

광분해에 의한 용존 유기물질의 분자량 변화가 소독부산물 생성능에 미치는 영향 Changes in Molecular Weight of Dissolved Organic Matter by Photodegradation and their Subsequent Effects on Disinfection By-Product Formation Potential

임정희 · 허진[†]

Jung-Hee Lim · Jin Hur[†]

세종대학교 환경에너지융합학과

Department of Environment & Energy, Sejong University

(2013년 5월 10일 접수, 2013년 10월 24일 채택)

Abstract : UV-induced transformations in the characteristics of dissolved organic matter (DOM) and the subsequent effects on the disinfection by-product formation potential (DBPFP) were investigated using the mixtures of the two humic substances with different sources, and two different size fractions of Suwannee River fulvic acid (SRFA). 7 day-photodegradation resulted in the decrease of specific ultraviolet absorbance (SUVA) of the mixtures as well as the specific DBPFP. After the irradiation, however, higher specific DBPFP values were consistently observed at the same range of the SUVA values. This suggests that non UV-absorbing components, generated by the UV-irradiation, may contribute to the formation of DBPs. Two different molecular size fractions of SRFA showed dissimilar responses to photodegradation. The behavior was also influenced by the types of the DBPs generated. Higher levels of trihalomethenes (THMs) were formed per organic carbon for the high molecular fraction compared to the low molecular fraction, whereas no differences were found in the formation of haloacetic acids (HAAs) between the two different size fractions. The formation of the two types of DBPs also differed by the irradiation times. Specific formation potential of THMs consistently increased upon the irradiation, whereas HAAs showed the initial increase followed by the decrease in their specific formation potential.

Key Words : Dissolved organic matter (DOM), Disinfection by-product formation potential (DBPFP), Photodegradation, Molecular weight, Specific UV absorbance (SUVA)

요약 : 본 연구에서는 두 가지 기원의 표준 휴믹물질 혼합 시료와 Suwannee River fulvic acid (SRFA)을 사용하여 광분해로 인한 용존 유기물질의 스펙트럼 특성 변화와 이에 따른 소독 부산물 생성능의 변화를 조사하였다. 혼합시료의 염소소독부산물 발생잠재력(DBPFP)은 specific UV absorbance (SUVA) 값에 비례하여 증가하였다. 7일간 광분해 후 혼합시료의 SUVA 값은 모두 감소하였다. 그러나 동일 시료에서 DBPFP 값은 SUVA 감소폭보다 적었다. 비록 두 변수 사이에 직선성은 유지되었으나 같은 SUVA 범위 내에서의 DBPFP 값은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는 광분해로 인해 염소소독부산물 전구체 역할을 하는 비방향족 물질이 생성될 수 있음을 시사하였다. SRFA 시료에 대해 4일과 13일 광분해하여 각각 저분자와 고분자 부분에서의 DBPFP 값을 비교한 결과 광분해 후 유기탄소 당 염소소독부산물 발생량 변화양상은 염소소독부산물 종류에 따라 다르게 나타났다. 유기탄소 당 trihalomethenes (THMs) 발생은 광분해 후 고분자 부분에서 더 높았으나 haloacetic acids (HAAs)의 경우 고분자와 저분자 부분 사이의 유의한 차이가 관찰되지 않았다. 광분해 시간에 따른 유기탄소 당 DBPFP 값 변화 패턴도 용존 유기물 분자량에 따라 다르게 나타났다. THMs의 경우 고분자 부분에서는 광분해 시간에 따라 증가하는 경향을 보였으나 저분자에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 반면 HAAs은 고분자에서 지속적인 감소 경향을, 저분자 부분에서는 증가 후 다시 감소하는 경향을 보였다. 본 연구결과 수중 유기물질은 전반적으로 광분해에 따라 소독부산물 생성능이 초기에 오히려 증가할 수 있으며 광분해 시간이 충분히 지속된 후에야 감소함을 보여주었다.

주제어 : 용존유기물질, 소독부산물생성능, 광분해, 분자량, 고유흡광도

1. 서론

상수원에 존재하는 용존 유기물질(Dissolved organic matter : DOM)은 크게 소수성과 친수성 부분으로 구분되며 100-300 K Da 분자량 범위를 가진 비균질적 유기물 집합체로 볼 수 있다.¹⁾ 대표적인 소수성 물질인 휴믹물질은 DOM 내에서 약 40~60%를 차지하는 것으로 알려져 있다. 휴믹물질은 pH에 따른 용해도 차이에 의해 휴믹산(humic acid), 펠릭산(fulvic acid), 휴민(humin)으로 분류된다. 일반적으로 펠릭산이 수계 내 휴믹물질 중 대부분을 차지한다.²⁾

DOM은 정수처리 공정 중 유기물과 관련한 수질을 결정

한다. DOM 내 작은 유기분자들은 응집, 침전, 흡착, 멤브레인 필터를 비롯한 다양한 정수공정 과정 중에도 완전히 제거되지 않고 잔존하는 것으로 알려져 있다.³⁾ 상수원 관리와 수처리 측면에서 중요한 DOM 특성은 DOM이 염소와 반응하여 다양한 소독부산물(DBP)을 생성한다는 것이다. 현재까지 500가지가 넘는 소독부산물이 밝혀졌으며 그 중에서 THMs와 HAAs은 발암성 및 돌연변이 유발성 물질로 알려져 있다.⁴⁾ 소독부산물 생성에 영향을 미치는 환경인자로는 pH, 수온, 브롬이온 농도, 염소소독 조건(즉, 온도, 소독제의 양, 반응시간), 유기탄소 당 브롬농도 비율 등이 있다.

