

공학석사 학위논문

정수공정에서 유기물질의 특성변화와  
소독부산물 생성능 평가

지도교수 손 인 식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2005년 2월

부경대학교 산업대학원

토목공학과

조재현

# 이 논문을 조재현의 공학석사 학위논문으로 인준함

2004년 12월 18일

주 심 공학박사 이 상 호



위 원 공학박사 이 중 섭



위 원 공학박사 손 인 식



# 목 차

표 목 차 .....	vi
그림목차 .....	vii
Abstract .....	viii
<b>제 1 장 서론 .....</b>	<b>1</b>
<b>제 2 장 문헌연구 .....</b>	<b>3</b>
2.1 자연유기물질의 특징 .....	3
2.2 자연유기물질의 분류특성 .....	6
2.2.1 용해도에 의한 분류 .....	6
2.2.2 친수성/소수성 (Hydrophilic/Hydrophobic)에 의한 분류 .....	7
2.3 자연유기물질의 구조적 특성 .....	9
2.4 Humic substance의 성상별 특성화방법 .....	14
2.4.1 이온교환수지에 의한 분류 .....	14
2.4.2 분자량 분포특성에 의한 분류 .....	16
2.4.3 UV/Vis absorbance에 의한 특성 .....	18
2.5 유기물질의 분자량 분류 특성 .....	21
2.5.1 Humic substance의 분자 크기 .....	21
2.5.2 UF에 의한 분자량 분포 특성 실험 .....	22
2.5.3 UF 실험법(Logan-Jiang Method) .....	23
2.6 소독 부산물의 특성 .....	25
2.6.1 THMs 발생 특성 .....	25
2.6.2 전구물질의 분자량에 따른 THMs형성 .....	27
2.6.3 THM 제어(Trihalomethane Control) .....	28

<b>제 3 장 재료 및 방법</b> .....	<b>29</b>
3.1 자연유기물의 특성평가 .....	29
3.1.1 유기물의 성상별 분류 .....	29
3.1.2 유기물 분자량 분포 분석 .....	31
3.2 처리공정 .....	33
3.3 분석방법 .....	34
<b>제 4 장 결과 및 고찰</b> .....	<b>37</b>
4.1 상수원수의 일반적인 특성 .....	37
4.2 원수 유기물의 성상별 분류특성과 소독부산물 생성능 .....	38
4.3 정수처리공정에 의한 유기물 특성변화와 소독부산물 생성능 .....	42
4.4 오존주입량에 따른 유기물 특성변화 .....	50
4.5 응집제 주입량에 따른 유기물 특성변화 .....	52
<b>제 5 장 결론</b> .....	<b>54</b>
참고문헌 .....	55

## 표 목차

Table 2.1 Humic substances classification based on solubility .....	6
Table 2.2 Natural organic matter fractions and chemical groups .....	8
Table 2.3 Characterization of humic and fulvic acids (Ronald, 1981) .....	13
Table 2.4 Characteristics of NOM from Forge pond .....	19
Table 3.1 Analytical condition of GC/ECD .....	36
Table 4.1 Characteristics of raw water examined .....	37
Table 4.2 Organic fractions on DOC, UV254 and SUVA in raw water .....	38

## 그림 목차

Fig. 2.1 Structure of humic acid .....	12
Fig. 2.2 Structure of fulvic acid .....	12
Fig. 2.3 Structural formulas for DBPs. ....	26
Fig. 3.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation .....	30
Fig. 4.1 Distribution of organic fractions on DOC and SUVA in raw water ..	39
Fig. 4.2 Distribution of organic fraction in raw waters. ....	39
Fig. 4.3 THMFP and STHMFP of organic fraction for raw water. ....	41
Fig. 4.4 AMW distribution of raw water for DOC. ....	41
Fig. 4.5 Changes in DOC on organic fraction after each water treatment process .....	44
Fig. 4.6 Changes in UV <sub>254</sub> on organic fraction after each water treatment process ..	45
Fig. 4.7 Changes in SUVA on organic fraction after each water treatment process ..	46
Fig. 4.8 Effect of treatment process on THMFP at organic fractions .....	47
Fig. 4.9 Effect of treatment process on STHMFP at organic fractions .....	47
Fig. 4.10 Relation of THMFP and SUVA for each water treatment process ..	49
Fig. 4.11 Change in organic fraction on ozone dosage .....	51
Fig. 4.12 Change in organic fraction on coagulant dosage .....	53
Fig. 4.13 Change in organic fraction on coagulant dosage .....	53

# A study for Characteristics of Natural Organic Matter and THM Formation Potential for Water Treatment

Jae-Hyun Cho

*Department of Civil Engineering, Graduate School of Industry  
Pukyong National University*

## **Abstract**

Aquatic natural organic matter (NOM) which occurs ubiquitously in surface waters consists of both humic (i.e., humic and fulvic acids) and nonhumic components. NOM alone does not pose a threat to human health. But, NOM in general as well as certain constituents are problematic in water treatment. For instance, some of the NOM form carcinogenic byproducts during disinfection process. The Disinfection By-Products (DBPs) are formed during the reaction between a chemical disinfectant (e.g., chlorine) and NOM in water. As a result, the removal of NOM in general and DBPs precursors in particular has become significantly important and has been primary target in water treatment industry. Therefore, characterization of NOM can provide insight into water treatment process selection and applicability. Therefore, the objectives of this research are to evaluate change in characteristics of organic matter by water treatment and to investigate the variation of the disinfection byproduct formation potential.

## 제 1 장 서 론

상수원수의 수질에 대한 평가는 정수처리시설의 설계 및 운전과 공정변경 등에 많은 영향을 미치고 있다. 이러한 상수원수는 수계의 다양한 조건에 의해서 여러 가지 형태의 오염물이 함유되게 되며 이러한 오염물에 의하여 많은 문제점을 유발하게 된다. 상수원수의 오염을 야기 시키는 유발물질로는 자연유기물질 (NOM, natural organic matter), 농약, 음이온계면활성제 등이 있으며 이중 자연유기물질은 정수처리시 맛, 냄새, 색도를 유발하며 응집제 소비량을 증가시키고 급배수관망에서 잔류염소의 소비를 증가시키고 종속영양 박테리아에 대한 탄소원 공급으로 인한 미생물 재성장 문제를 야기한다고 알려져 있다. 정수처리공정에서 검출되는 자연유기물질은 소수성성분의 휴믹물질과 친수성성분의 비휴믹 물질로 알려져 있다. 이중 소수성 성분의 휴믹물질의 발생원은 토양이며 친수성성분의 비휴믹물질의 발생원은 생물학적 근원에 기초를 두고 있는 것으로 보고되고 있다 (DFDFDSF). 상수원수에 존재하는 자연유기물질은 인체에 유해한 소독부산물을 형성하는 전구물질로서 작용하기 때문에 많은 관심대상이 되고 있다. 이러한 유기물질은 일반적으로 염소처리에 의하여 발생하는 소독부산물로는 THMs (Trihalomethanes), HAA (Haloacetic acids), TOX (Total organic halide) 등이 있다. 정수처리공정에서 자연유기물질이 어떻게 거동하고 염소와 어떤 반응성을 나타내는지 이해하기 위해 자연유기물질의 구조, 작용기 및 분자량 분포 등을 포함한 물리적, 화학적인 분석등이 요구되어진다. 비극성 자연유기물은 특성화가 용이하고 소독부산물과의 관계가 상당히 규명되어 왔지만 극성 자연유기물질의 경우 물과 친화성이 크게 나타나기 때문에 특성화하기 어렵고 소독부산물과의 상관관계를 규명하기에 어려운 실정이다. 최근 국내 상수원수의 자연유기물질의 분획결과 친수성성분의 유기물질이 소수성성분의 유기물질에 비하여 높게 나타나고 급배수관망에서 소독부산물 생성율에 높은 기여도를 보이고 있는 연구결과들이 보고되면서 이에대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 자연유기물질은 각 공정에 대한 시설물들의 설계 및 시설물의 운전이나 관리 등에 주요 변수로 작용하고, 이러한 유기물질의 제거가 THM<sub>5</sub> 생성을 억제할 수 있으며 그 구체적인 제거 방안에 대한 집중적인 연구가 진행중이다(박 등, 1996). 그러므로, 원수의 유기물질 특

성을 더욱 세분화하고, 보다 정확한 물리·화학적 특성 및 그에 따른 제거 특성과 공정별 유기물질의 각 성상에 따른 분율의 변화를 관찰해서, 원수의 성상에 따른 가장 효율적인 유기물질의 제거방법을 도출하여야 하며 각 처리공정에서 발생하는 유기물의 특성변화에 의하여 처리공정의 개선과 운전조건을 효과적으로 유지하도록 하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 정수처리공정에서 자연유기물질의 특성을 평가하고 염소소독으로 발생하는 소독부산물 생성능을 평가함으로써 소독부산물 발생특성과 처리공정별 제어특성을 파악하고자 하며 또한 정수처리공정 개선과 처리공정의 도입을 위한 공정선택의 기초자료를 마련하고자 한다.

