

차등 3차원 형광 여기-방출 매트릭스를 이용한 다양한 기원의 용존 유기물질 트리할로메탄 생성능 예측

배경록¹ · 허진^{2,*}

¹세종대학교 환경에너지융합학과, ²세종대학교 환경에너지공간융합학과

Prediction of Trihalomethanes Formation Potential of Dissolved Organic Matter with Various Sources Using Differential Fluorescence 3D-Excitation-Emission Matrix (EEM)

Kyung Rok Bae¹ · Jin Hur^{2,*}

¹Department of Environment and Energy, Sejong University

²Department of Engineering Environment, Energy and Geoinformatics, Sejong University

(Received 24 November 2021, Revised 28 January 2022, Accepted 8 February 2022)

Abstract

This study aimed to maximize the potential of fluorescence 3D excitation-emission matrix (EEM) for predicting the trihalomethane formation potential (THMFP) of DOM with various sources. Fluorescence spectroscopy is a useful tool for characterizing dissolved organic matter (DOM). In this study, differential spectroscopy was applied to EEM for the prediction of THMFP, in which the difference between the EEM before and after chlorination was taken into account to obtain the differential EEM (DEEM). For characterization of the original EEM or the DEEM, the maximum intensities of several different fluorescence regions in EEM, fluorescence EEM regional integration (FRI), and humification index (HIX) were calculated and used for the surrogates for THMFP prediction. After chlorination, the fluorescence intensity decreased by 77% to 93%. In leaf-derived and effluent DOM, there was a significant decrease in the protein-like peak, while a more pronounced decrease was observed in the humic-like peak of river DOM. In general, leaf-derived and effluent DOM exhibited a relatively lower THMFP than the river DOM. Our results were consistent with the high correlations between humic-like fluorescence and THMFP previously reported. In this study, HIX ($r=0.815$, $p<0.001$), FRI region V ($r=0.727$, $p<0.001$), humic-like peak ($r=0.827$, $p<0.001$) from DEEM presented very high correlations with THMFP. When the humic-like peak intensity was converted to a logarithmic scale, a higher correlation was obtained ($r=0.928$, $p<0.001$). This finding suggests that the humic-like peak in DEEM can serve as a universal predictor for THM formation of DOM with various origins.

Key words : Differential EEM (DEEM), Dissolved organic matter (DOM), Fluorescence, Trihalomethanes formation potential (THMFP)

¹ 석사과정(Master Student), bawu4393@naver.com, https://orcid.org/0000-0001-5234-6546

² Corresponding author, 교수(Professor), jinhur@sejong.edu, 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 내 어디에나 존재하며 자연적 혹은 인위적으로 형성된 유기 물질을 총칭한다. DOM은 수백에서 수십만 달톤(Da)까지의 다양한 분자량을 가지며, 아마이드, 카르복실, 하이드록실, 케톤 등의 다양한 작용기를 포함한 지방족 및 방향족 탄화수소가 복합적으로 혼합된 비 균질적인 구조를 갖는다. 또한, 생성 기원에 따라 내부생성 유기물과 외부유입 유기물로 구분될 수 있으며, 기원에 따른 구조적인 특성도 다르게 나타난다. DOM은 수계 내에서 영양소와 에너지를 유기물에 공급하고, 탄소 순환으로 탄소 운반자 역할을 하며, 미량 금속과 소수성 유기 오염물질을 결합시켜 이동성과 독성을 변화시킨다(Steinburg, 2003). 또한, 수처리 공정 내에서는 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)의 전구체로 작용한다고 알려져 있다(Krasner et al., 2005). 염소계 소독부산물 중 대표적인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)과 할로아세트산(haloacetic acids, HAAs)은 독성을 가진 발암물질이기 때문에 특정 농도 이하로 규제되고 있다(THMs: 0.1 mg/L 이하, HAAs: 0.1 mg/L 이하). DBPs의 형성은 DOM 농도에 비례하여 증가하지만, DOM의 방향족 함량과 소수성 특성과의 연관성이 높은 것으로 알려져 있다(Roccaro et al., 2009).

UV 흡광과 형광 여기-방출 매트릭스(excitation-emission matrix, EEM) 스펙트럼에서 관찰되는 DOM 분광 특성은 DOM 성상과 관련이 있으며, DBPs의 모니터링 및 예측을 위한 도구로 사용된다(Li et al., 2016). 특정 파장에서의 흡광도(UV₂₅₄, UV₂₇₂), 흡광도 기울기 지수와 같은 UV 지표는 총 유기할로젠 화합물(total organic halogen, TOX), 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)을 포함한 DBP와 좋은 상관관계를 갖고 있으며(Li et al., 2016), 다른 기존 연구에서는 단일 기원 DOM에 대해 소독 전과 후의 272 nm 파장대에서의 흡광도 값의 차이를 이용한 차등 UV 스펙트럼(Differential UV spectra, DUV)을 이용하여 소독부산물 생성능(disinfection by-products formation potential, DBFP)을 예측한 바 있다(Beauchamp et al., 2018; Li et al., 1998). 형광 EEM은 지난 20여년간 DOM의 성분 중 휴믹 부분과 단백질(혹은 방향족 아미노산) 부분에 대한 특성화를 위해 광범위하게 적용되어 왔다(Beggs et al., 2013; Cheng et al., 2004; Win et al., 2000). Fluorescence regional integration (FRI) 혹은 Parallel factor analysis (PARAFAC)은 EEM 내 형광 유기물을 정량화하기 위한 도구로 사용되어 왔으며, DBPs를 예측하기 위한 좋은 대안으로 제시되었다. 형광 EEM에 대한 PARAFAC 모델링을 통해 THM의 전구 물질을 예측한 이전 연구가 있었으나(Hua et al., 2010), 소독 전과 후의 형광 EEM 변화에 기반한 EEM 차등법과 이를 다양한 DOM 기원에 적용한 연구 사례는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 다양한 기원의 DOM 시료를 대상으로 형광 EEM에 대해 스펙트럼 차등법 즉, 차등 형광 EEM (differential EEM, DEEM)을 적용하여, DBFP를 예측할 수 있는지 적용 가능성을 탐구하고자 하였다. 이를 위해 하천, 낙엽, 처리된

