

다중 유기물 특성 지표를 활용한 용존 유기물질 응집/침전 제거효율 예측

김보영^a · 정가영^b · 허진^{c,†}

세종대학교 환경에너지융합학과

Prediction of Coagulation/Flocculation Treatment Efficiency of Dissolved Organic Matter (DOM) Using Multiple DOM Characteristics

Bo Young Kim^a · Ka-Young Jung^b · Jin Hur^{c,†}

Department of Environment and Energy, Sejong University

(Received 11 October 2023, Revised 21 November 2023, Accepted 23 November 2023)

Abstract

The chemical composition and molecular weight characteristics of dissolved organic matter (DOM) exert a profound influence on the efficiency of organic matter removal in water treatment systems, acting as efficiency predictive indicators. This research evaluated the primary chemical and molecular weight properties of DOM derived from diverse sources, including rivers, lakes, and biomasses, and assessed their relationship with the efficiency of coagulation/flocculation treatments. Dissolved organic carbon (DOC) removal efficiency through coagulation/flocculation exhibited significant correlations with DOM's hydrophobic distribution, the ratio of humic-like to protein-like fluorescence, and the molecular weight associated with humic substances (HS). These findings suggest that the DOC removal rate in coagulation/flocculation processes is enhanced by a higher presence of HS in DOM, an increased influence of externally sourced DOM, and more presence of high molecular weight compounds. The results of this study further posit that the efficacy of water treatment processes can be more accurately predicted when considering multiple DOM characteristics rather than relying on a singular trait. Based on major results from this study, a predictive model for DOC removal efficiency by coagulation/flocculation was formulated as: $24.3 - 7.83 \times (\text{fluorescence index}) + 0.089 \times (\text{hydrophilic distribution}) + 0.102 \times (\text{HS molecular weight})$. This proposed model, coupled with supplementary monitoring of influent organic matter, has the potential to enhance the design and predictive accuracy for coagulation/flocculation treatments targeting DOC removal in future applications.

Key words : Coagulation/Flocculation, Dissolved Organic Matter(DOM), Fluorescence, Hydrophobic, Molecular Weight, Multiple regression equation

^a 석사과정(Master Student), byby0123@naver.com, <https://orcid.org/0009-0007-2758-5941>

^b 선임연구원(Senior Researcher), jkyysj@naver.com, <https://orcid.org/0000-0002-5877-0425>

^c Corresponding author, 교수(Professor), jinhur@sejong.ac.kr, <https://orcid.org/0000-0001-6735-1946>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

용존 유기물질(Dissolved organic matter, DOM)은 수 환경 어디에나 존재하는 비균질성(heterogeneous) 구조를 가진 유기물 혼합물질이다. DOM은 수백에서 수십만까지 광범위한 분자량 값(Dalton) 범위를 가지며, 휴믹물질, 단백질, 아미노산 등의 다양한 유기물질로 구성되어 있다고 알려져 있다. DOM 반응성과 이동성은 그 성상에 따라 결정되기 때문에 수질 관리와 수처리 공정 측면에서 DOM 특성 파악은 매우 중요하다. DOM의 기원은 크게 내부 생성(autochthonous)과 외부 유입(allochthonous)으로 구분될 수 있다. 내부 생성 유기물은 조류 또는 박테리아 등 생물체의 생리작용 및 자기분해에 의해 생성되며, 외부 유입 유기물은 주로 강우로 인한 토양, 낙엽 등의 유입과 방류수 등 인간 활동에 의해서도 상수원으로 유입된다(Hur et al., 2006). DOM 성상 측면에서 외부 유입 유기물은 방향족 성분과 휴믹 물질이 풍부한 반면, 내부생성 유기물의 경우 단백질 성분이 상대적으로 더 많다고 알려져 있다(Amaral et al., 2021). 강우 시에는 토사 등의 유출로 인하여 난분해성 유기물이 많아질 수 있지만, 비 강우 시 일사량이 증가하면 조류 기원의 유기물이 더 풍부해질 수 있다(Delpla and Rodriguez, 2016). 따라서 유기물과 관련한 수질 변화와 처리 효율을 평가하기 위해서는 광범위한 기원의 DOM 시료를 사용하여 그 특성을 조사할 필요가 있다.

DOM의 대표적인 특성으로는 극성(혹은 소수성), 화학적 조성(즉, 단백질과 휴믹물질의 상대적 분포), 분자량 등이 있다. 특히, 극성을 정량화하는 가장 보편적인 방법으로서 소수성 레진 분리법(Resin fractionation)이 있으며(Smolander and Kitunen, 2002), 비교적 간단한 분리 방법인 비극성 흡착제(예: C18) 사용으로 대체할 수 있다(Ding et al., 2022). 한편 DOM 화학적 조성을 분석하는 전통적인 방법으로는 원소 분석 기법이 있다. 그러나, 위 방법들은 분석하는데 시간적, 기술적 제한이 있어 이를 대체하는 신속한 분석 방법이 필요하다. 형광분석법은 적은 시료량으로 분석이 가능하고 신속하게 유기물 성상에 대한 정보를 얻을 수 있으며, 많은 문헌 자료로 인해 다양한 유기물 기원에 대한 비교가 가능하다는 장점을 가지고 있다(Hur and Park, 2007). 한편, 분자량 분석과 관련한 대표적인 분석법으로는 한외여과 방법이 있다. 그러나, 많은 시간이 소요되며 멤브레인 파울링으로 인해 정확한 분리가 어렵다는 단점이 있다. 최근에는 크기별 배제크로마토그램(Size exclusion chromatography, SEC) 기법이 연속적인 분자량 분포를 파악하는데 유용하게 사용되고 있다.

최근 수처리 시설에서 DOM 역할의 중요성이 인식되고 있다. 관련하여 다양한 유입수 DOM 특성을 모니터링하고 그 결과를 토대로 수처리 효율을 예측하고자 하는 이전 연구는 주목할만하다(Bae and Hur, 2021; Kwon and Lee, 2021; You et al., 2021). 예를 들어, 수원지 시료를 대상으로 분말활성탄 흡착 처리 전과 후의 DOM을 SEC-organic carbon detector (SEC-OCD)로 측정하여, 작은 분자량 DOM 부분이 우선 제거되는 경향을 보고한 바 있다(Shutova et al., 2020).

다른 문헌에서는 응집/침전 처리 전과 후의 DOM 형광 분석을 통해, 휴믹 유사 성분이 우선 제거된다는 것을 보고하였다(Yang et al., 2015). 그러나 DOM 특성의 비균질성, 다양성 및 복합적 영향을 고려할 때, 다양한 기원의 DOM 특성을 종합적으로 활용하여, 유기물 제거효율을 보다 정확히 예측할 필요가 있다.