## 제 2 장 문헌연구

### 2.1 자연유기물질의 특징

천연수생 유기물은 주로 Humic substance로서 이는 모든 토양과 수 환경내 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다.(MacCarthy and Suffet, 1989). 또한 Humic Substances는 식물류에서 유래되는 lignins과 tannins의 분자간 응축(condensation)과정에 의하여 phenolic polymers가 형성된다. 이렇게 생성된 반응물질은 살아있거나 죽은 미생물의 대사산물과 결합하여 비정형질의 고분자 유기물질을 형성하게 된다. Humic substance는 그 구조가 매우 복잡하기 때문에 관능기의 특성, 금속 착화합물 특성, 산성적 특성에 관한 연구에 초점을 맞추어 왔다.

수생 humic substance는 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, humic acid는 산(<pH 2)이나 에틸 알콜에 불용성이다. Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500~2,000 dalton의 범위이고(Thurman et al., 1982). humic acid는 2,000 dalton 보다 더 큰 분자량을 가진다. Humic substance의 구성 성분은 그 특성과 유래에 대한 정보를 제공한다. 따라서 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 humic substance를 구성하는 관능기가 분류되어 왔다.

지표수에서 색도는 soil humus와 peat의 수용성 콜로이드 성분으로부터 유래된 자연 유래의 복잡한 유기 화합물에 의해 유발된다.(Hall and Packham, 1965) 지표수에서 발견되는 용존 유기탄소(DOC)는 주로 유역내의 토양 유출로 물에 유입되는 allochthonous이다. 광물질 토양내의 humic substance는 전형적으로 cellulose와 lignin을 포함하는 식물의 부패로부터 더 많이 유래한다(Malcolm, 1985). Allochthonous humic substance가 강이나 습지, 늪 등에서 주로 존재하는 반면에, autochthonous humic substance는 깨끗한 호수에서 일반적으로 발견된다(Steinberg and Muenster, 1985). Autochthonous humic substance는 수생 식물과 동물의 분해로부터 유래한다(Malcolm, 1985). Hemicellulose와 protein을 포함하는

조류, protein과 chitinous substance를 포함하는 수생 동물은 수생 humic substance의 성분에 포함된다.

Humic substance의 구성 성분은 그것의 유래와 추출 방법에 따라 다양하다. 자연수에 용존되어 있는 humic substance는 아미노산과 당분, 지방족 및 방향족 산성기와 혼합된다(MacCarthy and Suffet, 1989). Humic substance는 또한 다양한 금속이온이나 점토, aluminum과 iron의 무정형의 산화물과 관계하여 반응한다(Thurman et al., 1982).

NOM은 소수성을 띠는 humic substance(humic acid, fulvic acid)와 친수성을 띠는 nonhumic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 이루어져 있다(Douglas et al., 1993; Edward et al., 1995). 수중의 NOM은 humic substance와 nonhumic substance로 나눌 수 있는데, humic substance는 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 nonhumic substance(예를 들어, 단백질과 아미노산)는 친수성이 강하고, 과거에는 humic substance보다 연구가 다소 소홀히 되어왔지만, 먹는 물 수질관리에 있어서 문제점으로 대두되지는 않았다. 하지만 최근에는 humic substance보다 그 함량이 적더라도 nonhumic substance에서도 DBP<sub>s</sub>가 잠재적으로 형성될 수 있는 가능성이 보이며, 또한 nonhumic substance는 생분해 가능한 유기물(Biodegradable Organic Carbon: BDOC)의 비율도 높고 박테리아 성장에도 관여하는 것으로 알려졌다(Douglas et al., 1993). 이와 같이 NOM은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있다.

Humic substance는 용해도에 따라 humin과 humic acid, fulvic acid로 분류할 수 있다. 토양으로부터 유래된 유기물질로 염기에는 용해성이나 산과 에틸 알코올에 불용성을 띠는 것이 humic acid이고, 반면에 fulvic acid는 산과 염기 모두에 용해성이고 자연수에 존재하는 humic substance의 대부분을 차지한다. 일반적으로, fulvic acid는 분자량이 1,000 dalton 이하이고, humic acid는 1,000 dalton 이상의 분자량을 가진다. Humin은 산과 염기에 모두 불용성이다. Humic substance의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl functional group을 가진 방향족 화합물로 알려져 있다(Edward et al., 1995).

Humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있고, 여러

가지 특이한 성질을 보인다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 카르복실산(-COOH)과 같은 산성을 띠는 관능기의 고리에 연결되어 (-) 전하를 내어놓음으로서 -COO 로 이온화된다. 자연수 중에서 fulvic acid 분자는 (-) 전하를 띠는 거대 분자 형태이다(Douglas et al., 1993).

Humic과 fulvic acid의 산성 작용기 구조의 측정은 처리 공정 적용의 방향을 제시한다. 예를 들어, 높은 카르복실 산도와 페놀 산도를 가진(높은 전하밀도) fulvic acid는 낮은 전하밀도를 가진 humic acid 보다 전하중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 더 낮은 전하밀도를 가진 분자는 다른 모든 인자가 동일하다면 활성탄으로 더 쉽게 흡착한다. 이러한 작용기는 humic과 fulvic acid의 용해도에 영향을 미친다(Douglas et al., 1993). 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance에 집중되어 있지만, 수중에 존재하는 DOC는 humic과 nonhumic substance로 이루어져 있다. Humic substance 부분이 더 소수성이고, 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하다. Nonhumic substance 부분(예를 들어, hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 더 친수성이고, 지금까지 먹는 물 수질 기준에서 문제되지 않았다(Douglas et al., 1993). 그러나, 최근 nonhumic 부분도 humic 부분 보다 작은 양이더라도 규제치 이상의 DBPs<sub>s</sub>를 형성할 수 있으며 nonhumic 부분은 BDOC의 부분에 큰 비중을 차지할 수도 있다. 따라서 이것은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 관심의 대상이 되고 있다. 그러므로 humic 부분뿐만 아니라 nonhumic 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다(Leenheer, 1985).

상수원수 중의 NOM의 유래는 유기물질의 합성과 관능기 분포에 크게 영향을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 발생원 중 일부는 조류와 시안화 박테리아의 생질량이며, 주로 지방족으로 lignin을 거의 함유하지 않고 방향족 화합물의 성분이 낮게 구성되어 있다. 또한 토양으로부터 용출된 유기물질은 농경지에서 유래된 것이며 이들은 lignin 함량이 크며 이러한 lignin은 방향족 화합물 성분으로 구성되어 있다. 따라서, 토양에서 용출된 NOM은 수중의 NOM 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다(Edward et al., 1995).

## 2.2 자연유기물질의 분류특성

### 2.2.1 용해도에 의한 분류

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 기초해서 각각 다른 성분으로 나누어져 왔다. 수생 humic substance의 분류는 토양 humic substance의 분류로부터 유래되어 왔으며, Table 2.1는 용해도에 따른 humic substance의 분류를 나타내고 있다. 최근의 수용성 humic substance의 분류는 fulvic acid(모든 pH 조건에서 수내 용해성)와 humic acid(pH 2 이하에서 수내 불용성), 그리고 humin(모든 pH에서 수내 불용성)으로 나뉜다. Fulvic acid는 자연수 중에서 용질로써 존재하고, 그 분자들간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다(Leenheer, Brown, and Noyes, 1989). 물의 색도는 fulvic acid에 의해 유발되고(Wilson, 1959), fulvic acid는 humic substance중 가장 수용성 성분이고, 그러므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid 보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중에서 용존된 humic substance의 90%를 차지하고(Malcolm, 1985), 나머지 10%는 humic acid를 구성한다.