방류수의 3가지 서로 다른 기원 DOM 시료를 사용하여 (1) 염소 첨가에 따른 형광 EEM 스펙트럼 변화 양상을 조사하고, (2) 염소 소독 전과 후의 DEEM 자료를 활용하여 염소와 반응성이 있는 형광 특성을 파악하고, (3) 형광 파장 영역대 내 트리할로메탄 생성능(trihalomethane formation potential, THMFP)과의 상관성이 높은 형광 특성을 예측자로 제시하고자 하였다.

2. Materials and Methods

2.1 시료 채취 및 전처리

2.1.1 시료

본 연구에서는 표준 물질 2개와 현장 시료 3개를 포함하여 총 5종류의 DOM 시료를 사용하였다. 표준 시료로는 International Humic Substances Society (IHSS)에서 구매한 Suwannee River Fulvic Acid (SRFA, 2S101F), Suwannee River NOM (SRNOM, 2R101N)을 사용하였다. 현장 DOM 시료로는 중랑천(River DOM, 37°33'10"N 127°03'58"E), 낙엽(Leaf DOM, 35°55'55"N 128°53'29"E), 방류수(Effluent, 서산 대죽 공공 폐수 처리시설 폐수 방류수)를 사용하였다. 중랑천의 경우 비 강우기(2021.04.) 중 시료 채취를 진행하였다. 방류수는 기초유기화합물, 기초무기화합물, 합성수지 및 기타플라스틱 물질 제조시설에서 배출하는 산업 폐수를 유입수라고 있으며 염소 및 자외선 소독, 생물학적 처리, 생물여과 처리 공정을 통해 폐수를 처리하고 있는 처리 시설에서 시료를 채취하였다.

2.1.2 전처리

SRFA와 SRNOM의 경우, 분말 형태의 시료 40 mg을 3차 증류수 1 L에 충분히 녹인 후 사용하였다. 낙엽은 water soluble organic matter (WSOM) 추출 방법을 토대로 추출하였다. 낙엽 전처리를 위해 증류수로 씻어 이물질을 제거하고 1 cm² 이하의 크기로 자른 후, 3일간 45°C에서 건조하였다. 이후 믹서로 갈아, 2 mm 체에 걸러진 시료를 증류수와 1:20 비율로 혼합하고 실온(~25°C)에서 150 rpm 속도로 24시간 교반하였다. 중랑천과 방류수는 전처리 과정 없이 필터만 진행하였으며, 모든 시료는 분석 전 0.45 µm Cellulose Acetate membrane filter (ADVANTEC) 여과지로 여과 후 사용하였다.

2.2 DOM 특성화를 위한 분석 방법

2.2.1 DOC 농도

용존 유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC) 농도는 총 유기탄소 분석기(Shimadzu L-series TOC-CHP, Kyoto, Japan)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2 UV 흡광도

UV 흡광도 분석은 자외선-가시광선 분광 광도계(UV-visible Spectrophotometer UV-1800, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용

하여 200 nm에서 800 nm의 파장 범위에서 1 nm 간격으로 측정하였다. 고유 흡광계수(specific UV absorbance, SUVA) 값은 254 nm 파장에서의 흡광도 값을 DOC 농도로 나누어준 후, 100을 곱하여 산출하였다.

2.2.3 형광 EEM

형광 여기-방출 매트릭스는 형광 광도계(Fluorescence spectrophotometer F-7000, HITACHI, Tokyo, Japan)를 사용하여 분석하였다. 여기 파장(Excitation, Ex)은 5 nm 간격으로 220 nm에서 500 nm까지, 방출 파장(Emission, Em)은 1 nm 간격으로 280 nm에서 550 nm까지 측정하였으며, slit은 모두 10 nm로 고정하였다. 형광 분광계는 Ex 램프와 Em 검출기를 보정하여 조정하였다. 물에 의한 칼리산란 현상을 제거하기 위해 원 EEM에서 순수 물의 형광 자료를 차감하였다. 모든 형광 세기는 350 nm (Em)에서 라만 피크의 형광 세기를 이용하여 라만 단위(Raman units, R.U.; Lawaetz and Stedmon, 2009)로 정규화하였다.

DOM의 형광 EEM 주요 특성 구분을 위해, 형광 피크 세기, FRI, 형광 지표를 이용하였다(Table 1). 형광 피크 세기는 이전 문헌(Baker, 2001)에서 정의된 세 가지 형광 파장 영역대, 즉 단백질 유사(Ex/Em: 275 nm/350 nm), 펠빅산 유사(Ex/Em: 320~340 nm/410~430 nm), 휴믹산 유사(Ex/Em: 370~390 nm/460~480 nm)를 이용하였으며, 주요 형광 특성으로 위에서 정의한 파장 영역대 내 최대 피크값을 취하였다. FRI는 이전 문헌(Chen et al., 2003)에서 정의된 5가지 영역(Region I; Ex/Em: 220~250 nm/280~330 nm, Region II; Ex/Em: 220~250 nm/350~380 nm, Region III; Ex/Em: 220~250 nm/380~550 nm, Region IV; Ex/Em: 250~340 nm/280~380 nm, Region V; Ex/Em: 250~500 nm/380~550 nm)의 구간별 형광 세기 적분값을 이용하였다(Table 1). 휴믹화 지표(Humification index, HIX)는 방출 파장 Em 254 nm에서의 여기 파장 형광 세기 파장 구간별 합 비율($\sum Ex\ 435\sim 480\text{ nm} / \sum Ex\ 300\sim 345\text{ nm}$) 값을 사용하였다(Zsolnay et al., 1999). 생물학적 지표(Biological index, BIX)는 Em 310 nm에서의 여기 파장 형광

