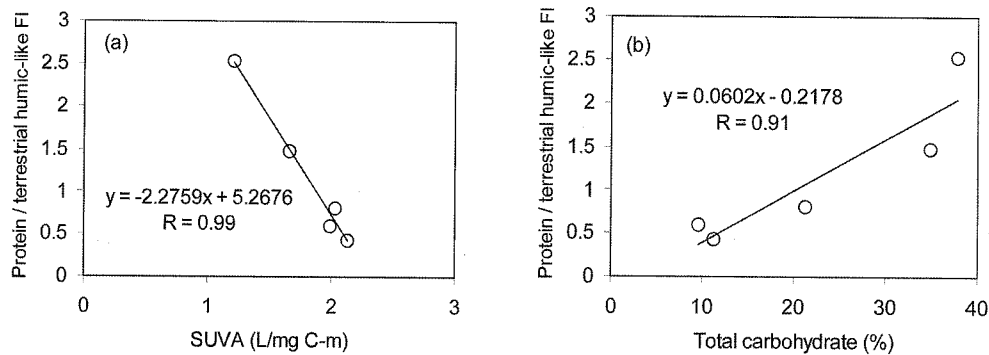


Fig. 6. Plot of some selected fluorescence properties against SUVA (a) and total carbohydrate content (b) of the samples from a series of water treatment processes.

통해 얻어진 결과이지만 synchronous 형광 스펙트럼 측정을 통해 SUVA 값과 탄수화물 분포를 예측할 수 있다는 가능성을 보여주었다.

4. 결론

고도정수 처리 시 정수장 유입수를 포함한 응집·침전, 여과, 오존, GAC 처리 공정에 따른 자연유기물 특성 변화에 대한 분석을 실시하였다. 용존 유기탄소 기준으로 응집·침전 공정이 가장 높은 제거 효율을 보였다. 그러나 비슷한 유기탄소 농도에도 불구하고 오존처리 후에 난분해성 방향족 성분을 나타내는 SUVA 값은 가장 크게 감소한 반면 탄수화물은 가장 큰 분포를 보였다. Synchronous 형광스펙트럼 분석 결과 오존 처리 시 펠빅산이나 육질성 휴믹산계 형광특징에 비해 단백질/아미노산계 형광세기가 상대적으로 많은 비율을 차지하였다. 각 공정별 시료에 대한 형광 EEM을 비교했을 때 전체적으로 유사한 패턴을 보였으며 오존 처리 후 시료에서 약한 단백질/아미노산계 형광 피크가 관찰되었다. 정수처리 공정에 따른 분자량 분포는 응집 침전 공정을 거치면서 가장 큰 변화를 보여 주었다. 응집 침전 공정에서는 2000 Da 이상의 고분자량 성분이 90% 이상 감소하여 고분자 유기물이 선택적으로 제거됨을 보여 주었다. 그러나 이후 여과, 오존, GAC 공정에서 분자량 분포는 분자량과 상관없이 일정하게 감소되었다. 각 공정별 시료 내 SUVA 값 및 탄수화물 분포는 육질성 휴믹산에 대한 단백질/아미노산계 형광세기 비율과 각각 0.99, 0.91의 높은 상관계수를 보였다. 한정된 시료 수에도 불구하고 본 연구에서는 향후 정수처리공정에서 형광측정을 이용한 유기물 분자량 및 성분 변화 모니터링에 대한 가능성을 보여 주었다.

사 사

이 연구는 2006년 한국학술진흥재단(KRF-2006-331-D00288) 및 2007년 서울시 교육청 과학 R&E 사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

- 노계순, 손희중, 박은주, 황영도, 신판세, 강임석, 주기재, 고도정수처리 공정에서의 천연유기물질 특성변화 및 소독 부산물 전구물질의 제거특성 평가, *대한환경공학회지*, **24**(12), pp. 2075-2087 (2002).
- 손희중, 최근주, 김상구, 활성탄 공정과 생물여과 공정에서의 천연유기물질 제거특성, *대한환경공학회지*, **29**(2), pp. 205-213 (2007).
- 허진, 신재기, 박성원, 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 천연유기물질 형광특성 분석, *대한환경공학회지*, **28**(9), pp. 940-948 (2006).
- Amy, G. L., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D. and Tan, L., Molecular size distributions of dissolved organic matter, *Journal of American Water Works Association*, **84**(6), pp. 67-75 (1992).
- Baker, A., Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 948-953 (2001).
- Baker, A. and Inverarity, R., Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality, *Hydrological Processes*, **18**, pp. 927-945 (2004).
- Camel, V. and Bermond, A., The use of ozon and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Wat. Res.*, **32**(11), pp. 3208-3222 (1998).
- Chen, J., LeBoeuf, E. J., Sheng, D. and Gu, B., Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions, *Chemosphere*, **50**, pp. 39-647 (2003).
- Chin, Y. P., Aiken, G. and O'Loughlin, E., Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Tech.*, **28**, pp. 853-1858 (1994).
- Dennett, K. E., Amirtharajah, A., Moran, T. F. and Gould, J. P., Coagulation: Its effect on organic matter, *Journal of American Water Works Association*, **88**(4), pp. 29-142 (1996).
- Hung, C. C., Tang, D., Warnken, K. W. and Santschi, P. H., Distributions of carbonates, including uronic acids, in estuarine waters of Galveston Bay, *Marine Chemistry*, **73**, pp. 305-318 (2001).
- Hur, J. and Schlautman, M. A., Using selected operational descriptors to examine the heterogeneity within abulk humic substance, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 880-887 (2003).
- Hur, J., Jung, N. C. and Shin, J. K., Spectroscopic distribution

- of dissolved organic matter in a dam reservoir impacted by turbid storm runoff, *Environ. Monit. Assess.*, **133**, pp. 53-67 (2007).
- Jaffé, R., Boyer, J. N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N. M. and Mock, S., Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis, *Mar. Chem.*, **84**, pp. 95-210 (2004).
- Kilduff, J. E., Karanfil, T., Chin, Y. P. and Weber, W. J. Jr., Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: A size-exclusion chromatography study, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 1336-1343 (1996).
- Kwon, B., Lee, S., Cho, J., Ahn, H., Lee, D. and Shin, H., Biodegradability, DBP formation, and membrane fouling potential of natural organic matter: characterization and control ability, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, pp. 732-739 (2005).
- Leenheer, J. A. and Croue, J. P., Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **37**(1), pp. 18A-26A (2004).
- Saadi, I. B., Armon, R. and Laor, Y., Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements, *Chemosphere*, **63**, pp. 530-539 (2006).
- Vuorio, E., Vahala, R., Rintala, J. and Laukkanen, R., The evaluation of drinking water treatment performed with HPSEC, *Environment International*, **24**(5,6), pp. 17-623 (1998).
- Westerhoff, P., Chen, W., and Esparza, M., Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater, *J. Environ. Qual.*, **30**, pp. 2037-2046 (2001).