Table 2.1 Humic substances classification based on solubility

Current designation	Solubility Characteristics
Humic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid
Brown humic acid	Not coagulated from alkali solution in the presence of electrolyte
Gray humic acid	Coagulated in the presence of electrolyte
Fulvic acid	Soluble in alkali, not precipitated by acid
Hymatomelanic acid	Soluble in alkali , precipitated by acid, soluble in alcohol
Humin	Insoluble in alkali

### 2.2.2 친수성/소수성 (Hydrophilic/Hydrophobic)에 의한 분류

수중의 유기물을 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)물질로의 분류는 매우 중요하다. 수중의 유기물은 소수성을 띠는 humic substance (humic acid, fulvic acid)와 친수성을 띠는 nonhumic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 나눌 수 있다.(Douglas et al., 1993; Edward et al., 1995). 즉, 수중의 NOM은 humic substance와 nonhumic substance로 나눌 수 있는데, humic substance는 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 nonhumic substance(예를 들어, 단백질과 아미노산)는 친수성이 강하다. 이와 같이 NOM은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있으며 또한 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자량의 착물 혼합물과 아미노산, 설탕과 같은 낮은 분자량 화합물 또는 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류 가능하다 (Bruchet and Ryback, 1996). 수중 유기물의 분류는 XAD8과 XAD4 수지를 이용하여 소수성과 친수성 물질을 분류하였다 (Agbekodo and Legube, 1995). 특히 XAD8 수지는 소수성을 띠는 humic substance가 흡착되어지며 XAD4 수지는 모든 종류의 유기물이 흡착된다.

Table 2.2는 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질등을 나타내고 있다.

Table 2.2 Natural organic matter fractions and chemical groups  
 (Thurman and Malcolm, 1983)

Fraction		Chemical Groups
Hydrophobic	Acids	humic · fulvic acids, aromatic acids, phenols ...
	Bases	proteins, aromatic amines ...
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers ...
Hydrophilic	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids ...
	Bases	amino acids, purines, pyrimidines ...
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones ...

## 2.3 자연유기물질의 구조적 특성

Humic substance의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl functional group을 가진 방향족 화합물로 알려져 있다(Edward et al., 1995). 수중 humic substance의 주된 작용기는 carboxyl acid, phenolic, hydroxyl, carbonyl group으로 구성되고 있으며 (Thurman, 1985) 몇몇 연구자들은 sulphonic기의 존재도 설명하였다. Humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있는 polymetic compounds이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 페놀과 카르복실기 기능구조를 띄고 있어 다음과 같이 pH에 따라서 protonation이나 deprotonation이 될 수도 있다.



따라서 대개 자연수 상에서는 deprotonation됨으로서 음이온성 형태를 띄고 있는 다가 음이온(polyanions)으로 존재한다.

Humic과 fulvic acid의 산성 작용기 구조의 측정은 처리 공정 적용의 방향을 제시한다. 예를 들어, 높은 전하밀도 (10-15 $\mu\text{eq}/\text{mgC}$  at pH 8.0)를 가진 fulvic acid는 낮은 전하밀도 (5-10 $\mu\text{eq}/\text{mgC}$  at pH 8.0)를 가진 humic acid 보다 전하중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 특히 hydrophilic acids의 경우 pH 8 에서 45 $\mu\text{eq}/\text{mgC}$  의 높은 음전하를 띄고 있어 응집에 의한 제거가 가장 어려운 물질이다. 또한 더 낮은 전하밀도를 가진 분자는 다른 모든 인자가 동일하다면 활성탄으로 더 쉽게 흡착한다. 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance에 집중되어 있지만, 수중에 존재하는 DOC는 humic과 nonhumic substance로 이루어져 있으며, humic substance 부분이 더 소수성이고, 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하다. Nonhumic substance 부분(ex, hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 더 친수성이고, 지금까지 상수처리나 원수의 수질에 대한 연구

에서 크게 문제시되지 않았다 (Douglas et al., 1993). 그러나, 최근 nonhumic 부분도 humic 부분 보다 작은 양 이더라도 상당한 DBP<sub>s</sub>를 형성할 수 있다고 보고되고 있다. 그리고, nonhumic 부분은 생분해성이 강하여 BDOC의 부분에 큰 비중을 차지할 수도 있다. 따라서 이것은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 관심의 대상이 되고 있다. 그러므로, humic 부분뿐만 아니라 nonhumic 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다 (Leenheer, 1985).

상수원수 중의 NOM의 유래는 유기물질의 합성과 작용기 분포에 크게 영향을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 유래 중의 하나는 조류와 시안화 박테리아의 생체내에서 용출되는 양이며, 주로 지방족으로 lignin을 거의 함유하지 않고 방향족 화합물의 구성 성분은 작다. 반대로 토양으로부터 용출된 유기물질은 농경지에서 유래된 것이며 이들은 lignin 함량이 크다. 이 때의 lignin은 방향족 화합물 조성을 많이 함유하고 있다. 따라서, 토양에서 용출된 NOM은 수중의 NOM 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다(Edward et al., 1995).

Table 2.3에 나타난 작용기의 특성화에 따른 humic substance의 원소 성분에 관한 자료는 많은 연구자들에게 이런 화합물들의 구조를 더 잘 이해하는데 도움을 주었다.

MacCarthy와 Suffet(1989)는 humic substance의 산소 성분이 관능기의 양에 비례한다고 밝혔다. 산소 성분의 함량이 더 높은 humic substance는 더욱 친수성의 성질과 금속 결합능력을 보인다. Humic과 fulvic acid의 질소 성분의 함량은 상대적으로 낮다. Humic acid는 단위 분자당 두 개나 세 개의 질소 원자를 함유하고, fulvic acid는 단위 분자당 질소 성분이 없거나 한 개의 질소를 함유한다 (Malcolm, 1985).

원소 분석과 평균 분자량 실험으로 fulvic acid의 평균적인 분자식이  $C_{50}H_{55}O_{35}N$  (mol wt = 1,230)이라는 것을 제안했고(Abbt-Braun, Frimmel, and Schulten, 1989), Suwannee River의 fulvic acid의 분자식이  $C_{74}H_{72}O_{46}N_{0.7}$ (mol wt  $\cong$  1,700)이라는 것을 제안했다(Thurman and Malcolm, 1983). hydrophilic acid는 fulvic acid에 비해 sugar와 amino sugar가 차지하는 비중이 높으며 fulvic acid는 humic acid 보다 높은 전하밀도를 가지고 있으며 분자량이 작으며 카르복실 산도가 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 힘들다. Humic acid는 fulvic acid 보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. Humic acid의 구성 원자는 C, H, O, N,

S, P이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다. O, N, S 형태의 기는 금속염(철염, 알루미늄염 등)과 함께 수처리시 ligand로 작용한다.

다음의 Fig. 2.1과 2.2에 fulvic acid와 humic acid의 구조를 나타내었고, Table 2.3은 humic acid와 fulvic acid의 특성을 나타내었다.