세기 비율(Ex 380 nm/Ex 430 nm)을 사용하였다(Huguet et al., 2009). 형광 지표(Fluorescence index, FI)의 경우 방출 파장 Em 370 nm에서의 여기 파장 형광 세기 비율(Ex 450 nm/Ex 500 nm)을 이용하였다(McKnight et al., 2001).

2.2.4 차등 스펙트럼 계산

DEEM은 (1)의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\Delta EEM = EEM_{\text{initial}} - EEM_{\text{chlorinated}} \tag{1}$$

EEM_{initial}은 염소 소독 이전의 형광 EEM 자료이고, EEM_{chlorinated}은 염소 소독 이후의 형광 EEM 자료를 의미한다. ΔEEM은 염소 소독 이전 자료에서 소독 이후의 자료를 차감한 것으로, DEEM을 의미한다.

2.3 소독부산물 생성능 평가

DOM 소독부산물 생성능 연구를 위해 표준시험방법(5710 B)에 따라 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 탄소계 소독부산물 중 대표적인 트리할로메탄(클로로포름, 브로모포름, 디브로모클로로메탄, 브로모디클로로메탄: CHCl₃, Br₂CH, ClBr₂CH, Cl₂BrCH)을 대상으로 하였으며, 네 종류의 트리할로메탄이 포함된 표준 물질(Trihalomethanes Calibration Mix, Supelco)을 이용하여 별도 검량선을 작성하였다.

모든 DOM 시료는 증류수로 희석하여 일정한 DOC 농도(3 mg-C/L)로 희석하고, 시료 50 mL 당 인산염 완충액을 1 mL 주입하여 pH 7로 적정하였다. 염소 소독은 표준 물질의 경우 0~3 mg-Cl/L 사이에서 0.5 mg-Cl/L씩 증가시키고, 현장 시료의 경우 0~3 mg-Cl/L 사이에서 1 mg-Cl/L씩 증가시키면서 염소 소독을 진행하였다. 염소 소독을 위해 차아염소산나트륨(NaOCl, Sigam Aldrich, 10~15% available chlorine)을 여유공간이 없도록 갈색 유리 바이알 내 DOM 시료에 적정하였으며, 이후 테플론 뚜껑으로 밀봉하여 암실에서 25°C로 3일간 배양하였다. 3일 후, 염소 처리가 완료된 시료는 10% 아황산 나트륨을 주입하여 소독 작용을 멈추게 하였다. Methyl tert-

Table 1. EEM wavelength ranges, FRI ranges, and the calculation equations for the fluorescence indices used for DOM characterization in this study

		Range			
		Ex (nm)	Em (nm)	Method of calculation	
EEM peak	Protein-like	275	350	HIX	$\frac{\sum_{i=345}^{i=480} I_{i,254}}{\sum_{j=300}^{j=435} I_{j,254}}$
	Fulvic-like	320~340	410~430		
	Humic-like	370~390	460~480		
FRI	Region I	220~250	280~330	Fluorescence index	$I_{380,310} / I_{310,430}$
	Region II	220~250	350~380		
	Region III	220~250	380~550		
	Region IV	250~340	280~380		
	Region V	250~500	380~550		
				FI	$I_{450,370} / I_{500,370}$

I_{ex, em}: Fluorescence intensity at a specific excitation and emission wavelength.

butyl ether (MTBE) 용액에 내부표준물질로써 1,3-디브로모프로판올을 주입하여 액-액 추출법을 사용하여 트리할로메탄을 추출하였다. 전자 포획 검출기가 부착된 가스 크로마토그래피 (GC- μ ECD, Agilent 6890, California, USA)로 추출한 시료를 분석하였으며, US EPA 551.2 (Xue et al., 2008)의 방법을 이용하여 추출한 트리할로메탄 농도를 측정하였다.

3. Results and Discussion

3.1 형광 분석을 이용한 유기물 특성화

본 연구에서 사용한 시료(SRFA, SRNOM, 증량천, 낙엽, 방류수)의 성상을 형광 측정을 통해 얻은 형광 지표(HIX, BIX, FI)와 FRI값을 사용하여 비교하였다(Table 2).

하천 기원 시료인 SRFA와 SRNOM, 증량천의 경우 일반적으로 휴믹물질 분포와 관련성이 높다고 알려져 있는 HIX와 Regions III, V 값의 비율이 다른 시료들에 비해 높은 수준으로 나타났다. SRFA, SRNOM, 증량천 시료의 순서로 HIX값은 18.7 ± 1.3 , 5.4 ± 3.8 , 2.2 ± 0.3 , Region III 값의 비율은 46%, 40%, 26%, Region V 값의 비율은 27%, 22%, 16%로 감소하였다. 낙엽과 방류수 기원 시료는 상대적으로 낮은 HIX (1.1 ± 0.1 , 0.7 ± 0.6), Region III (17%, 15%), Region V (11%, 6%) 값을 나타내었으나, 단백질 유사 영역이라고 알려져 있는 Region I, II 값의 비율의 합이 각각 52%, 51%로 나타나 휴믹 유사 형광 구간의 합(28%, 21%)보다 더 높은 수준을 보였다. 특히 방류수 시료의 경우, 높은 BIX (2.0 ± 0.2)와 FI (2.2 ± 0.1) 값을 보였는데, 이는 하폐수 처리 시설 내 생물학적 처리 과정 중 생성된 미생물 기원의 유기물 영향을 보이는 것으로 해석할 수 있다.