이러한 연구 배경을 기반으로 다음과 같은 목표를 설정하였다. 1) 다양한 시료(기원 물질, 표준물질, 지표수)의 DOM 시료에 대해 극성, 형광, 분자량 특성을 비교한다. 2) 조사한 DOM의 특성과 응집/침전 처리에 의한 용존 유기탄소 제거 효율과의 상관성을 조사한다. 3) 유입수 DOM 특성 모니터링을 기반으로 한 응집/침전에 의한 DOM 제거효율 예측식을 제시한다.

2. Materials and Methods

2.1 시료 채취 및 전처리

본 연구에서는 표준 시료, 기원물질, 지표수 종류 각 4개씩 총 12개 DOM 시료를 사용하였다. 표준 시료로는 International Humic Substances Society (IHSS)에서 구매한 Nordic Lake NOM (NLNOM, 1R108N), Suwannee River NOM (SRNOM, 2R101N), Upper Mississippi River NOM (UMRNOM, 1R110N), Suwannee River Fulvic Acid (SRFA, 3S101F)을 사용하였다. 기원물질로는 수변식물(Riparian plant, 37°26'27.651"N, 127°18'39.763"E), 하수방류수(Treated effluent), 축산폐수방류수(Treated livestock wastewater), 조류(Algae)을 사용하였다. 하수방류수와 축산폐수방류수 시료는 경기도 광주에 위치한 공공하폐수 처리시설에서 채취하였다. 조류 시료는 Aquanet.co.Ltd (<http://aquasm.com>)로부터 구입하여 현탁 용액 상태 사용하였다. 지표수 시료는 2022년 5월과 6월 사이 팔당호(Paldang Lake, 37°30'52.4"N, 127°18'05.6"E), 대청호(Daecheong Lake, 36°28'24.563"N, 127°28'56.340"E), 낙동강(Nakdong River, 36°14'09.4"N, 128°20'43.7"E), 오남 저수지(Onam reservoir, 37°41'45.081"N, 127°13'3.027"E)로부터 채취하였다.

분말 형태의 시료인 IHSS 시료는 증류수로 충분히 용해시켜 사용하였다. 수변식물 기원은 채취 후 건조기에서 충분히 건조시킨 후, 막자사발로 분쇄하고 체질을 통해 1 mm 이하의 분말 시료를 얻었다. 현탁용액 상태의 조류 시료는 2000 rpm에서 10분간 원심 분리하고 고액 분리 후 동결 건조를 진행하였다. 두 가지 기원 DOM 추출을 위해 분말 시료와 증류수를 1:10 비율로 혼합한 후 암 조건에서 16 시간 동안 30 rpm 속도로 교반 하였다(Lee et al., 2018). 방류수와 지표수 시료는 전처리 과정 없이 여과만 진행하였다. 모든 시료는 분석 전 0.4 µm 여과지(GF-5)로 여과 후 사용하였다. 실험 조건을 동일하게 하기 위해 상대적으로 낮은 농도를 가진 하수 방류수와 지표수 시료의 경우 농축기(N-1110, 선일아이라, Korea)를 사용하여 35 °C에서 농축을 진행하였다.

2.2 응집/침전 실험

모든 DOM 시료는 3차 증류수를 이용하여 동일 농도(5 mgC/L)로 맞추었고, 0.1 M HCl 혹은 0.1 M NaOH 용액을 사용하여 pH를 7.0으로 조절하였다. 응집/침전 실험 시 Jar tester (SF6, MTOPS, Korea)를 사용하였다. 구체적으로 우선 준비된 DOM 용액 500 mL을 1 L 석영 비커에 넣고 응집제 15 mg 투입하였다. 교반 조건은 급속교반(200 rpm) 2분, 완속교반(30 rpm) 20분, 침전 3시간으로 세팅하였다. 응집/침전 완료 후 시료 상층부를 채취하여 0.4 µm 유리섬유 여과지(GF-5)로 여과 후 분석하였다. 사용한 응집제는 황산알루미늄(Aluminium sulfate octadecahydrate > 97%, Al₂(SO₄)₃, SigmaAldrich)이었다.

2.3 소수성 성분 분리

DOM 내 소수성 성분을 분획하기 위해 C18 bond elute 카트리지(Agilent Technologies, USA)를 사용하여 고체상 추출법(Solid phase extraction, SPE)을 사용하였다(Dittmar et al., 2008). 먼저 6 mL의 메탄올을 C18 카트리지에 흐르도록 유도하여 세척 하였다. 이후 메탄올 제거를 위해 2 L의 증류수를 2 mL/min의 속도로 흘려주었다. 효과적인 SPE 추출을 위해 5 M HCl을 이용하여 시료의 pH는 2.0±0.2로 조절하였다(Raeke et al., 2016). 이후 준비된 시료 50 mL를 C18 카트리지에 2 mL/min의 속도로 흘려주고 통과된 50 mL를 별도 용기에 담았다. 소수성 분포는 초기 농도(5 mg C/L)에서 탈착액 DOC 농도를 가감하여 카트리지에 흡착된 소수성 성분의 백분율(%)로 표시하였다.

2.4 분석 방법

2.4.1 용존 유기탄소 분석

용존 유기탄소(Dissolved organic carbon, DOC) 농도는 고온 촉매 산화 방식인 TOC 분석기(TOC-L, Shimadzu, Japan)를 사용하여 분석하였다. 이 때 비정화성 유기탄소(Non-Purgeable Organic Carbon, NPOC)방식을 사용하였다.

2.4.2 형광 EEM 분석 및 지표와 PARAFAC 모델링

3차원 형광 여기-방출 매트릭스(Excitation-Emission Matrix, EEM) 스펙트럼은 형광 광도계(Fluorescence spectrophotometer F-7000, HITACH, Japan)를 이용하여 분석하였다. 여기 파장(Excitation, Ex)은 5 nm 간격으로 220~500 nm 범위를, 방출 파장(Emission, Em)은 1 nm 간격으로 280~550 nm 범위를 측정하였다. 슬릿은 두 파장 모두 10 nm로 고정하였다. 모든 시료는 흡광 광도계(UV-1800, Shimadzu, Japan)를 이용하여 254 nm에서의 흡광도가 0.05 이하가 되도록 3차 증

류수로 희석한 후 형광 측정을 실시하였다. 유기물 화학적 조성을 파악하기 위해서 형광 EEM 스펙트럼 측정 후 형광 지표(Fluorescence index, FI)와 생물학적 지표(Biological index, BIX)를 도출하였다(Table 1). FI는 외부 기원과 자체 생성 기원의 상대적인 기여도를 나타내는 지표이다. FI 값이 1.3-1.4 이하일 때는 육질성계 외부 기원이 우세하고, 1.8-1.9 이상인 경우에는 자체생성 기원 기여도가 크다고 알려져 있다(McKnight et al., 2001). BIX는 내부생성 유기물의 생성시기 및 생물학적인 기여도를 나타내는 지표이다. BIX 값이 1.0 이상일 경우 때 최근 생성된 내부생성 기원 DOM이 풍부하다고 알려져 있다(Huguet et al., 2009).