염소소독 조건이 일정할 경우에는 DOM 농도와 그 특성이

[†] Corresponding author E-mail: jinhur@sejong.edu Tel: 02-3408-3826 Fax: 02-3408-4320

DBP 생성에 가장 큰 영향을 미친다.⁵⁾ 특히, DOM 내 방향족 탄소구조는 THMs 형성에 밀접한 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 그러나 모든 방향족 탄소구조가 소독물질과 반응하는 것은 아니며 다양한 작용기 종류와 그 위치에 따라 소독부산물 생성이 달라질 수 있다는 보고가 있었다.⁷⁾ 소독부산물 생성능과 DOM 농도 및 특성과의 연관성을 토대로 한 소독부산물 연구가 현재까지 많이 있었으며, DBP 발생 예측 인자 중에서는 ultraviolet (UV) 흡광도, specific UV absorbance (SUVA₂₅₄ 혹은 UV₂₅₄/DOC), dissolved organic carbon (DOC) 농도 등이 제시되었다.⁸⁻¹⁰⁾ Kitis 등¹¹⁾은 DOM의 소독부산물 생성능과 SUVA₂₅₄ 값 사이에 높은 상관성이 있다고 보고한 바 있으나, Ates 등¹¹⁾은 낮은 SUVA₂₅₄ 값(<3 L/mg·C-m)에서는 그 상관성에 유의성이 없음을 보여 주었다. 이러한 상반된 연구결과는 높은 SUVA₂₅₄ 값(>4 L/mg·C-m)을 가지는 DOM에 비해 저분자성 DOM의 DBP 생성능 예측이 어려움을 암시한다.

광분해는 생물권의 광범위하고 규칙적인 현상이며 DOM은 이러한 광분해 과정에 따라 그 농도와 특성이 변화할 수 있다.¹²⁾ 이전 연구에 따르면 DOM이 초기 생성 기원에서 수계 및 하천으로 유입되면 광분해에 의해 고분자 DOM 구조가 저분자화합물과 아미노산으로 분해되는 등 그 화학적 구조 및 성분이 크게 변화하게 된다.¹³⁾ 예를 들어, Chow 등¹⁴⁾은 광분해로 인해 DOM의 농도의 변화는 크지 않았으나, 254 nm에서의 흡착도는 대신 크게 감소하고 친수성 부분이 증가하는 경향을 보고한 바 있다. 해외문헌에 따르면 광분해로 인한 DBP 생성능 변화는 상수원을 이루는 DOM 기원과 관련이 깊은 것으로 보인다. 예를 들어 Chow 등은 최근 문헌에서 산림기원 상수원 DOM의 경우 광분해로 인해 흡착도의 감소가 있지만 THMs 발생량의 변화는 크지 않다고 하였으나 Diaz 등이 실시한 인공습지 유출수 DOM을 사용한 광분해 실험에서는 25% 정도의 THM 생성능 감소를 보고한 바 있다. 이렇게 광분해로 인한 DOM 특성이 크게 변화할 수 있음에도 불구하고 그 광분해에 따른 수계 DOM의 변화가 최종적으로 소독부산물 생성능에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 보다 체계적인 연구가 필요한 상황이다.

특히 우리나라의 경우 하상구배가 급하고 계절과 지역에 따라 강수량의 차이가 큰 특징으로 인해 상수원 확보를 주로 다목적댐 저수지에 의존하고 있다. 이러한 댐 건설은 자연적 물 흐름과 방류 조건을 바꾸거나 늦추고 체류시간이 불규칙적으로 늘어나 저수지 내 존재하는 DOM은 장기간의 광분해 조건에 노출될 수 있다.¹⁷⁾ 이러한 관점에서 광분해에 의해 변화하는 DOM 농도 및 특성 뿐 아니라 이로 인한 염소소독부산물 발생량 변화 조사는 국내 상수원 관리 측면에서 매우 의미 있는 연구주제가 될 수 있다. 특히 광분해에 의해 생성 가능한 저분자 DOM 부분이 전체 DBP 생성에 얼마나 기여할 지에 대한 연구 조사가 필요하다. 따라서 본 연구의 목적은 표준 DOM 물질을 사용하여 (1) 광분해 전후 DOM의 특성 변화 및 DBP 발생량을 비교하고,

(2) 광분해 이후 생성되는 DOM의 저분자 부분이 전체 DBP 생성에 미치는 영향을 조사하는 것이다.