3.2 기원에 따른 트리할로메탄 생성능 비교

각 기원별 트리할로메탄 생성능의 비교를 위해 시료는 모두 3 mg-C/L로 동일한 조건에서 염소 소독을 진행하였으며, 최대 농도(3 mg-Cl/L)로 염소 소독을 진행한 후 유기탄소(mg-C) 당 트리할로메탄 생성능(specific trihalomethane formation

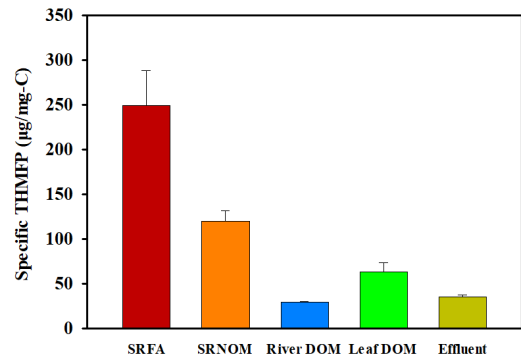


Fig. 1. Specific trihalomethane formation potential (STHMFP) of different DOM samples chlorinated at 3 mg-Cl/L. Error bars represent standard deviation based on triplicate analysis.

potential, STHMFP)을 기원별로 나타내었다(Fig. 1). 그 결과, 트리할로메탄 생성능은 SRFA > SRNOM > Leaf DOM > Effluent > River DOM 순으로 동일한 농도의 시료에서도 다양한 트리할로메탄 생성능이 나타났으며, SRFA에서 최대 295 µg/mg-C로 증량천의 29 µg/mg-C보다 10배 높은 트리할로메탄 생성능을 보였다.

이전 문헌(Ballschmiter, 2003; Singer, 1999)에 따르면, 트리할로메탄 생성능은 유기물의 방향족 탄소 함량에 비례하여 증가한다고 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서 측정된 트리할로메탄 생성능 결과와 이전 문헌에서 보고된 값을 비교하기 위해 농도와 독립적인 대표적 유기물 성상인 SUVA₂₅₄ 값과 DOC로 나눈 트리할로메탄 생성능 혹은 고유 트리할로메탄 생성능(STHMFP)을 사용하였다(Table 3). 본 연구에서 사용한 유기물 시료 중 비교적 SUVA₂₅₄ 값이 높은 SRFA (5.1 ± 0.7)와 SRNOM (4.6 ± 0.1)이 각각 249 ± 39 µg-THM/mg-C, 120 ± 12 µg-THM/mg-C의 높은 STHMFP 값을 보였다. STHMFP 값이 염소 소독 시간 및 온도 등 소독 조건의 영향을 상당히 받음에도 불구하고, 본 연구 결과와 이전 문헌 값 모두 전반적으로 SUVA₂₅₄ 값이 증가함에 따라 STHMFP도 함께 증가

Table 2. Fluorescence indices (HIX, BIX, and FI) and the five regional integration values of different DOM sources based on the FRI method (average \pm standard deviation). The relative contribution of each region was expressed in parentheses below the FRI values

Sources	Fluorescence index			FRI				
	HIX	BIX	FI	Region I	Region II	Region III	Region IV	Region V
SRFA	18.69 ± 1.30	0.40 ± 0.00	1.28 ± 0.01	0.02 ± 0.00 (3%)	0.10 ± 0.01 (15%)	0.31 ± 0.02 (46%)	0.06 ± 0.00 (9%)	0.18 ± 0.01 (27%)
SRNOM	5.36 ± 3.75	0.45 ± 0.01	1.34 ± 0.01	0.07 ± 0.04 (10%)	0.10 ± 0.01 (14%)	0.29 ± 0.00 (40%)	0.10 ± 0.03 (14%)	0.16 ± 0.00 (22%)
River DOM	2.24 ± 0.27	0.96 ± 0.07	2.09 ± 0.05	0.06 ± 0.00 (11%)	0.15 ± 0.02 (26%)	0.12 ± 0.01 (21%)	0.15 ± 0.02 (26%)	0.09 ± 0.01 (16%)
Leaf DOM	1.07 ± 0.12	0.52 ± 0.03	1.56 ± 0.01	0.08 ± 0.01 (23%)	0.10 ± 0.03 (29%)	0.06 ± 0.01 (17%)	0.07 ± 0.01 (20%)	0.04 ± 0.01 (11%)
Effluent	0.73 ± 0.62	2.03 ± 0.19	2.17 ± 0.06	0.29 ± 0.13 (26%)	0.28 ± 0.03 (25%)	0.17 ± 0.01 (15%)	0.31 ± 0.10 (28%)	0.07 ± 0.00 (6%)

Table 3. Comparison of specific trihalomethane formation potential (STHMFP) of DOM samples for the present study and previous literature