형광 스펙트럼이 가지고 있는 다양한 성상 정보를 추출하기 위해서 EEM-PARAFAC (Parallel factor analysis) 모델링을 적용하였다. 이를 위해 MATLAB Version 7.0과 DOMfluor toolbox를 사용하였다. 독립된 개별 형광 성분 식별과 그 유효성 검사를 위해 이상치제거, Residual analysis, Loading plot 조사, Split half analysis, Random initialization의 단계를 적용하였다(Stedmon and Bro, 2008). 구분된 형광 성분(Fluorescent DOM; FDOM)의 최대 형광 강도(F_{max})는 각 형광 성분의 상대적 농도를 나타낸다.

2.4.3 분자량 분석

분자량 분석을 위한 시스템으로, 유기 탄소 검출기(Organic carbon detector, OCD)와 크기 분획 컬럼(SEC, Size exclusion column, 250 mm × 20 mm, TSK HW 50S)이 부착된 고성능액체 크로마토그래피 시스템(S-100, Knauer, Germany)을 사용하였다. 여기에서 시료는 1.1 mL/min 속도로 인산염 완충제(pH 6.85, 2.5 g KH₂PO₄+1.5 g Na₂HPO₄ · 2H₂O in 1 L) 이동상이 채워진 크기별 분획 컬럼을 통과한다. 시료는 시스템 자체 소프트웨어를 통해 5가지의 분자량 부분으로 정량화하였다 - 생고분자물질(Biopolymers, BP, >20,000 Da), 휴믹물질(Humic Substances, HS, ~1000 Da), HS 구성 물질 혹은 빌딩블록(Building Blocks, BB, 300~500 Da), 저분자성 유기산(Low Molecular Weight Acids, LMWA, <350 Da), 저분자성 중성 물질(Low Molecular Weight Neutrals, LMWN, <350 Da).

2.5 통계분석

DOM 특성 지표에 따른 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율 예측 회귀식을 도출하기 위하여 주성분 분석(Principal component analysis)과 다중회귀 분석(Multiple regression analysis)을 실시하였다. 주성분 분석은 각 요인들에 대한 분산을 최대화하는 직교회전방식인 베리맥스(Varimax)를 채택

Table 1. Description of fluorescence indices used in this study

Fluorescence index	Calculation	Description	Reference
Fluorescence index (FI _{McKnight})	$\frac{Em_{450nm}}{Em_{500nm}}$ at Ex 370nm	· The higher the value (>1.8-1.9), more autochthonous or microbial-derived DOM · The lower the value (<1.3-1.4), more allochthonous or terrestrial DOM	(McKnight et al., 2001)
Biological index (BIX)	$\frac{Em_{380nm}}{Em_{430nm}}$ at Ex 310nm	· The higher the value (>1), more freshly produced biological origin DOM	(Huguet et al., 2009)

하였고 고유값(Eigenvalue)이 1 이상인 값을 기준으로 분석을 수행하였다. 다중회귀분석으로 도출된 회귀식은 F-test의 p-value 값, Variance Inflation Factor (VIF) 및 Adjusted R-square (Ad.R²)값으로 회귀식의 적합성에 대해 진단하여 가장 적합한 예측식을 도출하였다. 모든 통계분석은 IBM SPSS Statistics 26을 사용하였다.

3. Results and Discussion

3.1 다양한 시료의 용존 유기물 특성 비교

3.1.1 DOM 내 소수성 함량 비교

표준 유기물 (IHSS DOM) 그룹 중 SRFA (73.8±0.4%), NLNOM (61.3±0.3%) 시료가 높은 소수성 함량을 보였으며, 기원 유기물 (Source DOM) 그룹 중에는 수변식물 (11.3±1.3%), 조류(19.0±3.8%) 기원 DOM 시료가 낮은 분포를 나타냈다. 펄빅산은 주로 소수성 부분으로 구성된 반면, 조류 유래 혹은 식물 유래 유기물의 경우 알코올 및 아미드 작용기가 풍부하고 친수성 탄소 구조가 우세하다(Chon et al., 2013). DOM 시료 그룹 간 소수성 함량을 비교하기 위해서 일원 분산분석(ANOVA test)을 수행한 결과, 비교 그룹 중 소수성 분포는 Source DOM 그룹에서 가장 낮았으며, IHSS DOM과 지표수 DOM 그룹 간 유의미한 차이는 관찰

되지 않았다(p>0.05). 이는 IHSS 표준 시료 자체가 지표수를 기반으로 분리 추출되었기 때문으로 사료 된다.

3.1.2 형광 지표와 성분 비교

DOM 형광지표(FI)와 생물학적 지표(BIX)를 사용하여 시료 간 상대적인 화학적 조성을 비교하였다(Table 2). 1.3-1.4 이하의 FI 값을 보인 SRNOM (1.34±0.01), NLNOM (1.38±0.00), SRFA (1.30±0.00)는 육질성계 외부 기원이 우세한 반면, 축산폐수방류수(2.28±0.01), 하수방류수(2.19±0.01), 팔당호(1.93±0.01), 낙동강(1.78±0.01) 시료 등은 1.8 - 1.9 이상의 값을 보여 조류 혹은 미생물에 의한 자체 생성 기원 기여도가 높음을 시사하였다. 이 결과는 자체 생성 기원 유기물은 외부생성 기원에 비해 단백질 성분이 상대적으로 풍부하다는 선행 연구 결과와 잘 일치하였다(Amaral et al., 2021; Miller et al., 2009). 본 연구에서 하수 방류수(1.30±0.01), 조류(1.19±0.02). 팔당호(1.08±0.00) 시료의 경우 BIX 값이 1.0을 초과하여 최근 생성된 내부 생성 기원의 영향을 많이 받음을 시사하였다. 이에 반해, 수변식물(0.34±0.01), SRNOM (0.43±0.00), NLNOM (0.44±0.00), UMRNOM (0.53±0.00), 오남 저수지(0.73±0.00) 시료는 0.7 이하의 값을 보여 내부 생성 기원 영향이 적음을 나타냈다.