2. 재료 및 방법

2.1. 사용된 DOM 표준물질 및 시료 준비

본 연구에 사용된 시료는 DOM 내 난분해성 유기물을 대표할 수 있는 Pony Lake fulvic acid (PLFA), Suwannee River fulvic acid (SRFA)와 정제된 Aldrich humic Acid (AHA)였다. PLFA와 SRFA는 각각 호수와 하천을 대표하는 휴믹물질이며 현재까지 DOM 연구에 광범위하게 사용된 물질이다.¹⁸⁾ PLFA와 SRFA는 국제휴믹학회(International Humic Substance Society, IHSS)로부터 구입하였다. 분말화된 상기 휴믹물질은 증류수로 희석하여 유기탄소 농도가 약 30 mg C/L 정도 되도록 하고, 광분해 동안의 미생물의 영향을 배제하기 위해 0.2 μm 멤브레인 필터 여과를 실시하였다. AHA의 경우 위와 동일한 과정 후 XAD-레진을 이용한 정제를 실시하였다. 세척이 끝난 레진에 AHA 시료를 1.0~1.5 mL/min의 유속으로 흘려 주었다. 이후 순수한 휴믹성분을 정제하기 위해 레진에 흡착된 소수성 성분을 0.1 N NaOH를 이용해 용출하였다.

광분해 전후 비교 실험을 위한 재료는 두 가지였다. 하나는 PLFA와 AHA를 사용한 5가지 종류의 혼합 휴믹물질 시료(PLFA:ARHA 부피 비율 = 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100)이고 또 하나는 분자 크기별로 분획된 SRFA이었다. 분자량 분획은 막 필터가 장착된 250 mL 용량의 한외여과 장치(Ultrafiltration cell, Amicon model 8010)를 사용하였다. 준비된 시료용액을 한외여과 막이 장착된 한외여과 셀에 넣고 질소가스를 사용하여 1.5 mL/min의 속도로 여과되도록 압력을 조절하였다.¹⁹⁾ 사용한 한외 여과막의 분자량(Molecular Weight Cut Off; MWCO)은 500 Da으로서 원시료가 <500 Da과 >500 Da의 두 가지 분자량 부분으로 분획되도록 하였다.

2.2. DOM 농도 및 SUVA₂₅₄ 측정

준비된 시료는 총 유기탄소 분석기(Shimadzu TOC-CHP)와 UV 흡광광도계(HACH DR5000)를 사용하여 DOC 농도 및 UV₂₅₄를 측정하였다. 측정된 흡광도 값은 DOC 농도로 나눈 후 100을 곱하여 SUVA₂₅₄값을 구하였다.

2.3. 광분해 실험

먼저 광분해 동안 산소 결핍으로 인한 제한가능성을 고려하여 모든 시료에 5분간 산소(99.99% purity)를 주입한 후, 멸균된 석영 셀을 준비하여 각 셀에 약 100 mL 씩 옮겨 담았다. 파장 295-365 nm 범위를 가지는 3개의 UVA340램프(Q-Panel)를 사용하였다. 이 램프는 295 nm와 365 nm 사이 파장대에서 태양광과 거의 유사한 것으로 알려져 있다.²⁰⁾ 램

프로부터 거리는 한반도 중간 위도점(37° 29' N)에서의 10 cm로 유지하여 한반도 중부권 한낮 태양광의 세기인 10 W/m²와 유사하게 설정하였다.²⁰⁾ 석영 셀은 램프와 평형하게 올려놓고 Pony Lake fulvic acid (PLFA), 정제된 Aldrich humic Acid (AHA)은 7일, Suwannee River fulvic acid (SRFA)은 4일과 13일 두가지로 나누어 광분해를 실시하였다. 광분해 후 모든 시료는 미생물의 영향을 배제하기 위해 다시 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 분석하였다.

2.4. 염소 주입 및 DBPs 분석

염소소독 전 모든 시료의 DOC 농도는 1 mg C/L가 되도록 조절하였다. 시료(50 mL)의 pH는 7.8로 일정하게 유지하기 위해 인산염 완충제를 넣어 모든 시료의 pH를 일정하게 조절하였다. 각 시료에는 5 mg/L의 일정한 양의 염소를 넣고, 24시간 동안 25℃의 항온기에서 염소소독을 실시하였다.²¹⁾ 염소소독 후에는 더 이상 반응이 일어나지 않게 10% 황산 나트륨(Na₂SO₃)을 넣고, USEPA Method 551.1 및 Method 552.3에 제시된 방법에 따라 염소소독부산물 생성 실험을 실시하였다. 소독부산물 측정은 Agilent 6890 GC-ECD를 사용하였으며 이 때 유량 1 mL/min 상태를 유지하였다. THMs은 초기온도 35℃에서 4분간 유지하고 7℃/min으로 100℃까지 승온한 후 25℃/min으로 250℃까지 승온하여 3분간 유지하였으며 HAAs의 경우 초기온도 40℃에서 8분간 유지, 5℃/min으로 110℃까지 승온 후, 25℃/min으로 235℃까지 승온하여 3분 유지하는 조건에서 하여 실시하였다. Trihalomethane formation potential (THMFP)는 4가지 THMs (Cl₃CH, Br₃CH, ClBr₂CH, Cl₂BrCH)의 합으로, Haloaceticacid formation potential (HAAFP)은 6가지 HAAs (ClCH₂COOH, BrCH₂COOH, Cl₂CHCOOH, BrClCHCOOH, Cl₃CCOOH, Br₂CHCOOH)의 합으로 정의하였다.²¹⁾ 소독부산물 분석에 신뢰성을 높이기 위해 각 시료 당 3번씩 추출하여 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 광분해 전·후 혼합시료의 SUVA₂₅₄ 변화와 DBPFP과의 관계식 변화