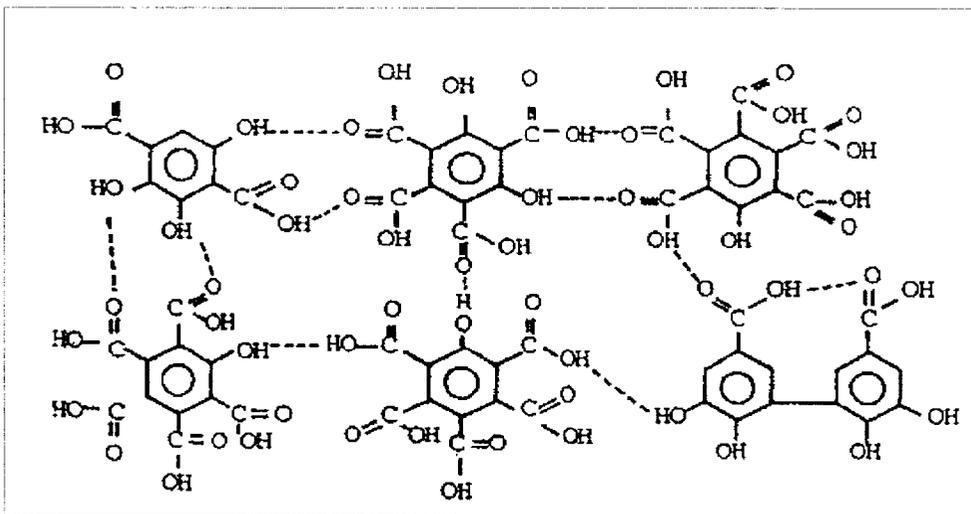


Fig. 2.1 Structure of humic acid

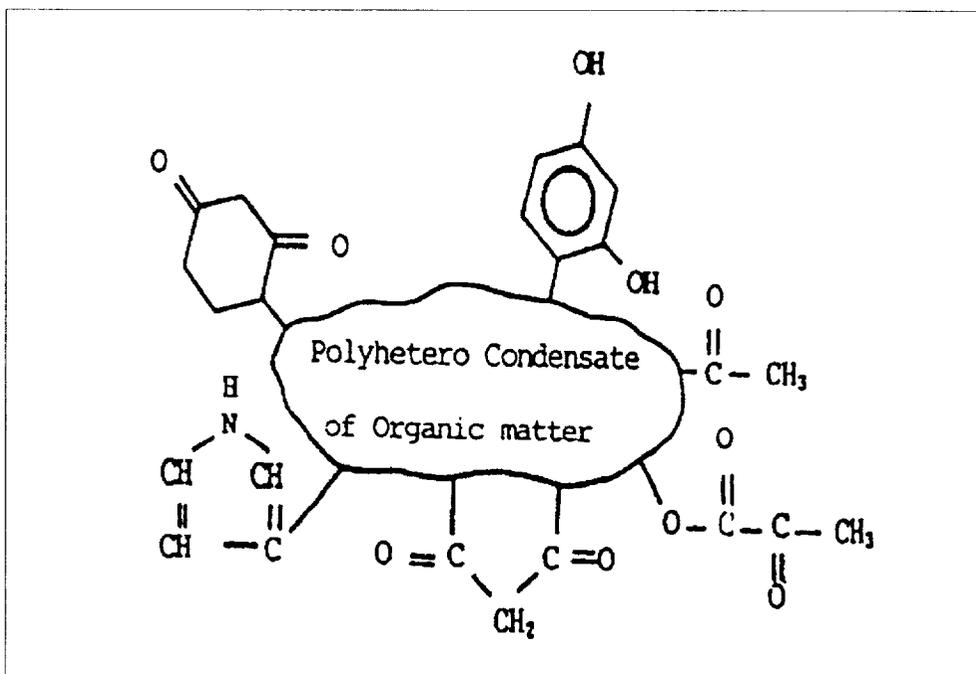


Fig. 2.2 Structure of fulvic acid

Table 2.3 Characterization of humic and fulvic acids (Ronald, 1981)

Composition		Humic acid	Fulvic acid
Elemental analysis (%)	C	55.94	54.56
	H	4.13	4.97
	O	36.52	38.20
	N	1.27	0.87
	S	0.93	0.74
	P	0.25	0.62
	ash	1.13	0.86
Carbon distribution CPMAS <sup>13</sup> C NMR (%)	0~55 ppm (C-C)	23	36
	55~65 ppm (C-C)	8	8
	65~95 ppm (C'-C)	12	16
	95~110 ppm (anomeric)	4	3
	110~145 ppm (C=C)	21	12
	145~160 ppm (φ-O)	9	5
	160~195 ppm (COOH)	16	16
195~225 ppm (C=O)	7	4	
Carbon (%)	Aliphatic carbon (0 - 110)	47	63
	Aromatic carbon (110 - 160)	30	17
Functional groups	COOH (titration)	4.7	6.4
	COOH ( <sup>13</sup> C NMR)	6.8	6.8
	Carboxyl ( <sup>13</sup> C NMR)	3.0	1.7
	Methoxyl ( <sup>13</sup> C NMR)	3.4	3.4
	Alcoholic OH ( <sup>13</sup> C NMR)	4.3	5.1
	Phenolic OH (titration)	1.9	1.6
Phenolic OH ( <sup>13</sup> C NMR)	3.9	2.1	
Molecular weight (radius of gyration)		650~950 (~10Å)	2000~3000 (~6Å)
Carbohydrate (%)		10 이하	5 이하
Total nitrogen (as amino acids) (%)		25 이하	20 이하

## 2.4 Humic substance의 성상별 특성화방법

자연유기물질의 특성화 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총량적인 측정 방법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정 방법이 있다. 총량적인 측정 방법으로는 Total Organic Carbon(TOC), Dissolved Organic Carbon (DOC), UV absorbance(UV<sub>abs</sub>), Assimilable Organic Carbon(AOC), Biodegradable Dissolved Organic Carbon(BDOC) 등이 있고, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 구조적 특성에 따른 이온교환수지를 이용한 방법과 유기물의 Apparent Molecular Weight Distribution(AMWD)을 측정하기 위한 Gel Permeation Chromatography(GPC), Ultrafiltration, X-ray 방법 등이 있다. 소독부산물(DBP<sub>s</sub>)의 전구 물질 등을 통해서 또한 자연유기물질의 특성을 알 수 있다. 전구물질은 Trihalomethane Formation Potential(THMFP)을 통해서 측정 가능하다(Miltner, 1996).

### 2.4.1 이온교환수지에 의한 분류

XAD 수지는 수생 humic substance의 분류를 위하여 standard method로서 제안되었다 (Thurman and Malcom, 1981). Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-8과 XAD-4에 의해 분리된다. 즉, Hydrophobic acid는 XAD-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD-4 수지에 흡착되는 성질을 이용하여 분리할 수가 있다 (Malcom, 1985). 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH을 이용하여 수지에서 탈착 시킬수가 있으며 75~100%의 회복율을 보였다 (Serkiz and Perdue, 1990; Collins et al, 1986). 이온교환수지에 의한 유기물의 분류가 현재 광범위하게 사용되고 있으나 이온교환수지에 의한 방법은 많은 문제점을 가지고 있다. 이온교환수지를 사용할 경우 수지를 준비하는 기간이 길기 때문에 많은 시간이 소비되며 유기물의 흡착과 재생에 의하여 이온강도와 pH의 변화에 따른 유기물의 특성이 변화게 되며 장시간에 사용에 따른 회복율이 불안정하게 된다.

일반적으로 용존성 유기물질(DOM)은 크게 humic substance와 non-humic substance 두 가지로 분류되며, Humic substance는 모든 토양과 수 환경내 존재하는 복잡한 유기 polycondensate의 혼합물이다.

Humic substance는 식물이나 동물 사체의 분해로부터 발생하는 유기화합물의 응축으로 인한 매우 복잡한 혼합물이다(MacCarthy and Suffet, 1989). 수생 humic substance는 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 용해성이고, humic acid는 pII 2 이하에서 불용성이다. Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 daltons의 범위이며 Humic acid는 2,000 daltons 보다 더 큰 분자량을 가진다(Thurman et al., 1982)

지표수에서 색도는 soil humus와 peat의 수용성 콜로이드 성분으로부터 발생된 자연발생 복잡한 유기 화합물에 의해 유발된다(Hall and Packham, 1965). 지표수에서 발견되는 용존 유기탄소(DOC)는 주로 유역내의 토양 유출로 물에 유입되는 allochthonous이다. DOC는 식물의 부패로부터 유래된다. 광물질 토양내의 humic substance는 전형적으로 cellulose와 lignin을 포함하는 식물의 부패로부터 더 많이 유래한다(Malcolm, 1985). Allochthonous humic substance가 강이나 습지, 늪 등에서 주로 존재하는 반면에, autochthonous humic substance는 깨끗한 호수에서 일반적으로 발견된다(Steinberg and Muenster, 1985). Autochthonous humic substance는 수생 식물과 동물의 분해로부터 유래한다(Malcolm, 1985). Hemicellulose와 protein을 포함하는 규조류와 조류, protein과 chitinous substance를 포함하는 수생 동물은 수생 humic substance의 성분에 포함된다.