PARAFAC 모델링 결과, 2개의 독립된 형광 성분이 추출되었다(Fig. 2). 형광 성분 1 (Component 1, C1)은 Ex/Em (nm): 260(330)/439 nm에서 피크를 보여 휴믹계 형광 성분으로 구분되었다. 이는 큰 분자량과 풍부한 방향족 성분을 가진 외부 유래 유기물에서 주로 관찰되는 것으로 알려져 있다(Awfa et al., 2020; Coble, 2007). 한편, 형광 성분 2 (Component 2, C2)는 Ex/Em (nm): 280(230)/360 nm에서 피크를 보여, 단백질계 형광 성분으로 해석할 수 있었다. 이러한 형광 특성은 작은 분자량과 낮은 방향족 성분을 가진 조류 혹은 미생물 유래된 유기물에서 자주 관찰된다(Awfa et al., 2020; Coble, 2007). PARAFAC 모델링을 통해 얻은 시료 내 C1와 C2의 상대적인 분포(백분율)과 그 상대적 비율(C1/C2)을 시료 간 비교하였다(Table 3). 표준물질인 SRNOM (91.9±0.2%), SRFA (89.9±0.1%), NLNOM (88.2±0.1%), UMRNOM (85.6±0.2%)와 축산폐수 방류수(73.2±0.1%), 오남저수지(71.0±0.3%)에서 휴믹계 형광 성분인 C1의 함량이 상대적으로 높았다. 반면 방향족 탄소 성분 함량이 낮다고 보고된 수변식물 기원(4.3±0.0%)과, 단백질성 미생물 부산물

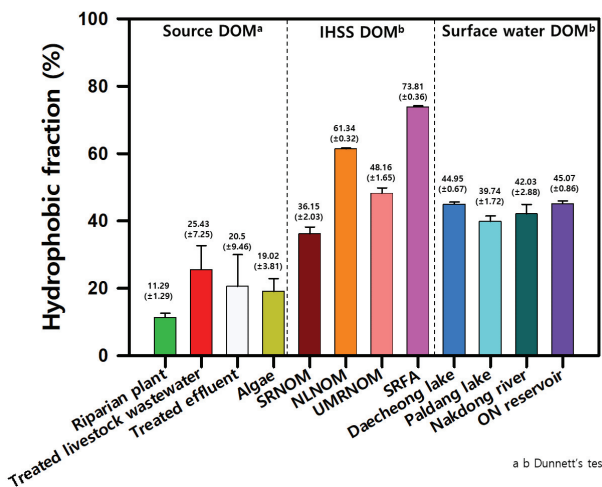


Fig. 1. Percentages (%) of hydrophobic fraction in different DOM samples on the basis of DOC.

Table 2. Fluorescence indices (FI, BIX) of DOM samples. Average (±standard error)

Fluorescence index	Source DOM				IHSS DOM				Surface water DOM			
	Riparian plant	Treated livestock wastewater	Treated effluent	Algae	SRNOM	NLNOM	UMRNOM	SRFA	Daecheong Lake	Pal dang Lake	Nakdong Riever	ON Reservoir
FI (Mcknight)	1.74 (±0.03)	2.28 (±0.01)	2.19 (±0.01)	1.62 (±0.03)	1.34 (±0.01)	1.38 (±0.00)	1.48 (±0.01)	1.30 (±0.00)	1.69 (±0.01)	1.93 (±0.01)	1.78 (±0.01)	1.66 (±0.00)
BIX	0.34 (±0.01)	0.85 (±0.01)	1.30 (±0.01)	1.19 (±0.02)	0.43 (±0.00)	0.44 (±0.00)	0.53 (±0.00)	0.41 (±0.00)	0.83 (±0.00)	1.08 (±0.00)	0.88 (±0.00)	0.73 (±0.00)

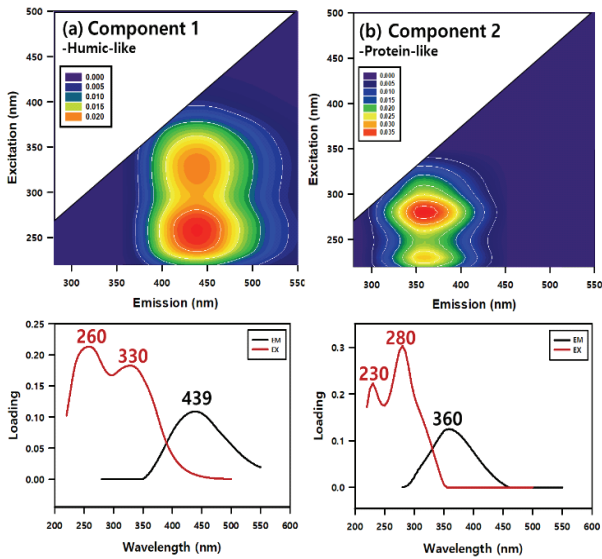


Fig. 2. PARAFAC model output showing two different fluorescent components (up) and the corresponding excitation/emission loadings (down).

이 풍부하다고 보고된 조류 기원(0.1±0.1%)의 경우, C1보다 C2 함량이 더 높게 나타났다(Liu et al., 2019; Yang et al., 2011).

3.1.3 유기탄소 분자량 분포 비교

분자량 부분별 분포를 시료 별로 비교하였다(Table 4). 조사한 시료 중 일부 시료(수변식물, 조류 기원, 낙동강)를 제외하고 대부분 유기물에서는 고분자량 부분(HS+BB) 분포가 전체의 50% 이상을 차지하였다. 이는 실제 수 환경에서 DOM 내 구성 물질 중 휴믹 물질의 비중이 높다는 이전 문헌과 잘 일치하였다(Shang et al., 2015). 낙동강 시료에서 저분자성 물질 분포가 높은 원인은 지속적인 조류 발생 때문으로 사료된다(Baek et al., 2022). 조류에 의해 생성되는 DOM은 외부 유입 유기물 기원에 비해 작은 분자량을 가지는 것으로 알려져 있다(Nguyen and Hur, 2011).

Table 3. Relative percentages of PARAFAC components and the ratios (C1, C2 and C1/C2)

	Source DOM				IHSS DOM				Surface water DOM			
	Riparian plant	Treated livestock wastewater	Treated effluent	Algae	SR NOM	NL NOM	UMR NOM	SRFA	Dae cheong Lake	Pal dang Lake	Nak dong Riever	ON Reservoir
% C1	4.3 (±0.0)	73.2 (±0.1)	47.8 (±0.1)	0.1 (±0.1)	91.9 (±0.2)	88.2 (±0.1)	85.6 (±0.1)	89.9 (±0.1)	57.1 (±0.4)	50.8 (±0.2)	55.0 (±0.7)	71.0 (±0.3)
% C2	95.7 (±0.0)	26.8 (±0.01)	52.2 (±0.1)	99.9 (±0.1)	8.1 (±0.2)	11.8 (±0.1)	14.4 (±0.2)	10.1 (±0.1)	42.9 (±0.4)	49.2 (±0.2)	45.0 (±0.7)	29.0 (±0.3)
C1/C2	0.0 (±0.0)	2.7 (±0.0)	0.9 (±0.0)	0.0 (±0.0)	11.4 (±0.3)	7.5 (±0.0)	5.9 (±0.1)	8.9 (±0.1)	1.3 (±0.0)	1.0 (±0.0)	1.2 (±0.0)	2.4 (±0.0)

Table 4. Relative abundances (%) of four different molecular weight fractions of DOM samples