Sources	Condition		SUVA ₂₅₄	STHMFP	Literatures
	Chlorination	Contact time, Temperature			
	[mg-Cl mg-C ⁻¹]	[Day], [°C]	[L mg-C ⁻¹ m ⁻¹]	[µg-THM mg-C ⁻¹]	
SRFA	0-1	3, 25	5.08±0.73	249.3±38.8	In this study
SRNOM			4.60±0.06	119.8±12.0	
River DOM			1.64±0.04	88.7±2.7	
Leaf DOM			2.06±0.12	63.6±9.9	
Effluent			0.86±0.14	35.4±2.2	
River DOM	3	3, 20	1.19	43.3	(Kim and Yu, 2005)
	3.57	7, 25	1.81	50.0	(Sirivedhin and Gray, 2005)
	4	3, 25	1.83-2.03	13.0-71.3	(Hao et al., 2017)
	1-4	7, 25	3.10±0.40	72.1±12.7	(Engelage et al., 2009)
	1±0.4	1, 25	2.20-5.00	25.8-42.2	(Zhang et al., 2011)
Leaf DOM	5	1, 22	1.36	40.0±3.6	(Jian et al., 2016)
	5	1, 22	0.96	45.6±0.5	(Jian et al., 2016)
	5	3, 20	6.04	70.2±3.6	(Sun et al., 2018)
Effluent	13.33	3, 25	1.94	91.4	(Wong et al., 2007)
	13.33	3, 25	2	84.9	(Wong et al., 2007)
	2.5	1, 25	1.63-1.69	102.6-119.8	(Chen et al., 2015)

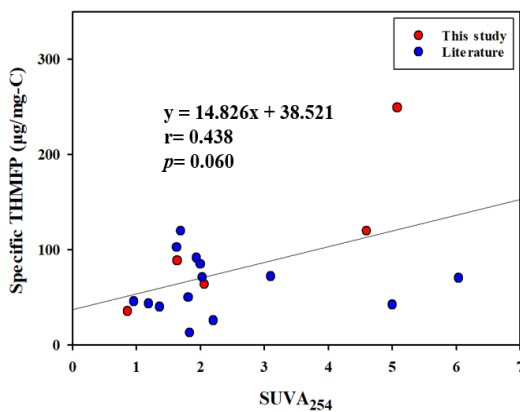


Fig. 2. Correlation with STHMFP and SUVA₂₅₄ used in this study (red symbols) and literature (blue symbols).

하는 경향을 보였다(Fig. 2). 그러나, 상관성 분석 결과에서는 유의미한 상관성을 발견하지 못하였다($p=0.06$). 이는 다양한 기원의 DOM에 대해서 SUVA₂₅₄ 값을 사용한 트리할로메탄 생성능 예측에 한계가 있음을 시사한다.

3.3 염소 주입에 따른 차등 형광 3D-EEM 변화

5가지 시료(SRFA, SRNOM, 중랑천, 낙엽, 방류수)에 대하여 염소 소독하지 않은 시료(Group A), 1 mg-Cl/L로 염소 소독을 진행한 시료(Group B), Group A에서 Group B를 가감한 DEEM (Group C)의 형광 EEM plot을 Fig. 3에 나타내었다.

염소 소독 전(Fig. 3. Group A)의 SRFA, SRNOM, 중랑천은 일반적으로 펠빅산 유사 형광 영역(Ex/Em: ~260 nm/~440

nm)과 휴믹산 유사 형광 영역(Ex/Em: ~340 nm/~440 nm)에서 뚜렷한 피크가 존재하였다(Fig. 3. a, d, g). 낙엽과 방류수의 경우, 단백질 유사 형광 영역(Ex/Em: ~270 nm/~332 nm)에서 가장 큰 형광 피크가 발견되었으며, 펠빅산 유사 영역과 휴믹산 유사 영역에서는 단백질 유사 영역에 비해 상대적으로 작은 피크가 발견되었다(Fig. 3. j, m). 1 mg-Cl/L로 염소 소독을 진행한 결과(Fig. 3. Group B), 적은 염소 농도에도 낙엽과 방류수는 대부분 형광 성분이 사라진 것을 확인할 수 있다(Fig. 3. k, n). 최대 염소 농도(3 mg-Cl/L)로 소독을 진행한 후에는 방류수에서 1.11±0.32 R.U. (93.2±1.8%)로 최대 형광 세기 감소율을 보였고, SRNOM에서 0.38±0.04 R.U. (77.0±1.8%)로 최소 형광 세기 감소율을 보였다. 강 기원 시료인 SRFA, SRNOM, 중랑천의 형광 세기는 일반적으로 휴믹산 유사 영역대라고 정의되는 피크인 Ex (nm)/Em (nm): 260/449, 230/433, 245/412에서 각각 0.44±0.03 R.U. (82.4±4.2%), 0.36±0.01 R.U. (78.1±1.8%), 0.24±0.01 R.U. (92.4±2.8%) 감소하였고, 낙엽, 방류수 형광 세기는 일반적으로 단백질 유사 영역대라고 정의되는 피크인 Ex (nm)/Em (nm): 220/332, 270/302에서 각각 0.14±0.03 R.U. (96.6±3.7%), 0.95±0.70 R.U. (100%)만큼 감소하였다. 형광 세기 감소율은 단백질 유사 영역대에서 주요한 피크를 보이는 낙엽, 방류수에서 평균 98.3%로, 휴믹산 유사 영역대에서 주요한 피크를 보이는 강 기원 시료들의 형광 감소율 평균인 83.3%보다 상대적으로 더 높게 나타났으며, 이는 형광의 단백질 유사 영역이 휴믹산 유사 영역보다 염소와의 반응성이 더 좋다는 이전 연구 결과와 일치한다(Beggs and Summers, 2011).