혼합시료에 대해 SUVA₂₅₄값과 DOC 농도로 나누어준 DBPFP(즉, specific DBPFP) 값을 아래와 같이 광분해 전·후로 비교하였다(Table 1). 혼합시료에서 순수한 PLFA와 AHA의 SUVA₂₅₄값은 광분해 전 각각 2.03 L/mgC-m와 5.65 L/mgC-m이었다. 높은 SUVA₂₅₄값을 가진 AHA의 구성 비율이 커질수록 비례하여 혼합시료의 SUVA값은 직선성을 보이며 증가하였다. 광분해 후 순수한 PLFA와 AHA의 SUVA₂₅₄값은 각각 1.16 L/mgC-m와 5.49 L/mgC-m로 나타났으며 광분해 전과 마찬가지로 ARHA의 비율에 따라 비례하여 증가하는 경향을 보였다. 전반적으로 광분해에 따른 DOC 농도의 감소폭보다는 UV₂₅₄ 흡광도의 감소폭이 더 크게 관찰

되었다(Table 1). 이에 따라 광분해 7일 후 초기 SUVA₂₅₄값에 비해 PLFA는 43%, ARHA는 30% 감소하였다. 이 결과는 광분해 후 DOC의 감소량에 비해 UV₂₅₄값이 크게 줄어들었으며 시료 내 휴믹물질이 감소하고 비 UV 흡수물질이 생성되었다는 Chow 등¹⁴⁾과 Hur²³⁾등의 보고내용과 잘 일치한다. 또한 본 연구결과는 동일 DOC 농도에 대해 UV를 흡수하는 탄소구조인 방향족 성분의 광분해 정도가 휴믹물질 종류에 따라 차이가 있음을 의미한다. PLFA의 경우 광분해에 의해 방향족 탄소구조가 크게 감소하는 것으로 보인다. 이에 반해 AHA는 상대적으로 적은 양의 방향족 구조만이 광분해 영향을 받는 것으로 판단된다.

Table 1. DOC, SUVA₂₅₄ and specific DBPFP values of the humic mixtures with various volume mixing ratios (%) before and after UV-irradiation

PLFA : ARHA	DOC (mg C/L)		SUVA ₂₅₄ (L/mg C-m)		THMFP (μg/mgC)		HAAFP (μg/mgC)	
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After
100 : 0	5.0	4.8	2.6	1.2	15	30	14	24
75 : 25	5.0	4.6	3.7	2.5	21	41	23	45
50 : 50	5.0	4.5	4.6	3.5	23	46	30	56
25 : 75	5.0	4.3	5.6	4.5	30	58	37	68
0 : 100	5.0	4.2	6.9	5.5	35	67	41	68

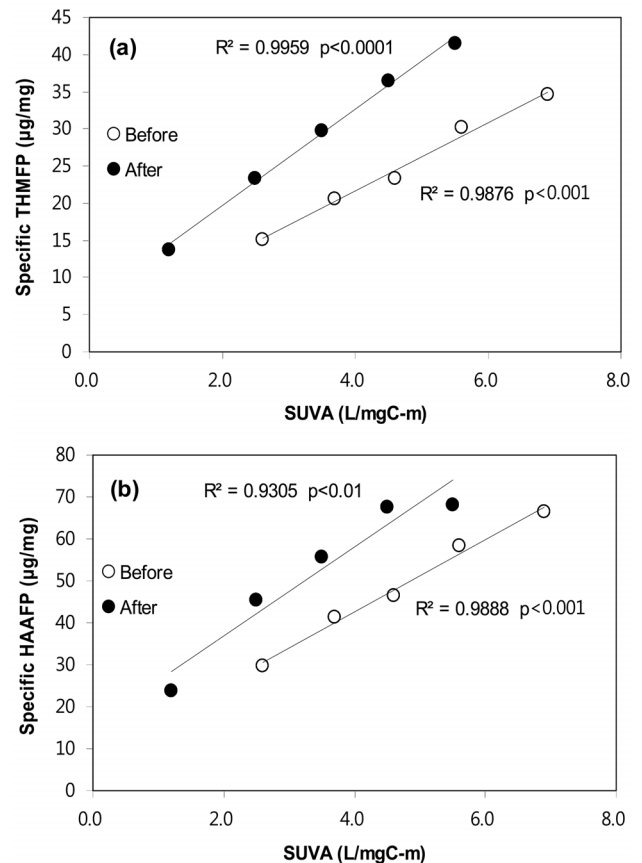


Fig. 1. Relationships between SUVA₂₅₄ and specific DBPFP for the humic mixture samples before and after the exposure to UV-irradiation. (a) THMs (b) HAAs.