Sources	BP (%)	HS (%)	BB (%)	LMWA/N (%)	
	(>20,000 Da)	(~ 1000 Da)	(300 ~ 500 Da)	(<350 Da)	
Source DOM	Riparian plant	2.9	11.0	5.7	73.3
	Treated livestock wastewater	8.3	44.9	10.3	19.0
	Treated effluent	11.0	37.0	17.1	23.3
	Algae	7.7	11.6	20.3	51.2
IHSS DOM	SRNOM	0.0	80.3	10.1	9.6
	NLNOM	0.1	74.1	11.5	9.8
	UMRNOM	0.0	69.6	11.5	17.9
	SRFA	0.3	59.4	9.4	30.5
Surface water	Daecheong Lake	19.6	55.3	12.5	11.1
	Paldang Lake	12.3	45.8	16.5	20.5
	Nakdong river	6.9	29.4	11.6	52.0
	ON Reservoir	3.6	66.6	13.3	16.5

3.2. 응집/침전에 의한 DOC 제거율과 DOM 특성 간 상관성 비교

3.2.1. 다양한 시료의 용존유기물(DOC) 제거율 비교

응집/침전 처리에 따른 DOC 제거율을 시료 별로 비교 하였다(Fig. 3). 그 결과, DOC 제거율은 SRFA (30.4±0.1%) > SRNOM(28.1±3.8%) > 오남 저수지(26.8±3%) > 조류 (23.3±0.3%) > UMRNOM (22.4±0.3%) > NLNOM (21.9±0.2%) > 대청호(20.7±0.1%) > 낙동강(20.3±0.3%) > 팔당호(19±1.7%), 축산폐수 처리수(16.9±1.9%) > 하수 방류수(11.8±1.3%) > 수변식물(6.7±0.1%) 순으로 나타났다. 또한, DOM 시료 그룹 간 제거율을 비교한 결과 (ANOVA test), 기원 DOM 그룹이 가장 낮은 수준을 보였으며 IHSS DOM과 지표수 DOM 그룹과는 유의미한 차이가 관찰되지 않았다. 이 결과는 앞서 DOM 소수성 분포 비교 결과와 잘 일치하였다.

3.2.2 소수성 성분 함량과 DOC 제거율 간 상관성

응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율은 C18 흡착 방법으로

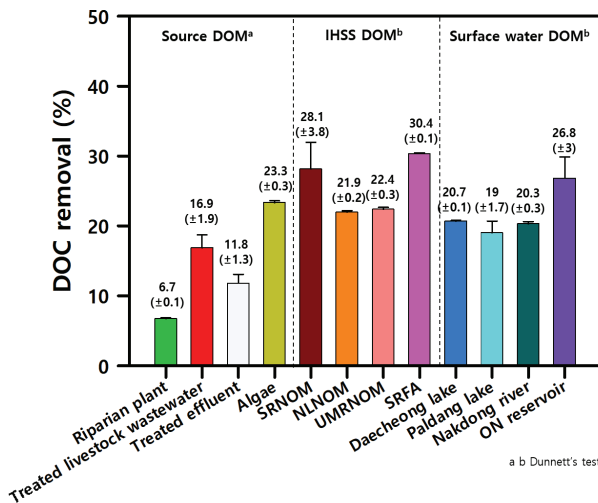


Fig. 3. DOC removal efficiencies (%) of different DOM samples upon coagulation/flocculation treatment.

도출된 소수성 성분 분포와 유의미한 양의 상관성을 나타냈다(Fig. 4). Matilainen et al. (2010)은 DOM 내 소수성 성분이 카르복실기와 페놀기 등과 같이 이온화된 작용기를 많이 가지고 있으며, 응집/침전 처리는 이러한 특성을 가진 유기물 성분 제거에 더 적합하다고 보고한 바 있다. 이는 DOM 내 소수성 부분이 친수성 부분보다 응집/침전 과정에서 더 잘 제거될 수 있음을 보여 준다. 본 연구에서 두 변수 간 회귀식은 $DOC\ removal = 0.2534 \times (Hydrophobic\ fraction) + 10.826$ ($R^2=0.681, p<0.001$)으로 나타났다.

3.2.3 형광 지표(화학적 조성)과 DOC 제거율 간 상관성

FI(형광지표), BIX(생물학적 지표), C1(휴믹계 형광성분), C1/C2(휴믹계 형광성분/단백질계 성분 비율) 등 DOM 내 화학적 조성과 관련한 유기물 분광 지표를 사용하여, 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율과의 상관성을 분석하였다. 그 결과, DOC 제거율은 FI, C1/C2와 각각 유의미한 음의 상관성과 양의 상관성을 보였다. 이 결과는 대상 유기물 내 외부 기원이 많을수록 또한 휴믹 물질 분포가 높은 시료일수록 응집/침전에 의한 DOM 제거효율이 높음을 의미한다(Fig. 5). Ma et al. (2012)은 응집 제거 공정에서 DOM 내 고분자성 방향족 탄소 구조를 우선 제거한다고 보고한 바 있다. 이러한 결과를 토대로 본 연구에서는 FI 지표와 C1/C2 비율에

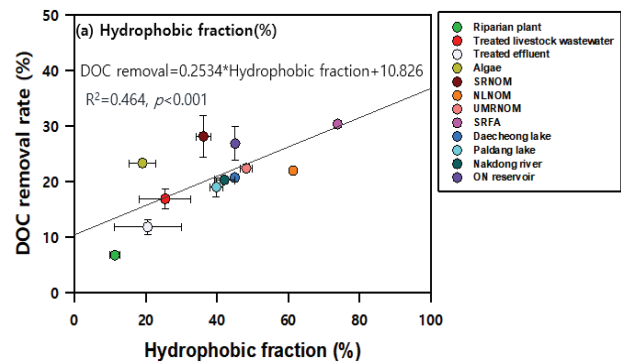


Fig. 4. Correlations between DOC removal rates (%) and DOM hydrophobic fraction.

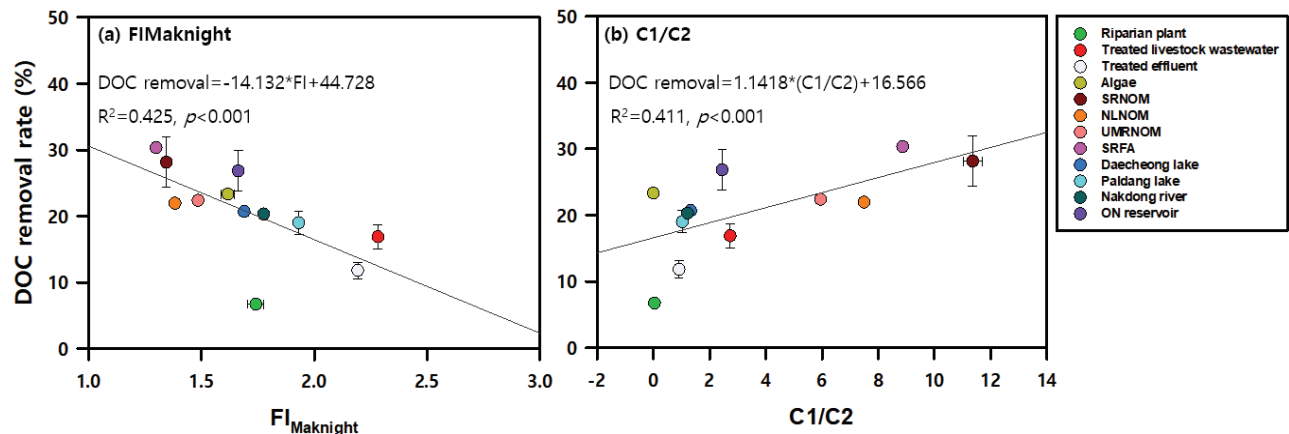


Fig. 5. Correlations between DOC removal and DOM characteristics (fluorescence-based indices) and the regression equations.