Humic substance의 구성 성분은 그것의 유래와 추출 방법에 따라 다양하다. 자연수에 용존되어 있는 humic substance는 아미노산과 당분, 지방족 및 방향족 산성기와 혼합된다(MacCarthy and Suffet, 1989). Humic substance는 또한 다양한 금속이온이나 점토, aluminum과 iron의 무정형의 산화물과 관계하여 반응한다(Thurman et al., 1982). 아미노산이나 간단한 당분과 같은 친수성 화합물은 DAX-8 수지를 통과하고, 반면에 소수성 humic substance는 DAX-8 수지에 흡착된다. 그러나 분류와 분리 공정은 humic substance의 자연적인 상태나 분자의 크기에 따라 달라질 수 있다(Thurman et al., 1982).

Molcolm(1985)의 연구에 의하면 색깔을 띄지 않는 지표수에 대해 DOC의 50%가 humic substance로 구성되어 있으며 지표수의 평균 탄소 농도는 2.2 mg/L이고, 이것은 50% 탄소의 평균 원소 무게에 기초해서 4.4 mg humic substance/L로

전환될 수 있다. 또한 색깔을 띠는 지표수에 대해 DOC는 5~50 mg C/L의 범위이고, humic substance는 DOC의 80%까지 차지한다.

많은 연구자들에 의하여 수지흡착 방법을 이용하여 유기물을 6가지 종류로 분류하였으며 각각의 특성은 다음과 같다.

- (1) Hydrophobic acid - soil fulvic으로 구성되어 있는 물질이다(M. Schnitzer et al., 1978).
- (2) Hydrophobic base - Supelite DAX-8수지에 의해 0.1N HCl에 의해 추출되어 지는 물질이다(J.A. Leenheer, 1981).
- (3) Hydrophobic neutral - 탄화수소(hydrocarbon)와 carbonyl compounds로 이루어진 혼합체 이다(J.A. Leenheer, 1981).
- (4) Hydrophilic acid - infrared spectra를 이용하였을 때 강한 hydroxyl기(-OH), carboxyl기(-COOH)의 특성을 가지며 다양한 hydroxy acids의 혼합체 (mixture)로 이루어져 있다(J.A. Leenheer, 1981).
- (5) Hydrophilic base - amino sugars, amino acid, peptides, proteins을 함유하는 amphoteric proteinaceous 물질이다(J.A. Leenheer, 1981).
- (6) Hydrophilic neutral - polysaccharides로 이루어진 유기물질이다(R.S. Tipson, 1968).

각각의 유기물 분류를 infrared spectra를 이용하여, 분석했을 때 구분되어 지는 특징으로 위와 같이 나타낼 수 있다(Taha F. Marhaba PhD, PE., 2000).

#### 2.4.2 분자량 분포특성에 의한 분류

수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예측하는 중요한 정보가 된다 (Amy et al., 1998; Chadik and Amy, 1987). Humic과 fulvic acid는 화학적 응집, 활성탄 흡착, nanofiltration 등과 같은 공정에 의해 완전히 제거될 수 있다. 또한 이런 분자들은 염소와의 반응성이 더 낮고, 색도를 더 적게 유발하는 낮은 분자량 부산물 쪽으로 산화공정(예를 들어, ozone, hydrogen peroxide-ozone, UV-catalyzed ozonation, UV-catalyzed hydrogen peroxide)에서 전환될 수도 있다(Sierka and Amy, 1985). 예를 들어, 큰 분자량의 humic acid를 포함한 원수는 화학적 응집에 의해 더 좋은 효율을 보이고, 반대로 더 큰 분자량

의 물질을 가진 원수는 큰 분자가 활성탄의 작은 공극 사이로 들어가는 것이 불가능하기 때문에 활성탄 흡착에 의한 제거 공정은 적절하지 않다. 중간 크기의 분자량 물질을 포함한 수원은 흡착에 의해 효과적으로 제거될 수 있다. 낮은 분자량인 fulvic acid는 응집이나 흡착에 의한 제거가 용이하지 않고, 매우 친수성이다. 따라서 이런 원수는 DBP<sub>s</sub> 형성의 반응성이 낮으므로 소량의 산화산물을 형성할 수 있다.

유기물질의 크기별 분류는 겔보기 분자량 분포(Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데, 이 AMWD의 단위로 dalton을 사용한다. 이 dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인 <sup>16</sup>O의 질량을 1/16으로 조작한 것으로써, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로, dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다. 수생 humic substance의 분자량은 500~100,000 dalton의 범위이고, 이런 광범위한 분자량 범위는 humic substance의 유래와 사용된 분석 방법, humic substance의 집합체 때문이다(Thurman et al., 1982). 분자량 실험에 일반적으로 사용되는 방법으로 gel permeation chromatography, ultrafiltration, vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등을 포함한다(Thurman et al., 1982).

Gel permeation과 ultrafiltration은 분자량 보다 오히려 분자의 크기를 측정하는 것에 가깝다. 이 방법은 여태껏 실험되어온 것과 유사한 형태와 화학적 구조를 가진 잘 알려진 크기의 화합물과의 검정을 해야 한다. Ultrafiltration 자료는 단지 어떤 농도 범위에서만 유용하다. 고농도의 humic substance를 가진 용액은 인위적으로 높은 분자량 범위를 나타낼 수 있다.

Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 humic substance의 회절 반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절 반경을 비교함으로써 얻어진다. 이 분석 방법을 사용하여 몇몇 수생 humic substance에 대해 얻어진 결과에 따르면 humic acid 성분이 콜로이드 상이고 fulvic acid 성분이 500~2,000 dalton의 분자량 범위를 가진다는 것을 나타낸다(Thurman et al., 1982). 수생 humic acid는 수생 fulvic acid 보다 더 큰 분자량을 가지고, polydisperse system(하나 이상의 회절 반경을 가진 system)을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl group과 카르복실 산의 관능기로부터 초래된다고 보여진다. Monodisperse

system(단일 회절 반경을 가진 것)은 수생 fulvic acid에 존재하고 집합체는 존재하지 않는다.

분자의 집합체 형성은 pH의 함수이다(Wershaw and Pinckney, 1971). pH 12.5에서 카르복실과 페놀 관능기는 이온화되고, 따라서 이 관능기들 사이의 수소 결합을 방해한다. Humic substance 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각으로 파괴될 수 있다.

AMWD는 생분해 가능한 유기탄소의 양과 원수의 분자량 분포 사이의 상관관계를 결정하기 위해 측정된다. AMWD는 주어진 NOM에 대한 특징을 제공하고, NOM의 잠재적인 생분해성의 정보를 제공한다. 낮은 분자량의 화합물은 세포막을 통해 쉽게 전달되고 신진대사 효소에 의해 공격받기 쉽기 때문에, 생분해 가능성이 훨씬 높다(Leisinger et al., 1981). 분자량이 큰 화합물은 효소-촉매화 가수분해 반응에 의해 세포 밖에서 더 작은 분자량 화합물로 분해되고, 가수분해 속도는 상대적으로 낮다(Manem, 1988). 그러므로, 낮은 분자량의 DOC 분율을 더 많이 차지하는 NOM이 생분해성에 의해 더 쉽게 좌우되는 경향이 있다. 분자량 분포는 서로 다른 분자량 성분의 분리가 사실상 분자의 크기에 기초하기 때문에 "apparent"라 정의된다. 분자 크기는 분자의 양과 배치에 의해 결정된다. NOM 분자의 배치는 pH와 이온 강도와 같은 분자와 용액의 조건에서 관능기의 분포를 포함한 많은 인자들의 함수이다. 원수중 NOM의 AMWD를 결정하기 위해 가장 널리 사용되는 방법 중 두 가지는 ultrafiltration(UF)과 gel permeation chromatography(GPC)이다. 분자량이 알려진 폴리머는 사용한 membrane filter나 gel의 molecular weight cutoff를 정의하는데 사용된다.