Fig. 1은 광분해 전후의 혼합시료 SUVA₂₅₄값과 소독부산물 농도와의 상관관계를 보여 준다. 그림에서와 보는 바와 같이 혼합시료의 유기탄소 당 소독부산물 발생은 광분해 여부와 상관없이 SUVA₂₅₄값이 증가함에 따라 비례하여 커졌다. 예를 들어, 광분해 전 AHA 구성비율이 높아짐에 따라 SUVA₂₅₄값이 2.6, 3.7, 4.6, 5.6, 6.9 L/mgC-m로 증가하고 이에 따라 specific THMFP 값과 specific HAAFP값도 각각 15, 21, 23, 30, 35 µg/mg와 14, 23, 30, 37, 41 µg/mg로 증가하였다(Table 1). 그러나 광분해 후 모든 혼합 시료의 SUVA₂₅₄값이 감소했음에도 불구하고 광분해 전에 비해 유기탄소당 DBP 생성은 오히려 증가하는 경향을 보였다. 예를 들어, 50:50 혼합시료의 경우 광분해 후 SUVA₂₅₄값이 4.6 L/mgC-m에서 3.5 L/mgC-m로 감소하였으나 specific THMFP의 경우 23 µg/mg에서 46 µg/mg으로 증가하였으며 specific HAAFP 역시 30 µg/mg에서 56 µg/mg으로 증가하였다. 이 결과는 광분해로부터 유래한 비방향족 탄소구조가 DBP 전구물질 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다. 혹은 광분해 과정에서 생성되는 중간물질 등이 DBP 생성을 촉진한 것으로도 설명할 수 있다. 이러한 결과는 SUVA₂₅₄값을 토대로 한 기존의 소독부산물 생성능 예측식이 DOM의 광분해로 인해 큰 영향을 받을 수 있음을 시사한다.

3.2. 광분해에 따른 DOM 내 분자량 분포 변화

광분해에 따른 SRFA의 DOC 농도, UV₂₅₄ 및 SUVA₂₅₄값 변화를 Fig. 2에 나타내었다. DOC 농도는 초기 37.9 mgC/L에서 4일과 13일 후 각각 4% (36.4 ± 0.4 mg C/L), 17% (31.3 mg ± 0.08 C/L) 감소하였다. 한편 UV₂₅₄는 초기 1.65 cm⁻¹에서 4일 후 28% (1.18 cm⁻¹), 13일 후 67% (0.541 cm⁻¹)로 줄어 DOC 농도보다 더 큰 감소폭을 보였다. 이러한 결과는 앞서 논의한 바와 같이 유기물질 내에서 방향족 구조가 우선적으로 광분해 되었음을 보여 준다. 상기 추세를 반영하여 SUVA₂₅₄값은 광분해 전 4.3 L/mgC-m에서 4일 후에는

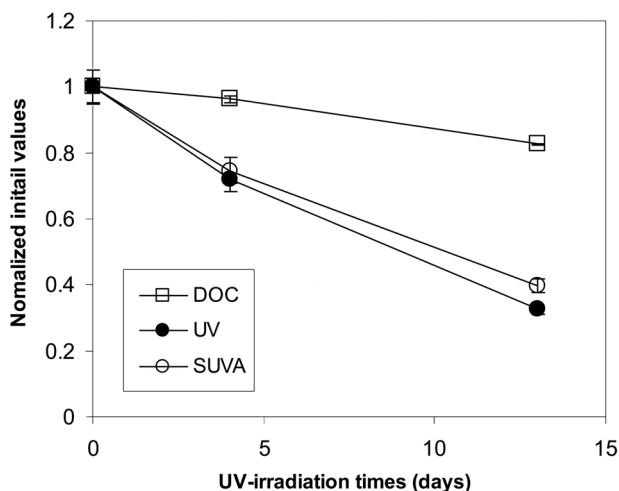


Fig. 2. Changes in DOC concentrations, UV₂₅₄ and SUVA₂₅₄ values of SRFA with UV-irradiation time.

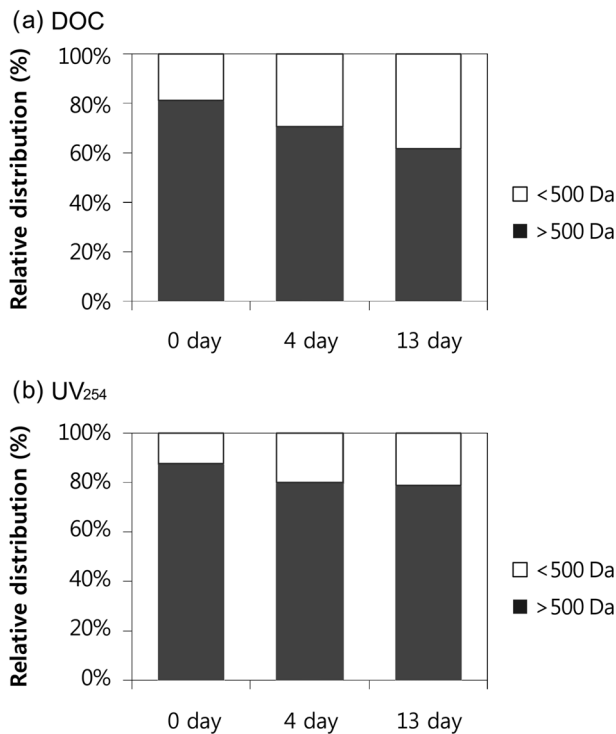


Fig. 3. Variations (%) in molecular weight distribution of SRFA based on (a) DOC concentration, and (b) UV₂₅₄ values with different UV-irradiation times.