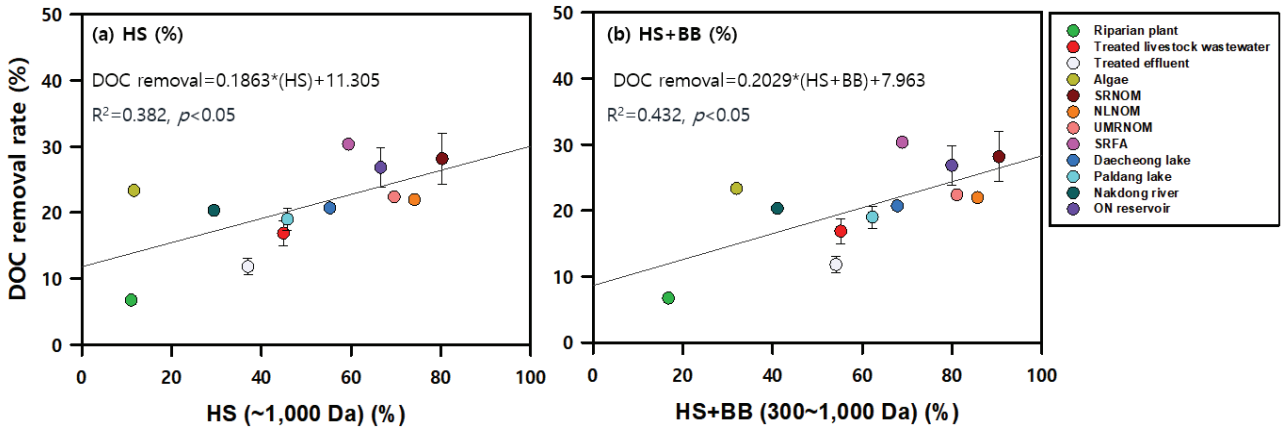


Fig. 6. Correlations between DOC removal and DOM characteristics (MW-based indices) and the regression equations.

의한 DOC 제거율 회귀식을 각각 $DOC\ removal = -14.132 \times (FI) + 44.728$ ($R^2=0.425, p<0.001$), $DOC\ removal = 1.1418 \times (C1/C2) + 16.566$ ($R^2=0.411, p<0.001$)로 나타났다.

3.2.4 유기탄소 분자량 분포와 DOC 제거율 간 상관성

HS (%), HS+BB (%), LMWA/N (%)와 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율과의 상관성을 조사하였다. 그 결과 HS (%), HS+BB (%)와 DOC 제거율과의 상관계수는 각각 0.618 ($p<0.05$), 0.658 ($p<0.05$)으로 나타나 HS (%), HS+BB (%)가 유용한 DOC 제거율 예측자임을 나타냈다(Fig. 6). 이결과는 유기물 내 상대적으로 고분자 분포가 높을수록 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율이 가능성이 높음을 의미한다. 본 연구 결과는 응집/침전 처리 과정에서 상대적으로 고분자성 DOM 부분이 더 효과적으로 제거될 수 있다는 이전 연구와 잘 일치한다(Shutova et al., 2020; Wang et al., 2013). 이를 바탕으로 HS (%), HS+BB (%)에 의한 DOC 제거율 회귀식은 각각 $DOC\ removal = 0.1863 \times (HS) + 11.305$ ($R^2=0.382, p<0.05$), $DOC\ removal = 0.2029 \times (HS + BB) + 7.963$ ($R^2=0.432, p<0.05$)으로 나타났다.

3.3 다변량 분석을 통한 DOC 제거효율 예측 회귀식 도출

DOC 제거율과 유의미한 상관성을 보이는 DOM 특성 지표들을 사용한 주성분 분석 결과, 주성분 1과 주성분 2의 기여율은 각각 52.7%, 33.8%로 나타나, 전체 자료 분산의 86.5%를 설명할 수 있는 것으로 나타났다. 성분행렬표를 이용하여 요인에 대한 지표의 위치를 그림 7에 시각적으로 나타냈다. 그 결과, C1, HS, HS+BB, LMWA+LMWN은 주성분 1과 관련성이 높게 나타났다. LMWA+LMWN은 성분 1에 대해 높은 음의 관계(- 0.985)를 보였고, HS+BB는 높은 양의 상관성(0.944)을 보였다. 이러한 관찰은 주성분 1이 분자량과 관련이 있음을 의미한다. 반면 FI, BIX, C1/C2는 성분 2와 연관성이 높았다. 다시 말해, FI, BIX는 요인 2에 대해 높은 음의 관계(- 0.894, - 0.892)를, C1/C2는 성분 2에 대해서 높은 양의 관계(0.700)를 보였다. 이러한 분포는 성분 2가 유기물의 화학적 조성과의 관련이 있음을 나타낸다. 소수

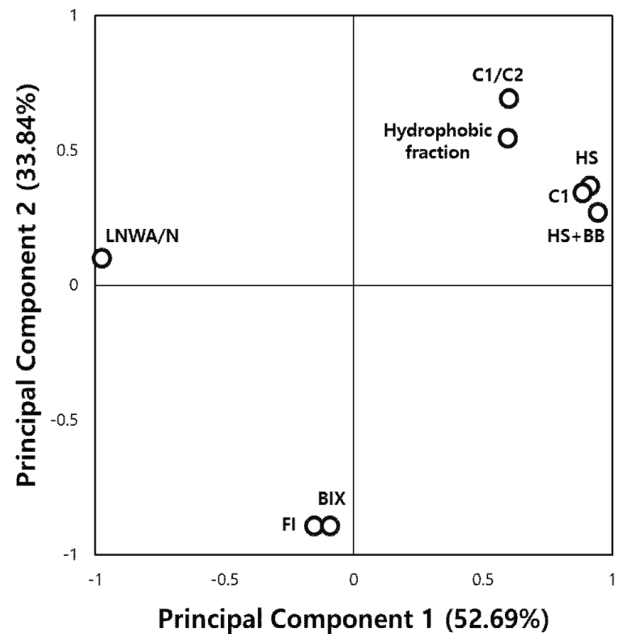


Fig. 7. Factor loading plot for the measured variables.