천연 유기물질은 여러 연구자들에 의해서 물에 대한 친화력에 따라 이온성 및 비이온성 수지를 이용하여 물과의 친화력이 없는 소수성 물질과 친화력이 좋은 친수성 물질로 분리하였다(Thurman et al., 1981; Leenheer, 1981; Yeh et al., 1993; Croue et al., 1991 and 1993; Levine et al.; Vojvodic and Cosovic, 1992).

### 2.4.3 UV/Vis absorbance에 의한 특성

NOM의 화학적 구성은 응집의 효율, 생분해 정도와 속도에 영향을 미치는 주요한 인자 중의 하나이다. 분자구조상 방향족 성분이나 복합이중결합(conjugated double bond)구조를 가지는 유기화합물은 자외선(UV)빛을 흡수하는 성질을 가지

고 있다. 따라서 254nm의 파장에서의 UV흡광도는 humic substances을 함유한 물의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도( $m^{-1}$ )/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다. Table 2.4의 자료에 나타난 바와 같이 hydrophobic acid (특히 humic and fulvic acids)는 상대적으로 높은 SUVA값을 갖는다. Reckhow et al.(1992)에 따르면 응집공정에 의하여 높은 SUVA값을 갖는 humic 성분은 70~80%의 DOC가 제거된 반면 hydrophilic neutral 의 경우 단지 10%의 DOC가 제거되었다.

Table 2.4 Characteristics of NOM from Forge pond

Fraction	% of DOC*	AMW#	Charge** ( $\mu$ eq/ mgC)	SUVA( $m^{-1}$ /mg C)
<u>Hydrophobic</u>				
Humic Acid	7	70	5-10	6-6.5
Fulvic Acid	38	30	10-15	4-4.5
Weak Bases	4	65	5	3.5
Bases	1.5	ND	-	<1
Neutrals	8	35	-	<1
<u>Hydrophilic</u>				
Acids	8	40	45	1
Bases	3	60	-	3
Neutrals	22	40	-	3.5-4

\* Initial DOC of 6.6mg/L

# Apparent Molecular Weight as % of DOC

\*\* Negative charge density at pH 8

Edwald 와 Van Benschoten(1990)은 다양한 수원의 SUVA값의 측정을 통하여 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 제반 특성을 다음과 같이 분류하였다.

-SUVA : 4~5 m<sup>1</sup>/mg DOC

수중 DOC성분은 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 hydrophobic 방향족과 고분자량 성분을 많이 함유하고 있다. DOC농도가 응집제 소모량에 큰 영향을 미치며, 응집에 의한 DOC의 제거가 용이하다.

-SUVA : <3 m<sup>1</sup>/mg DOC

수중 DOC성분은 주로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 hydrophilic, 비 방향족과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다. DOC농도가 응집제 소모량에 미치는 영향은 적으며, 응집에 의한 DOC의 제거가 낮다.

NOM의 생분해성 정도는 SUVA값과 1,000dalton이상의 유기물 함량에 반비례한다.

즉, NOM의 평균분자량이 증가함에 따라 SUVA값이 증가한다. SUVA값이 적은 NOM은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서 보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 NOM을 오존처리할 경우 hydrophobic 성분은 hydrophilic성분으로, 고분자량 성분은 저분자량으로 전환되어 SUVA값이 상대적으로 낮아지고 그에 따라 생분해성이 증가한다.

## 2.5 유기물질의 분자량 분류 특성

### 2.5.1 Humic substance의 분자 크기

유기물질의 크기별 분류는 겔보기 분자량 분포(Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데, 이 AMWD의 단위로 dalton을 사용한다. 이 dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인  $^{16}\text{O}$ 의 질량을 1/16으로 조작한 것으로서, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로, dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다. 수생 humic substance의 분자량은 500~100,000 daltons의 범위이고, 이런 광범위한 분자량 범위는 humic substance의 유래와 사용된 분석 방법, humic substance의 집합체 때문이다(Thurman et al., 1982). 분자량 실험에 일반적으로 사용되는 방법은 gel permeation chromatography, ultrafiltration, vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등을 포함한다(Thurman et al., 1982).

Gel permeation과 ultrafiltration은 분자량보다 오히려 분자의 크기를 측정한 것에 가깝다. 이 방법은 여태껏 실험되어온 것과 유사한 형태와 화학적 구조를 가진 잘 알려진 크기의 화합물과의 검정을 해야 한다. 그러나, humic substance의 간소화된 분자 구조는 몇 개의 관능기를 제외하고는 거의 알려지지 않았다. Gel과 membrane 자료는 검정 화합물이 humic substance의 정확한 표준물질이 아니기 때문에, 단지 기기적인 분자량 분포만을 제공한다. 따라서, humic substance의 카르복실산과 페놀산의 관능기는 gel과 membrane에 흡착된다. Ultrafiltration 자료는 단지 어떤 농도 범위에서만 유용하며 고농도의 humic substance를 가진 용액은 인위적으로 높은 분자량 범위를 나타낼 수 있다.

Freezing point depression의 기술은 단지 수적 평균 분자량만을 나타내고 존재하는 분자량의 범위를 나타내지 않기 때문에 또한 제한적이다. Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 humic substance의 회절 반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절 반경을 비교함으로써 얻어진다. 몇몇 수생 humic substance에 대해 얻어진 결과는 humic acid 성분이 콜로이드 상이고 fulvic acid 성분이 500~2,000 daltons의 분자량 범위를 가진다는 것을 나타낸다(Thurman et

al., 1982). 수생 humic acid는 수생 fulvic acid보다 더 큰 분자량을 가지고, polydisperse system(하나 이상의 회절 반경을 가진 system)을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 phenolic 및 hydroxyl group과 카르복실 산의 관능기로부터 초래된다고 보여진다. Monodisperse system(단일 회절 반경을 가진 것)은 수생 fulvic acid에 존재하고 집합체는 존재하지 않는다. 같은 기술을 사용해서 Thurman과 Malcolm(1983)은 Suwannee River의 fulvic acid에 대한 평균 분자량이  $1,200 \pm 200$  dalton이라는 것을 밝혀냈다.

Vapor pressure osmometry와 ultrafiltration으로 얻어진 fulvic acid의 분자량은 1,000~1,700 dalton 범위이다. Suwannee River의 humic substance에 대한 humic acid 성분은 3,000~5,000 dalton의 분자량을 가지고 유기물질의 5%를 차지한다.

분자의 집합체 형성은 pH의 함수이다(Wershaw and Pinckney, 1971). pH 12.5에서 카르복실과 페놀 관능기는 이온화되고, 따라서 이 관능기들 사이의 수소 결합을 방해한다. Humic substance 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각으로 파괴될 수 있다. 그러나, pH 7.0과 12.5에서 Suwannee River의 fulvic acid는 1,000~1,500 dalton의 동일한 분자량 범위를 나타낸다.

## 2.5.2 UF에 의한 분자량 분포 특성 실험

분자량 분포(Molecular Weight Distribution)에 'apparent'란 용어가 붙은 것을 실질적으로 분자크기에 기초한 분자량(Molecular Weight)비이기 때문이다. 분자 크기는 분자량과 분자구조에 의해 결정된다. NOM 분자의 구조는 분자와 용액 내 pH, 이온강도 등의 함수에 의해 달라진다. NOM의 AMWD를 결정하기 위해 자주 사용되는 두 가지 방법, UF(Ultrafiltration)와 GPC(Gel permeation chromatography)방법이 있다.

Amy등은 유기물의 AMWD를 결정하는데 UF와 GPC의 두 가지 방법을 비교하였다. 이 연구에서는 비교적 간단하고 통상 이용되어지는 UF 방법을 추천하고 있다.