25% 감소하고, 13일 후에는 60% (1.7 L/mgC-m) 감소하였다 (Fig. 2).

한편 DOC 농도 기준 SRFA 저분자 부분(500 Da 이하)의 경우 광분해 전 전체 19%를 차지하였으나 광분해 4일 후와 13일 후에 각각 29%와 38%로 그 분포가 증가하였다(Fig. 3). 이것은 광분해에 의해 일부 고분자 물질이 점차 저분자 구조로 바뀌고 있음을 암시한다. 그러나 저분자 분포의 증가 폭이 광분해 시간과 비례하지는 않았다. 특히 UV₂₅₄ 기준 분자량 분포에서 이러한 경향이 더 뚜렷하게 나타났다. 예를 들어 광분해 전 12% 분포를 보였던 저분자 부분은 광분해 4일후 20%로 증가하였지만, 13일 후에는 광분해 전에 비해 오직 21%만 증가하여 광분해 초기에 많았던 방향족 저분자 부분은 13일 후 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 광분해로 인한 방향족 탄소구조의 저분자화가 주로 광분해 초기에 일어날 수 있음을 보여 준다. Lou 등²⁴⁾의 보고에서도 UV 흡광도 감지기를 토대로 한 크기별 배제크로마토그램 비교 결과 광분해 초기에 SRFA의 분자량 분포 변화가 가장 컸으며, 광분해가 진행됨에 따라 그 변화 폭이 크게 감소하는 경향을 보인 바 있다.

3.3. 광분해에 의한 DOM의 분자량 변화가 소독부산물 생성능에 미치는 영향

SRFA 고분자 부분과 저분자 부분에 대해 광분해 시간(0일, 4일, 13일)에 따른 유기탄소 당 THM와 HAA의 생성능의 변화를 아래와 같이 나타내었다(Fig. 4). 광분해 전 고분

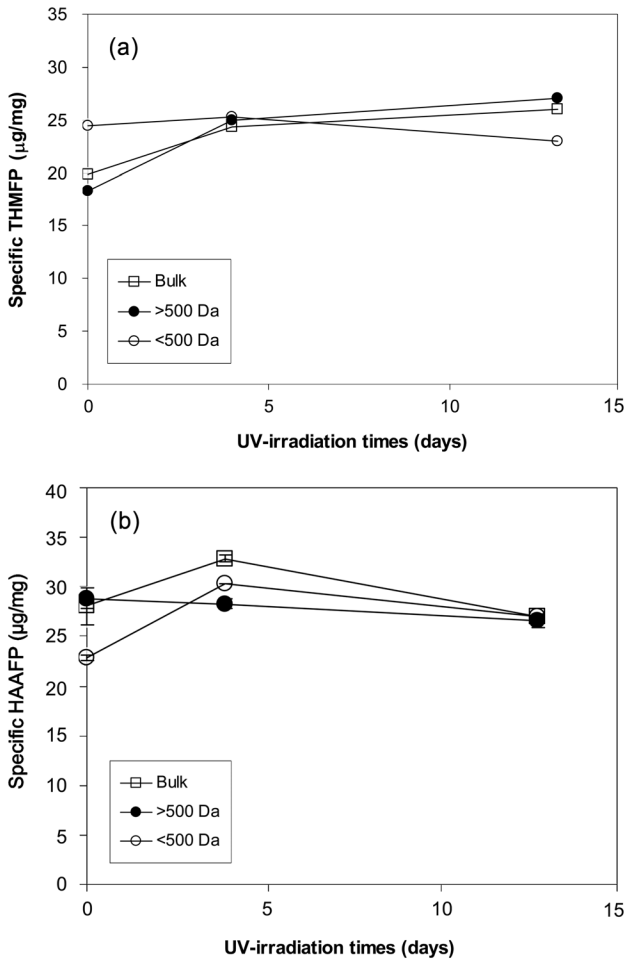


Fig. 4. Changes in (a) THMFP and (b) HAAFP of SRFA with UV-irradiation time.

자와 저분자 부분에서 specific THMFP 값은 각각 $183.1 \pm 1.0 \mu\text{g/mgC}$ 과 $244.6 \pm 2.7 \mu\text{g/mgC}$ 를, 동일 시료에서 specific HAAFP 값은 각각 $28.8 \pm 0.04 \mu\text{g/mgC}$ 와 $22.8 \pm 0.3 \mu\text{g/mgC}$ 로 나타났다. 이것은 같은 DOC 농도에서 THM은 저분자에서, HAA는 고분자에서 더 많이 생성됨을 보여 준다. 본 연구결과는 이전 연구결과와 잘 일치한다. 예를 들어 Chang 등²⁵⁾과 Zhao 등²⁶⁾은 다양한 분자량 DOM 부분의 THM 소독 부산물 생성능 비교한 후 500 Da 이하에서 가장 높게 나타났다라고 보고하였다. 또한 Kitis 등²⁷⁾은 높은 SUVA₂₅₄값을 가지는 소수성 DOM 부분, 즉 고분자 특성을 보이는 DOM 부분이 더 높은 HAA 생성능을 나타냈다고 보고하였다.