성 분포의 경우, 성분 1 (0.597), 성분 2 (0.545)에 대해 양의 관계를 가지며 두 성분 모두 유사한 값을 보였다.

종합적으로 볼 때 DOC 제거율과 유의미한 상관성을 보인 주요 유기물 특성은 소수성 분포, FI, C1/C2, HS, HS+BB였다. 본 연구에서는 분광 지표 중 DOM 분자량 특성 (즉, 성분 1)과 가장 높은 관련성을 보인 HS + BB와 DOM 화학적 조성 (성분 2)와 연관성이 가장 큰 FI 지표를 주목하였다. 또한 분광 지표 외 DOC 제거율과 높은 상관성을 보인 소수성 분포 지표를 추가적인 주요 예측 변수에 포함시켰다. 각 유기물 지표로 도출된 응집/침전 처리에 의한 제거율 예측 회귀식은, $DOC\ removal = 0.2534 \times Hydrophobic\ fraction + 10.826$ ($R^2 = 0.464$), $DOC\ removal = - 14.132 \times FI + 44.728$ ($R^2 = 0.425$), $DOC\ removal = 0.2029 \times (HS + BB) + 7.963$ ($R^2 = 0.432$)로 나타났다. 최종 3가지 유기물 특성을 포함시킨 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율 예측 회귀식은 $DOC\ removal = 24.321 - 7.828 \times (FI) + 0.089 \times$

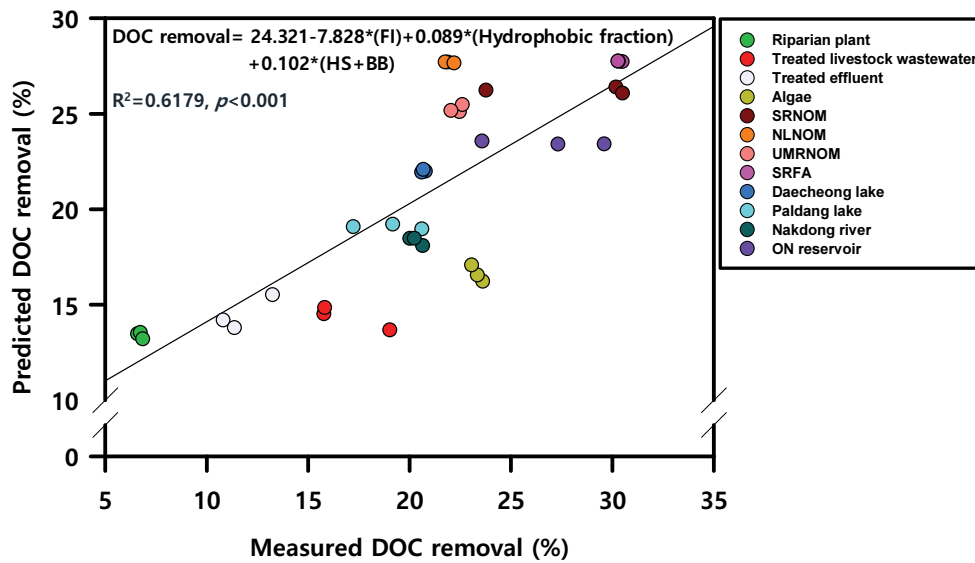


Fig. 8. Correlations between the measured DOC removal rates (%) and the predicted values by multiple regression.

(Hydrophobic fraction) + 0.102 × (HS + BB) ($R^2=0.618$)로 도출되었다(Fig. 8). 도출한 다중 회귀식의 경우 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율에 FI가 가장 영향을 많이 주며, 다음으로 HS + BB가 유의하게 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 외부 유입 DOM 기원의 특성이 강할수록, 고분자량 분포가 높을수록 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율이 크다는 점을 보여 준다. 하나의 유기물 지표만을 기반으로 한 예측 식과 비교하면, 다중 지표를 이용한 회귀식이 DOC 제거율을 더 잘 예측함을 보여 준다($R^2 = 0.615$ vs. 0.464, 0.425, 0.432).

수처리 공정 중 DOC 제거에 영향을 미치는 주요 세 가지 DOM 성상으로 소수성(친수성) 특성, 분자량, 화학적 조성으로 알려져 있다. 본 연구에서는 세 가지 주요 DOM 성상 지표 중 하나의 성상 지표만으로는 응집/침전에 의한 수처리 공정 효율 예측에 한계가 있다는 점을 잘 보여 주었다. 또한 다변량 분석을 통해 수처리 공정 처리 효율과 연관성이 높은 DOM 성상 특성을 식별하여, 이를 통해 유용한 예측식을 도출하는 과정을 잘 보여 주었다. 향후 응집/침전 외 다양한 수처리 공정에 대해서도 유입수 DOM 분광 및 분자량 특성 모니터링 결과를 토대로 효과적인 DOC 제거율 예측식 도출이 가능할 것으로 기대한다.

4. Conclusion

본 연구에서는 특성에 따른 응집/침전에 의한 DOC 제거율을 효과적으로 예측하고자 다양한 시료의 용존 유기물(Source DOM, IHSS DOM, 지표수 DOM 그룹)의 특성을 비교하고, 유기물 특성 지표와 DOC 제거율의 상관성을 토대로 DOC 제거율을 예측하는 단순 회귀식과 다중회귀식을 서로 비교하였다. 연구 결과에 따라 다음의 주요 결론을 도출하였다.

1) IHSS와 지표수 DOM 그룹에 비해 Source DOM 그룹 내에서보다 다양한 분자량과 소수성 분포 범위를 나타냈다. 다양한 특성을 가진 DOM 시료를 대상으로 한 응집/침전 제거효율은 6.7%~32.4%의 범위를 보였다.

2) 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율은 Hydrophobic fraction -(%) (소수성 함량), FI (형광지표), C1/C2 (휴믹계/단백질계 형광 성분의 비율), HS (%), HS+BB (상대적 고분자량 분포)와 유의미한 상관성을 보였다.

3) 주성분 분석 결과 유기물 특성을 가장 잘 설명하는 지표를 선정하여 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율을 예측하는 다음의 단순 회귀식을 도출하였다: DOC removal = 0.2534 × Hydrophobic fraction ($R^2=0.464$), DOC removal = -14.132 × FI + 44.728 ($R^2=0.425$), DOC removal = 0.2029 × HS + BB) + 7.963($R^2=0.432$).

4) 유의미한 상관성을 보인 주요 특성 지표를 기반으로 한 예측 다중회귀식은 DOC removal = 24.321 - 7.828 × (FI) + 0.089 × (Hydrophobic fraction) + 0.102 × (HS + BB)이었다. 응집/침전 처리에 의한 DOC 제거율은 외부 유입 DOM 기원의 특성이 강할수록, 고분자 분포가 높을수록 높아졌다.