UF용 멤브레인은 MWCs(Molecular Weight Cutoffs)가 30,000(30K), 10,000(10K), 3000(3K), 1000(1K), 500(0.5K) dalton인 규격을 사용하고 있다. 시료를 5개의 UF 멤브레인, 30K, 10K, 3K, 1K, 0.5K에 각각 걸러서 TOC 측정을 측정하는 Parallel Ultrafiltration과 Pore가 가장 큰 30K의 멤브레인에 걸러진 시료

를 다시 10K, 3K 점점 Pore size가 작은 멤브레인에 층층이 여과하여 TOC를 측정하는 Series Ultrafiltration의 두 가지 방법이 있는데 Series Ultrafiltration은 너무 빈번한 사용으로 인해 오염의 가능성이 높으므로, Parallel Ultrafiltration 방법을 많이 사용하고 있다.

### 2.5.3 UF 실험법(Logan-Jiang Method)

AMWD를 결정하기 위해서 UF를 사용한 최근의 문헌에서 멤브레인 저항(rejection)에 대해 논의하고 있다. 멤브레인 고유의 저항은 멤브레인 표면에서의 용질의 농도함수이다. 여과 동안 여과 잔액(Retentate)의 농도는 점점 증가하고 멤브레인 표면의 농도 증가 때문에 멤브레인의 MWC보다 작은 분자들은 저항을 받게 된다. 멤브레인의 MWC보다 작은 분자들의 실질적인 농도를 구하기 위해서는 멤브레인의 저항을 고려해야만 한다. 그렇지 않으면 부정확하게 AMWD가 고분자쪽으로 치우치게 된다.

140ml의 시료를 여과하는데 매 20ml 여과시마다 5ml를 실린더에 모으고 나머지 15ml로 DOC를 측정한다. 7개의 15ml 시료가 모이고, 5ml씩 모아진 35ml의 시료, 여과 잔액 모두 9개의 DOC를 측정한다.

각 시료-멤브레인 상호간의 여과 상수(Permeation Coefficient) P는 다음과 같다.

$$P = \frac{C_p}{C_r} \quad (2.1)$$

여기서  $C_p$  : 여과액 농도

$C_r$  : 여과잔액 농도

P는 각 시료-멤브레인에 대해 일정하다고 가정하자. Cutoff-size보다 작은 일부분은 저항 때문에 여과잔액 속에 집중적으로 모이고, 여과되는 양이 증가할 수록(즉, 여과잔액이 감소할수록) 여과액 농도는 증가한다.

$C_{10}$ 는 멤브레인 표준 MWC 보다 작은 AMWD의 농도이다. 각 멤브레인에 대한 MWC를 실험적으로 결정하여  $C_{10}$ 값을 구한 다음 AMWD는 결정할 수 있다. Logan-Jiang은 P와  $C_{10}$ 를 이용한 다음 식을 고안했다.

$$\ln C_p = \ln(P \cdot C_{r0}) + (P-1) \cdot \ln F \quad (2.2)$$

여기서  $C_p$  : 여과액 농도

$F$  : 1-(여과된 시료량/초기 시료량)

$P$ 와  $C_{r0}$ 의 값은  $\ln(C_p)$ 와  $\ln(F)$ 를 plot해서 구할 수 있다. 구해진  $C_{r0}$ 값에서 아래식이 결정된다.

$$C_{\langle i, i \rangle} = \frac{C_{r0}(iMW) - C_{r0}(jMW)}{\text{Initial sample concentration}} \quad (2.3)$$

아주 낮은, 0에 가까운  $P$ 값은 그 MWC에 가까운 DOC의 농도가 상당한 부분을 차지함을 나타낸다. 또 Logan and Jiang은  $P < 0.2$ ,  $P > 0.9$ 이면 AMWD에서 멤브레인 저항을 고려할 필요가 없다고 하였다.

$P$ 값이 너무 낮아서  $C_{r0}$ 를 계산할 수 없는 경우에는 모아진 여과액의 농도를  $C_{r0}$ 로 한다.

## 2.6 소독 부산물의 특성

### 2.6.1 THMs 발생 특성

염소소독(Chlorination)은 United States 대부분의 지역과 많은 다른 나라에서 음용수 처리과정에서 일반적으로 채택하고 있는 과정이다.

염소소독의 여러 가지 장점에도 불구하고, THMs(trihalomethans)이라는 발암성 물질을 형성(Rook 1974)하는 잠재능으로 인해 THM과 같은 소독 부산물을 저감시키기 위한 관심이 증대 되어왔다. 미국 환경부(USEPA)에서는 동물 실험(NAS 1977)을 통해 잠재적인 발암성 물질을 형성하는 부산물을 조사하였으며, United State에서 1998년(phase 1)에 제안된 DBPR는 TTHMs의 경우 최대검출한계(MCLs:maximum contaminant levels)가  $80\mu\text{g}/\ell$  이며, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid,와 dibromoacetic acid등의 다섯 종들을 합한 HAA<sub>5</sub>의 최대검출한계는  $60\mu\text{g}/\ell$  이었다. 그리고, bromide ion 의 농도는  $10\mu\text{g}/\ell$  이고, chlorite ion 의 농도는  $1\text{mg}/\ell$  로 규정하였다. 그러나 2002년(phase 2)의 DBPR(disinfection by-products rule)은 최대 검출한계 THMs와 HAAs가 각각  $40\mu\text{g}/\ell$ ,  $30\mu\text{g}/\ell$  으로 더욱 강화되었다. Rook(1974)은 Rotterdam waterworks에 의해 염소처리 된 음용수를 headspace방법으로 THM을 처음 검출하였다.

이는 chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane, bromoform의 4가지 할로젠 화합물(haloforms)로 이루어져 있으며, 원수 중에서는 발견되지 않았고, 염소처리 한 처리수에서 발견되었다. Rook(1974)은 색도 유발물질과 THMs과의 상관성을 발견하였으며, 천연수중의 색도 유발물질은 THMs의 전구물질로 간주되었다.

이 연구자는 이에 대해 두 가지 현상을 지적하였는데, 첫 번째는 자연수중에 첨가되는 염소와 브롬의 비율보다 더 많은 bromohaloform이 형성된다고 하였으며, 두 번째는 염소는 HOCl(hypochlorous acid)보다 빠른 산화력에 의해 bromide를 HOBr(hypobromous acid)의 생성능이 더 크게 작용하였으며, 이는 전자의 물질이 더욱 방향성(aromatic)을 띄고 있기 때문으로 보았다.

Humic acid는 THMFP와 반응성이 큰 물질이며, fulvic acid와 hydrophilic acid

는 상대적으로 TOXFP(Total organic halide formation potential)에 대한 생성능이 높다. 또한 humic acid는 fulvic acid와 hydrophilic acid에 비해 응집에 의한 제거율이 더욱 용이한 것으로 나타났다. 즉, fulvic acid와 hydrophilic acid의 경우, 구조적으로 humic acid에 비해 더욱 극성을 띄고 산도가 더 높기 때문에 응집에 의한 제거가 더욱 어려운 것으로 보인다. Fig. 2.3.은 소독 부산물의 화학적인 구조식들을 나타내고 있는 것이다.