광분해 4일 후 specific THMFP은 고분자와 저분자 부분에서 각각 $25.0 \pm 0.1 \mu\text{g/mgC}$ 와 $25.3 \pm 0.2 \mu\text{g/mgC}$ 로 나타나 초기 광분해 전에 비해 각각 36%와 4% 증가하였다. 다시 말해 고분자 부분에서는 증가폭이 큰 반면 저분자 부분에서는 큰 변화를 보이지 않았다(Fig. 4). 그러나 HAA의 경우 분자량 부분에 따른 상대적 변화가 오히려 반대로 나타났다. 즉, 저분자 부분에서는 광분해 전에 비해 증가(33%)하였으나 고분자 부분에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

한편 광분해 13일 후 specific THMFP은 고분자 부분에서

광분해 4일에 비해 증가(8%)한 반면 저분자 부분에서는 오히려 감소(9%)하는 경향을 보였다. Specific HAAFP의 경우 14일 광분해 후 광분해 4일에 비해 고분자 부분과 저분자 부분에서 모두 약하게 감소하는 경향을 보였다(각각 6%와 5%).

전체적으로 광분해가 진행됨에 따라 고분자 부분에서 유기탄소 당 THM 생성은 지속적으로 증가하였지만 저분자 부분에서는 광분해 14일 후 오히려 감소하는 경향을 보였다. 흥미로운 점은 광분해 전 specific THMFP 값이 저분자 부분에서 더 높게 나타났던 것과는 반대로 장기간의 광분해 영향을 받은 SRFA에서는 고분자 부분에서 더 높은 값을 보였다는 것이다. 광분해 전 고분자 부분에서 크게 나타났던 specific HAAFP의 경우에도 광분해 14일 후에는 분자량별 차이가 보이지 않았다. Kitis 등²⁷⁾의 보고에 따르면 SUVA₂₅₄ 값이 높은 소수성 시료에서는 고분자 부분에서 HAA가 더 많이 생성되며 SUVA₂₅₄값이 낮은 친수성 시료의 경우 저분자 부분과 고분자 부분 사이에 큰 차이가 없었다. 이러한 결과는 본 연구에서 광분해가 진행됨에 따라 관찰된 specific HAAFP 변화 양상과 상당히 유사하며 광분해의 영향으로 SRFA의 성상이 점차 소수성에서 친수성으로 변화되고 있음을 반증하고 있다.

본 연구에서는 DOM 시료 내 고분자와 저분자 부분이 가지는 DBP 반응성이 광분해 전과 후에서 큰 차이가 있음을 보여 준다. 향후 추가 연구를 통해 광분해 전후 고분자와 저분자를 형성하는 유기물에 대한 구조적인 추가 정보를 확보하여 DBP 반응성 차이가 나타나는 원인을 밝힐 필요가 있다.

4. 결론

1) 유기탄소 당 DBP 발생량은 일반적으로 SUVA₂₅₄값의 증가에 따라 비례하여 커졌다. 광분해의 영향을 받은 시료의 경우 SUVA₂₅₄값에 따라 비례하여 증가하였지만 그 관계식이 광분해 전과 달랐다. 광분해에 따라 SUVA₂₅₄값은 감소하였지만 specific DBPFP은 비례하여 감소하지 않고 오히려 증가하는 경향을 보였다.

2) 분자량에 따라 발생하는 소독부산물 생성능이 광분해 전과 다른 양상을 보였다. 광분해 전 유기탄소 당 THM과 HAA 발생량은 저분자와 고분자 부분에서 각각 더 높았으나 장기간의 광분해 후 THM은 고분자 부분에서 더 높은 값을 보였고, HAA의 경우 고분자와 저분자 부분 사이의 차이가 없었다.

3) 광분해 시간에 따른 specific DBPFP 값 변화 양상도 분자량에 따라 다르게 나타났다. THM의 경우 고분자 부분에서는 광분해 시간에 따라 증가하는 경향을 보였고 저분자에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 한편 HAA에서는 고분자에서 지속적인 감소 경향을, 저분자 부분에서는 증가 후 다시 감소하는 경향을 보였다.

4) 광분해 전후 DOM 내 고분자와 저분자 부분이 가지는 DBP 반응성 차이에 대해 추가적인 DOM 구조분석을 통해 향후 체계적인 연구가 필요하다.