5) 단순 회귀식과 다중 회귀식 비교 결과, 유기물 내 분자량과 화학적 조성을 반영하는 다양한 특성을 고려할 때 응집/침전 제거 효율 예측력이 높아졌다. 향후 수처리 시설 내 유입수 DOM 분광 및 분자량 특성 모니터링 결과로 효율적인 DOC 제거율 예측이 가능할 것으로 기대한다.

Acknowledgement

본 연구는 한국수자원공사(K-water)의 개방형 혁신 R&D (21-BW-005) 사업과 한국환경산업기술원의 수생태계 건강성 확보 기술개발사업(2020003030005)의 지원을 받아 연구되었습니다.

References

- Amaral, V., Ortega, T., Romera-Castillo, C., and Forja, J. (2021). Linkages between greenhouse gases (CO₂, CH₄, and N₂O) and dissolved organic matter composition in a shallow estuary, *Science of The Total Environment*, 788, 147863.
- Awfa, D., Ateia, M., Fujii, M., and Yoshimura, C. (2020). Photocatalytic degradation of organic micropollutants: Inhibition mechanisms by different fractions of natural organic matter, *Water Research*, 174, 115643.
- Bae, K. R. and Hur, J. (2021). Prediction of trihalomethanes formation potential of dissolved organic matter with various sources using differential fluorescence 3D-excitation-emission matrix (EEM), *Journal of Korean Society on Water Environment*, 38(2), 63-71. [Korean Literature]
- Baek, S. S., Jung, E. Y., Pyo, J., Pachepsky, Y., Son, H., and Cho, K. H. (2022). Hierarchical deep learning model to simulate phytoplankton at phylum/class and genus levels and zooplankton at the genus level, *Water Research*, 218, 118494.
- Chon, K., Cho, J., and Shon, H. K. (2013). Advanced characterization of algogenic organic matter, bacterial organic matter, humic acids and fulvic acids, *Water science and technology*, 67(10), 2228-2235.
- Coble, P. G. (2007). Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color, *Chemical Reviews*, 107(2), 402-418.
- Delpla, I. and Rodriguez, M. J. (2016). Experimental disinfection by-product formation potential following rainfall events, *Water Research*, 104, 340-348.
- Ding, L., Wang, D., Li, L., Jia, Y., Ma, J., Wang, F., and van der Hoek, J. P. (2022). Adsorption of humic acid fractions by a magnetic ion exchange resin, *Water Science and Technology*, 85(7), 2129-2144.
- Dittmar, T., Koch, B., Hertkorn, N., and Kattner, G. (2008). A simple and efficient method for the solid phase extraction of dissolved organic matter (SPE DOM) from seawater, *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(6), 230-235.
- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M., and Parlanti, E. (2009). Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary, *Organic Geochemistry*, 40(6), 706-719.
- Hur, J. and Park, M. H. (2007). Fluorescence properties of size fractions of dissolved organic matter originated from different sources, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 23(4), 482-489. [Korean Literature]
- Hur, J., Shin, J. K., and Park, S. W. (2006). Characterizing fluorescence properties of dissolved organic matter for water quality management of rivers and lake, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 28(9), 940-948. [Korean Literature]
- Kwon, E. K. and Lee, W. (2021). Fate and characteristics of dissolved organic matters in a water reclamation facility, Korea, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 37(5), 355-362. [Korean Literature]
- Lee, M. H., Osburn, C. L., Shin, K. H., and Hur, J. (2018). New insight into the applicability of spectroscopic indices for dissolved organic matter (DOM) source discrimination in aquatic systems affected by biogeochemical processes, *Water Research*, 147, 164-176.
- Liu, S., Feng, W., Song, F., Li, T., Guo, W., Wang, B., Wang, H., and Wu, F. (2019). Photodegradation of algae and macrophyte-derived dissolved organic matter: A multi-method assessment of DOM transformation, *Limnologia*, 77(8), 125683.
- Ma, M., Liu, R., Liu, H., Qu, J., and Jefferson, W. (2012). Effects and mechanisms of pre-chlorination on *Microcystis aeruginosa* removal by alum coagulation: Significance of the released intracellular organic matter, *Separation and Purification Technology*, 86, 19-25.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M., and Sillanpää, M. (2010). Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 159(2), 189-197.
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T., and Andersen, D. T. (2001). Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity, *Limnology and Oceanography*, 46(1), 38-48.
- Miller, M. P., McKnight, D. M., Chapra, S. C., and Williams, M. W. (2009). A model of degradation and production of three pools of dissolved organic matter in an alpine lake, *Limnology and Oceanography*, 54(6), 2213-2227.
- Nguyen, H V. M. and Hur, J. (2011). Tracing the sources of refractory dissolved organic matter in a large artificial lake using multiple analytical tools, *Chemosphere*, 85(5), 782-789.
- Raeke, J., Lechtenfeld, O. J., Wagner, M., Herzsprung, P., and Reemtsma, T. (2016). Selectivity of solid phase extraction of freshwater dissolved organic matter and its effect on ultrahigh resolution mass spectra, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18(7), 918-927.
- Shang, R., Vuong, F., Hu, J., Li, S., Kemperman, A. J., Nijmeijer, K., Cornelissen, E. R., Heijman, S. G., and Rietveld, L. C. (2015). Hydraulically irreversible fouling on ceramic MF/UF membranes: Comparison of fouling indices, foulant composition and irreversible pore narrowing, *Separation and Purification Technology*, 147, 303-310.
- Shutova, Y., Rao, N., Zamyadi, A., Baker, A., Bridgeman, J., Lau, B., and Henderson, R. (2020). Characterisation of dissolved organic matter to optimise powdered activated carbon and clarification removal efficiency, *Environmental Science Water Research & Technology*, 6(8), 2065-2077.
- Smolander, A. and Kitunen, V. (2002). Soil microbial activities and characteristics of dissolved organic C and N in relation to tree species, *Soil Biology and Biochemistry*, 34(5), 651-660.
- Stedmon, C. A. and Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial, *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572-579.
- Wang, D., Zhao, Y., Xie, J., Chow, C. W., and van Leeuwen,

- J. (2013). Characterizing DOM and removal by enhanced coagulation: A survey with typical Chinese source waters, *Separation and Purification Technology*, 110, 188-195.
- Yang, L., Hur, J., and Zhuang, W. (2015). Occurrence and behaviors of fluorescence EEM-PARAFAC components in drinking water and wastewater treatment systems and their applications: A review, *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), 6500-6510.
- Yang, X., Guo, W., and Shen, Q. (2011). Formation of disinfection byproducts from chlor (am) ination of algal organic matter, *Journal of Hazardous Materials*, 197, 378-388.
- You, Y., Park, J., Lee, B., and Lee, S. (2021). Analysis of optical properties of organic carbon for real-time monitoring, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 37(5), 344-354. [Korean Literature]