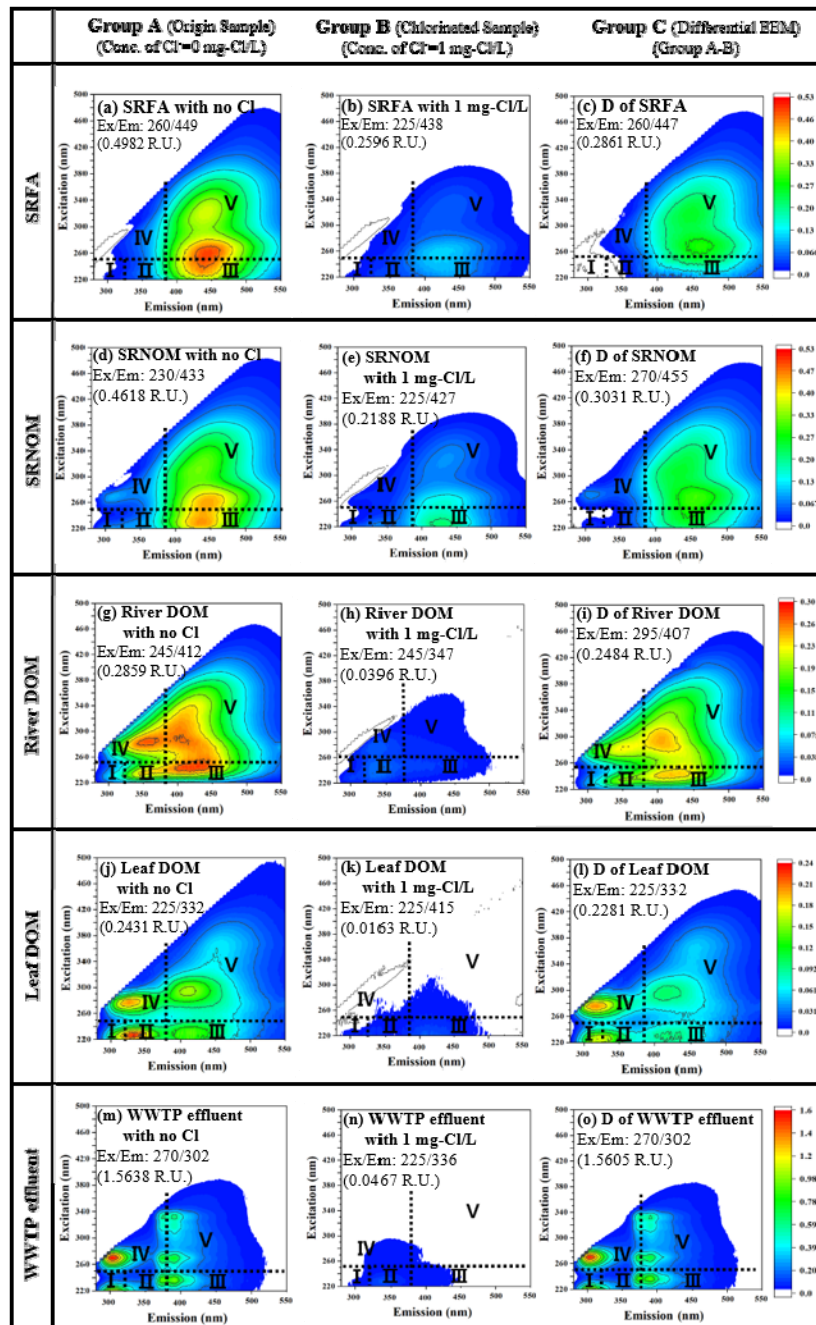


Fig. 3. Fluorescence EEM of different DOM samples before chlorination (Group A; a, d, g, j, m), after chlorination (Group B; b, e, h, k, n), and differential EEM (Group C; c, f, i, l, o).

3.4 다양한 형광 특성과 트리할로메탄 생성능과의 상관관계

3.4.1 EEM과 DEEM을 이용한 형광 특성과 트리할로메탄 생성능의 상관관계

원 EEM 및 DEEM을 활용한 DOM 트리할로메탄 생성능 예측 가능성을 평가하기 위하여 염소 농도를 증가시키면서 모든 기원 시료에 대하여 형광 지표인 HIX, 다섯 가지 FRI region, 세 가지 파장 영역대에서의 최대 피크 값과 트리할로메탄 생성능의 상관성 분석을 진행하였다(Table 4). 원 EEM

을 이용한 상관성 분석에서는 Region IV ($r=0.376$, $p < 0.001$)와 단백질 유사 영역 피크($r=0.430$, $p < 0.001$)를 제외한 나머지 형광 특성에서는 트리할로메탄 생성능과의 상관성을 찾기 어려웠다. 그러나, DEEM 을 이용한 상관성 분석에서는 단백질 유사 영역 피크($r=0.364$, $p=0.096$)를 제외한 나머지 형광 특성에서의 트리할로메탄 생성능과의 상관관계는 매우 유의미했다. 그 중, 휴믹 성분을 나타내는 지표인 HIX ($r=0.815$, $p < 0.001$), Region V ($r=0.727$, $p < 0.001$), 휴믹산 유사 영역 피크($r=0.827$, $p < 0.001$)에서 가장 높은 상관성을 보였는데 (Fig. 4), 이 결과는 DOM의 기원과 상관없이 휴믹 성분이 트

Table 4. Correlation coefficients (r values) between THMFP and the obtained optical values including original and differential spectra in this study

	Index	FRI region					Baker's peak		
	HIX	I	II	III	IV	V	Protein	Fulvic	Humic
Original EEM (n=28)	r=0.313 p=0.104	r=0.356 p=0.0628	r=0.282 p=0.145	r=0.0791 p=0.689	r=0.376*	r=0.203 p=0.301	r=0.430*	r=0.200 p=0.317	r=0.348 p=0.075
Differential EEM (n=23)	r=0.815***	r=0.507*	r=0.438*	r=0.560**	r=0.490*	r=0.727***	r=0.364 p=0.096	r=0.579**	r=0.827***

*, p < 0.05, **, p < 0.01, ***, p < 0.001
Based on triplicate analysis.