사 사

이 논문은 2010년도 한국연구재단의 지원을 받아 기초연구사업의(No.2010-0021086) 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

참고문헌

1. Ma, X. D. and Ali, N., "Detection of a DNA-like materials in Suwannee River Fulvic Acid. In: Wu, F. C. and Xing, B. (eds) Natural organic matter and its significance in the environment," Science Press, Beijing, pp. 66~89(2009).
2. Thurman, E. M., "Organic Geochemistry of Natural Waters. Martinus Nijhoff/Junk Publisher, Nordrecht, The Netherlands," (1985).
3. Kitis, M., Karanfil, T. and James E., "The Reactivity of Dissolved Organic Matter for Disinfection By-Product Formation," *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, **28**, 167~179(2004).
4. Bull, R. J., Krasner, S., Daniel, P. and Bull, R. D., "Health effects and occurrence of disinfection by-products," AWWA Research foundation and American Water Works Association, Denver, Colorado(2001).
5. Chellam, S., "Effects of Nanofiltration on Trihalomethane and Haloacetic Acid Precursor Removal and Speciation in Waters Containing Low Concentrations of Bromide Ion," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(9), 1813~1820(2000).
6. Chow, A. T., Guo, F., Gao, S., Breuer, R. and Dahlgren, R. A., "Filter pore size selection for characterizing dissolved organic carbon and trihalomethane precursors from soils," *Water Res.*, **39**(7), 1255~1264(2005).
7. Leenheer, J. A. and Croué, J. P. "Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter," *Environ. Sci. Technol.*, **37**(1), 18A~26A(2003).
8. McDonald, S., Bishop, A. G., Prenzler, P. D. and Robards, K., "Analytical chemistry of freshwater humic substances," *Anal. Chim. Acta*, **527**, 105~124(2004).
9. Weishaar, J. L., Aiken, G. R. Bergamaschi, B. A., Fram, M. S., Fujii, R. and Mopper, K., "Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4702~4708(2003).
10. Chow, A. T., Dahlgren, R., Gao, S. and Guo, F., "Relationships between Specific UV Absorbance and Trihalomethane Precursors from Water Sources of the Sacramento-San Joaquin Delta, California," *Water Qual. Symposium Proc.*, (2004).
11. Atesa, N., Kitis, M. and Yetis, U., "Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy," *Water Res.*, **41**, 4139~4148(2007).
12. Mostofa, K. M. G., Liu, C., Minakata, D., Wu, F., Vione, D., Morrales, M., Yoshioka, T. and Sakugawa, H., "Photoinduced and Microbial Degradation of Dissolved Organic Matter in Natural Waters," *Photobiogeochem. Org. Matter.*, 273~364(2013).
13. Moran, M. A. and Sheldon, W. M., "Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter," *Limnol. Oceanogr.*, **45**(6), 1254~1264(2000).
14. Chow, A. T., Leech, D. M., Boyer, T. H., Singer, P. C., "Impact of Simulated Solar Irradiation on Disinfection By-product Precursors," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(15), 5586~5593(2008).
15. Chow, A., Díaz, F. J., Wong, K.-H., O'Geen, A. T., Dahlgren, R. A. and Wong, P.-K., "Photochemical and bacterial transformations of disinfection by-product precursors in water," *J. Environ. Qual.*, **42**, 1589~1595(2013).
16. Díaz, F. J., Chow, A. T., O'Geen, A. T., Dahlgren, R. A. and Wong, P.-K., "Restored wetlands as a source of disinfection byproduct precursors," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5992~5997(2008).
17. Zhao, Q., Liu, S., Deng, L., Dong, S., Wang, C., Yang, Z. and Yang, J., "Landscape change and hydrologic alteration associated with dam construction," *Int. J. Appl. Earth Obs.*, **16**, 17~26(2012).
18. Schwede-Thomas, S. B., Chin, Y.-P., Dria, K. J., Hatcher, P., Kaiser, E. and Sulzberger, B., "Characterizing the properties of dissolved organic matter isolated by XAD and C-18 solid phase extraction and ultrafiltration," *Aquat. Sci.*, **76**, 61~71(2005).
19. Park, M. H., Hur, J. and Jang, G. J., "Characterizing fluorescence properties of sized fractions of a soil leachate and a treated sewage" *Proc. Kor. Soc. Environ. Eng.*, pp. 1152~1159(2007).
20. Helms J. R., Stubbins A., Ritchie. J. D., Minor. E. C. and Kieber, D. J. and Mopper. K. "Absorption spectral slopes and slope ratio as indicators of molecular weight, source and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter," *Limnol. Oceanogr.*, **53**(3), 995~969(2008).
21. Bond, T., Goslan, E. H., Parsons, S. A. and Jefferson, B., "Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX[®] and nanofiltration," *Water Res.*, **44**(5), 1645~1653(2010).
22. Nguyen, H. V.-M. Lee, M., Hur, J. and Schlautman, M. A., "Variations in spectroscopic characteristics and disinfection byproduct formation potentials of dissolved organic matter for two contrasting storm events," *J. Hydro.*, **481**, 132~142(2013).
23. Hur, J., Jung, K.-Y. and Jung, Y.-M., "Characterization of spectral responses of humic substances upon UV irradiation using two-dimensional correlation spectroscopy," *Water Res.*, **45**, 2965~2974(2011).

24. Lou, T. and Xie, H., "Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter," *Chemosphere*, **65** (11), 2333~2342(2006).
25. Chang, E. E., Chinang, P.-C., Ko, Y.-W. and Lan, W.-H., "Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products," *Chemosphere*, **44**, 1231~1236 (2001).
26. Zhao, Z. Y., Gu, J. D., Fan, X. J. and Li, H. B., "Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatments," *J. Hazard. Mater.*, **134**, 60~66(2006).
27. Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J. E., "Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fractionation," *Water Res.*, **36**, 3834~3848(2002).