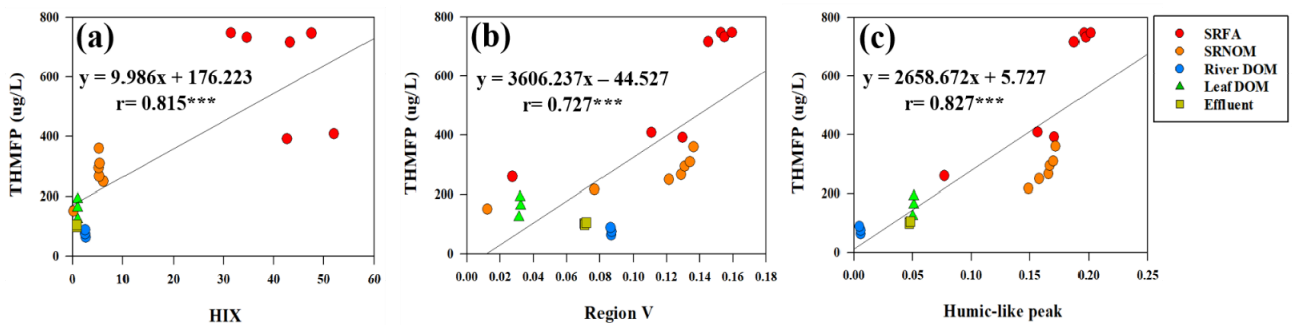


Fig. 4. Correlations of THMFP with differential EEM HIX (a), FRI region V (b), and humic-like peak (c). The highest peak of the humic-like peak was selected from (Humic-like region; Ex/Em: 370-390 nm/460-480 nm) according to the reference (Baker, 2001).

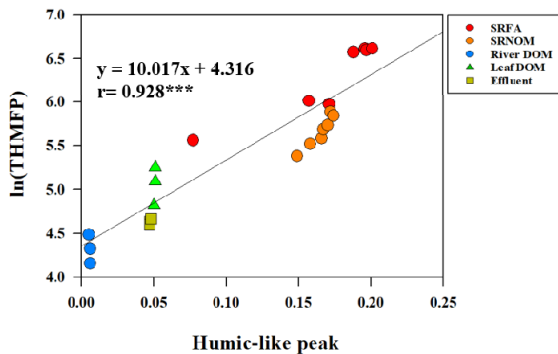


Fig. 5. Correlation between ln (THMFP) and the humic-like peak of DEEM.

리할로메탄 생성에 주요 전구체 역할을 한다는 이전 연구 결과와 일치한다(Pifer and Fairey, 2012; Reckhow et al., 1990).

3.4.2 DEEM의 휴믹산 유사 영역의 형광 피크와 ln (THMFP)와의 상관관계

모든 형광 특성 중 DEEM을 이용한 휴믹산 유사 영역 피크 값과 트리할로메탄 생성능은 지수함수적으로 증가하는 모습을 보인다. 따라서, 트리할로메탄 생성능에 자연로그를 취하여 상관성을 분석한 결과(Fig. 5), $r=0.928$, $p < 0.001$ 로 매우 유의미한 상관성을 얻을 수 있다. 이는 THMFP 값을 로그화하기 전의 상관성 분석 결과($r=0.827$, $p < 0.001$)보다 높은 상관성을 보인다.

4. Conclusion

DOM 시료는 기원에 따라 각각 다른 형광 특성을 보였다. 또한 같은 DOC 농도(3 mg-C/L)에도 불구하고 최대 10배의 상이한 트리할로메탄 생성능이 관찰되었으며 그 수치는 다음과 같은 순서로 높았다: SRFA > SRNOM > Leaf DOM > Effluent > River DOM. 염소 소독이 순차적으로 진행됨에 따른 형광 세기가 낮아지는 경향을 보였으며 그 변화 차이는 염소 소독부산물과 상관성을 보였다. 차등 형광 여기-방출 매트릭스 방법을 이용하여 그 차이를 극대화한 결과, DEEM에서 휴믹 성분과 관련 있는 HIX ($r=0.815$, $p < 0.001$), Region V ($r=0.727$, $p < 0.001$), 휴믹산 유사 영역 피크($r=0.827$, $p < 0.001$)가 THMFP와 가장 높은 상관성을 보였다. 그 중 가장 휴믹산 유사 영역 피크와 트리할로메탄 생성능은 지수함수적으로 증가하는 경향을 보였으며, 로그화된 THMFP 값과 가장 높은 상관성($r=0.928$, $p < 0.001$)을 나타냈다. 본 연구결과는 DEEM의 휴믹 성분 형광 특성이 THMFP 지수값을 예측하는데 유용한 도구로 사용될 수 있음을 시사한다.

Acknowledgement

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원 수생태계 건강성 확보 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2020003030005).

References

- Baker, A. (2001). Fluorescence excitation– emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers, *Environmental Science & Technology*, 35(5), 948-953.
- Ballschmiter, K. (2003). Pattern and sources of naturally produced organohalogens in the marine environment: Biogenic formation of organohalogens, *Chemosphere*, 52(2), 313-324.
- Beauchamp, N., Laflamme, O., Simard, S., Dorea, C., Pelletier, G., Bouchard, C., and Rodriguez, M. (2018). Relationships between DBP concentrations and differential UV absorbance in full-scale conditions, *Water Research*, 131, 110-121.
- Beggs, K. M., Billica, J. A., Korak, J. A., Rosario Ortiz, F. L., McKnight, D. M., and Summers, R. S. (2013). Spectral evaluation of watershed DOM and DBP precursors, *Journal American Water Works Association*, 105(4), E173-E188.
- Beggs, K. M. and Summers, R. S. (2011). Character and chlorine reactivity of dissolved organic matter from a mountain pine beetle impacted watershed, *Environmental Science & Technology*, 45(13), 5717-5724.
- Chen, T., Xu, Y., Zhu, S., and Cui, F. (2015). Combining physico-chemical analysis with a *Daphnia magna* bioassay to evaluate a recycling technology for drinking water treatment plant waste residuals, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 368-376.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. A., and Booksh, K. (2003). Fluorescence excitation–Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, *Environmental Science & Technology*, 37(24), 5701-5710.
- Cheng, W. P., Chi, F. H., and Yu, R. F. (2004). Evaluating the efficiency of coagulation in the removal of dissolved organic carbon from reservoir water using fluorescence and ultraviolet photometry, *Environmental Monitoring and Assessment*, 98(1), 421-431.
- Engelage, S. K., Stringfellow, W. T., and Letain, T. (2009). Disinfection byproduct formation potentials of wetlands, agricultural drains, and rivers and the effect of biodegradation on trihalomethane precursors, *Journal of Environmental Quality*, 38(5), 1901-1908.
- Hao, R., Zhang, Y., Du, T., Yang, L., Adeleye, A. S., and Li, Y. (2017). Effect of water chemistry on disinfection by-product formation in the complex surface water system, *Chemosphere*, 172, 384-391.
- Hua, B., Veum, K., Yang, J., Jones, J., and Deng, B. (2010). Parallel factor analysis of fluorescence EEM spectra to identify THM precursors in lake waters, *Environmental Monitoring and Assessment*, 161(1), 71-81.
- 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.
- Jian, Q., Boyer, T. H., Yang, X., Xia, B., and Yang, X. (2016). Characteristics and DBP formation of dissolved organic matter from leachates of fresh and aged leaf litter, *Chemosphere*, 152, 335-344.
- Kim, M. H. and Yu, M. J. (2005). Characterization of NOM in the Han river and evaluation of treatability using UF - NF membrane, *Environmental Research*, 97(1), 116-123.
- Krasner, S. W., Chinn, R., Guo, Y. C., Hwang, C. J., Pastor, S. J., Scilimenti, M. J., Westerhoff, P., Chen, B., Chowdhury, Z. K., and Sinha, S. (2005). Contribution of wastewater to DBP formation, *AWWA 124th Annual Conference and Exposition: The World's Water Event*, AWWA Research Foundation, United States.
- Lawaetz, A. J. and Stedmon, C. A. (2009). Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water, *Applied Spectroscopy*, 63(8), 936-940.
- Li, C. W., Korshin, G. V., and Benjamin, M. M. (1998). Monitoring DBP formation with differential UV spectroscopy, *Journal American Water Works Association*, 90(8), 88-100.
- Li, W. T., Jin, J., Li, Q., Wu, C. F., Lu, H., Zhou, Q., and Li, A. M. (2016). Developing LED UV fluorescence sensors for online monitoring DOM and predicting DBPs formation potential during water treatment, *Water Research*, 93, 1-9.
- 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.
- Pifer, A. D. and Fairey, J. L. (2012). Improving on SUVA₂₅₄ using fluorescence-PARAFAC analysis and asymmetric flow-field flow fractionation for assessing disinfection byproduct formation and control, *Water Research*, 46(9), 2927-2936.
- Reckhow, D. A., Singer, P. C., and Malcolm, R. L. (1990). Chlorination of humic materials: Byproduct formation and chemical interpretations, *Environmental Science & Technology*, 24(11), 1655-1664.
- Roccaro, P., Vagliasindi, F. G., and Korshin, G. V. (2009). Changes in NOM fluorescence caused by chlorination and their associations with disinfection by-products formation, *Environmental Science & Technology*, 43(3), 724-729.
- Singer, P. C. (1999). Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by-products, *Water Science and Technology*, 40(9), 25-30.
- Sirivedhin, T. and Gray, K. A. (2005). 2. Comparison of the disinfection by-product formation potentials between a wastewater effluent and surface waters, *Water Research*, 39(6), 1025-1036.
- Steinburg, C. (2003). *Ecology of humic substances in freshwaters: Determinants from geochemistry to ecological niches*, New York, Springer.
- Sun, H., Song, X., Ye, T., Hu, J., Hong, H., Chen, J., Lin, H., and Yu, H. (2018). Formation of disinfection by-products during chlorination of organic matter from phoenix tree leaves and *Chlorella vulgaris*, *Environmental Pollution*, 243, 1887-1893.
- Win, Y., Kumke, M., Specht, C., Schindelin, A., Kolliopoulos,

- G., Ohlenbusch, G., Kleiser, G., Hesse, S., and Frimmel, F. (2000). Influence of oxidation of dissolved organic matter (DOM) on subsequent water treatment processes, *Water Research*, 34(7), 2098-2104.
- Wong, H., Mok, K., and Fan, X. (2007). Natural organic matter and formation of trihalomethanes in two water treatment processes, *Desalination*, 210(1-3), 44-51.
- Xue, S., Zhao, Q. L., Wei, L. L., and Jia, T. (2008). Effect of bromide ion on isolated fractions of dissolved organic matter in secondary effluent during chlorination, *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 25-33.
- Zhang, J., Yu, J., An, W., Liu, J., Wang, Y., Chen, Y., Tai, J., and Yang, M. (2011). Characterization of disinfection byproduct formation potential in 13 source waters in China, *Journal of Environmental Sciences*, 23(2), 183-188.
- Zsolnay, A., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B., and Saccomandi, F. (1999). Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying, *Chemosphere*, 38(1), 45-50.