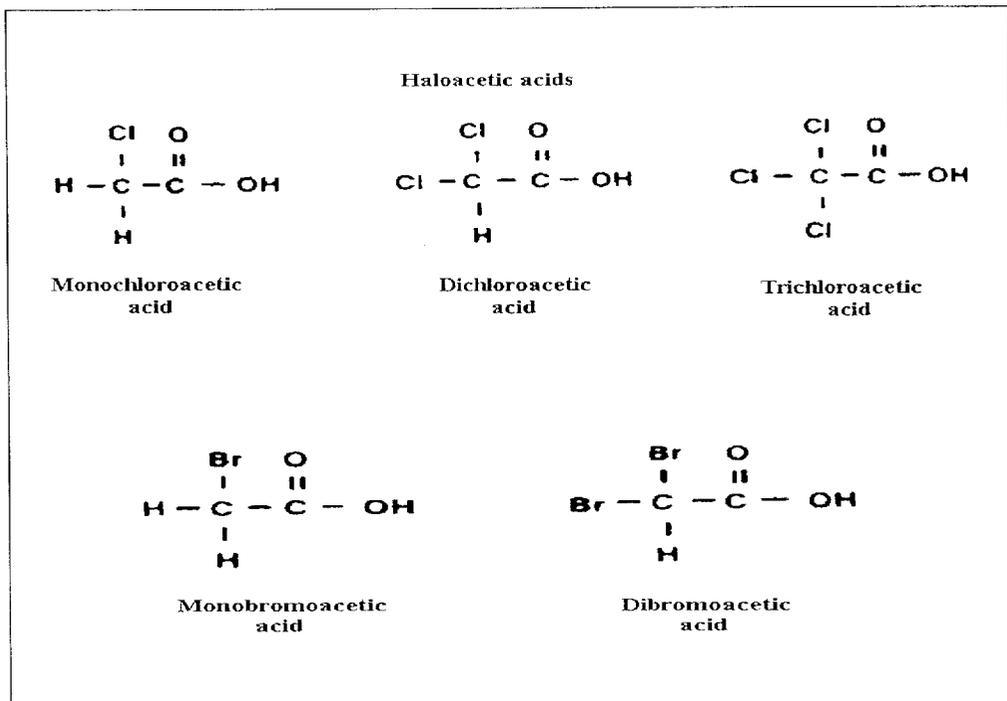


Fig. 2.3 Structural formulas for DBPs.

## 2.6.2 전구물질의 분자량에 따른 THMs형성

현재 유기물의 화학적인 특성과 반응 메카니즘은 규명되어 있으나, 이러한 전구물질의 분자량에 따른 THMs형성에 대한 실험적인 자료는 부족한 실정이다.

전구물질의 제거로 THMs형성을 제어하는 것은 처리수 중의 THMs을 감소시키는데 가장 효과적인 접근방법으로서, 전구물질의 분자량을 연구하는 것은 매우 가치있는 것이라 할 수 있다. 이렇게 연구된 실험 자료는 흡착공정을 설계하거나 다른 처리공정을 설계하기 위한 자료로 이용될 수 있으며, 전구물질의 근원에 대한 단서로 사용될 수 있다(J. L. Schnoor, 1979). 1,000dalton 이하의 저분자 겔보기 분자량을 가진 유기물질이 소독부산물 전구물질을 생성하는데 큰 비중을 차지하는 것으로 알려져 있다(AWWARF, 1993; Amy et al.,1990).

THM과 HAA(Haloacetic acid)을 생성하는데 기여하는 분자량 범위는 500~5,000 사이의 범위로 분포되어 있는 것으로 알려져 있으며 1,000dalton 이하의 분자량을 가지는 물질들은 주로 아미노산이나 저분자 단백질물질로 이루어져 있다.

그러나 Iowa River water의 경우는 용존성 유기물질을 겔 투과 크로마토그래피에 의해서 분자량별로 분류하여, 염소 처리 후 생성된 THM은 전자포획검출기(ECD)를 이용하여 GC로 분석해서, 총 유기성 탄소(TOC)를 기준으로 형성된 THM을 전구물질의 분자량에 근거하여 측정하였다.

이때 Sephadex G-75 겔을 이용한 겔 투과 크로마토그래피는 겔보기 분자량에 따라 천연 유기물질을 분리하는데 이용되었으며, Iowa River water중의 유기물의 90%가 3,000dalton 이하의 분자량을 가진 것으로 나타났으며, 생성된 THMs의 75%가 3000 dalton 이하의 분자량을 가진 유기물에 영향을 받은 것으로 나타났다. 그리고 bromoform의 형성은 1700dalton 이하의 저분자 유기물질에 상당부분 영향을 받은 것으로 추정되었다.

그러나 J. P. Criue와 B. Martin은 fulvic acid와 hydrophilic acids는 상대적으로 유기 할로젠 화합물의 생성능이 크다고 하였으며, 반면에 polyhydroxy aromatic 구조를 띠고 있는 humic acid가 THMFP를 형성하는데 있어 염소와 가장 반응성이 크다고 제시하였다. 또한 Rook의 경우는 Polyphenolics와 proteins, carbohydrates의 순으로 THMFP생성능을 유발한다고 제시하였으며, 여기서 carbohydrates는 neutral이나 amino sugars을 나타내는 것으로서, 이는 THMFP를 크게 유발하지는 않는다고 하였다.

### 2.6.3 THM 제어(Trihalomethane Control)

음용수중의 THM을 제어하는 방법은 크게 세가지로 나눌 수 있는데, (1) 형성된 THMs을 제어하는 방법, (2) THM 전구물질(precursors)을 제어하는 방법, (3) 염소이외의 다른 소독제(disinfectants)를 사용하는 방법이 있다(Symons et al).

형성된 THMs을 제어하기 위해 여러 가지 처리방법이 연구되어 왔으며, 현재 연구 중에 있다. 오존, 염소과 같은 산화제를 이용한 방법이 가장 일반적인 방법이고, 폭기(aeration)는 THMs를 제거하는데 효과적이거나 공기와 물의 비율을 고려할 때 비경제적이다.

활성탄(activated carbon)을 이용한 방법도 현재 고려중이지만, 이 방법은 경제적인 접근방법이 이루어지지 않은 상태이다. THMs 형성 후 처리(postformation treatment)하는 방법의 단점은 일단 형성된 THMs은 지속성이 강하여 처리수 중에서도 계속 잔류하고 있는 문제점이 있으며 이러한 재래적인 처리방법으로는 소독부산물(disinfection by-products)을 제어하기가 쉽지 않기 때문이다. 따라서 THM 전구물질을 제어하는 방법이 더욱 융통성 있는 대안이 될 수 있다. 응집공정(coagulation process)을 이용하여 최적조건에서 THMs을 최소화하는데, 효과적인 처리 기술(treatment schemes)로서 최근 많은 연구가 이루어지고 있다.

Kavanaugh(1978)은 THMs 형성 잠재력에 대한 응집의 효과를 결정하기 위해 alum응집을 이용한 천연수의 jar testing의 결과를 보고하였다. 오존의 경우, 소독효과는 강하지만 분배 계통(distribution system)에서의 잔류성이 약한 단점이 있으며, 클로라민(chloramine)의 경우 클로라이트(chlorite)와 클로레이트(chlorate)와 같은 무기성 소독 부산물을 형성한다. 이산화탄소는 동물 실험(Bull 1982 ; Condie 1986)결과 창백함과 만성피로감을 유발시킨다고 보고되었다.

## 제 3 장 재료 및 방법

### 3.1 자연유기물의 특성평가

#### 3.1.1 유기물의 정상별 분류

본 실험에서는 자연유기물질(NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하였다. 각 수지를 사용하기전의 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에 (약 1,000 mg/L), 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다. 본 실험에 사용된 수지의 cleaning 과정은 다음과 같다.

- ① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해서 헥산, 메탄올, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 메탄올순으로 각 용매를 24시간 동안 Soxhlet 추출하며 총 5일 동안 실시한다.
- ③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1N NaOH 용액에 보관한다.
- ④ 칼럼에 전처리된 수지를 충전한다.
- ⑤ 순수, 0.1N NaOH, 0.1N HCl의 순으로 칼럼 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하로 될 때까지 산과 염기를 통과시킨다 (Thurman *et al.*, 1981; Leenheer, 1981). 이때 칼럼에 충전된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 축축히 유지한다. 그리고 수지가 충전된 칼럼으로의 시수의 통과속도는 4mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

Cleaning 과정을 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 통과시키기전 시수를 0.45 $\mu$ m membrane filter paper로 여과시킨후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-8에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH 250mL로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1N HCl으로 pH 1로 산성화 시켜 2시간 방치한 후 0.45 $\mu$ m membrane filter로 여과하여 그 여액을 fulvic acid라고 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1N NaOH 250mL로 용해시켜서 그 용액을 humic

acid라고 분류하였다 (Yeh *et al.*, 1993). 그리고 Amberlite XAD-4 수지를 통과한 유출수를 non-acid hydrophilics라고 분류하였고, Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 통과한 유출수 간의 차이를 hydrophilic acid라고 분류하였다 (Croue *et al.*, 1993). 모든 수지 통과시 유속은 4mL/min으로 유지하였다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 Fig. 3.1에 간략히 도식화 하였다.

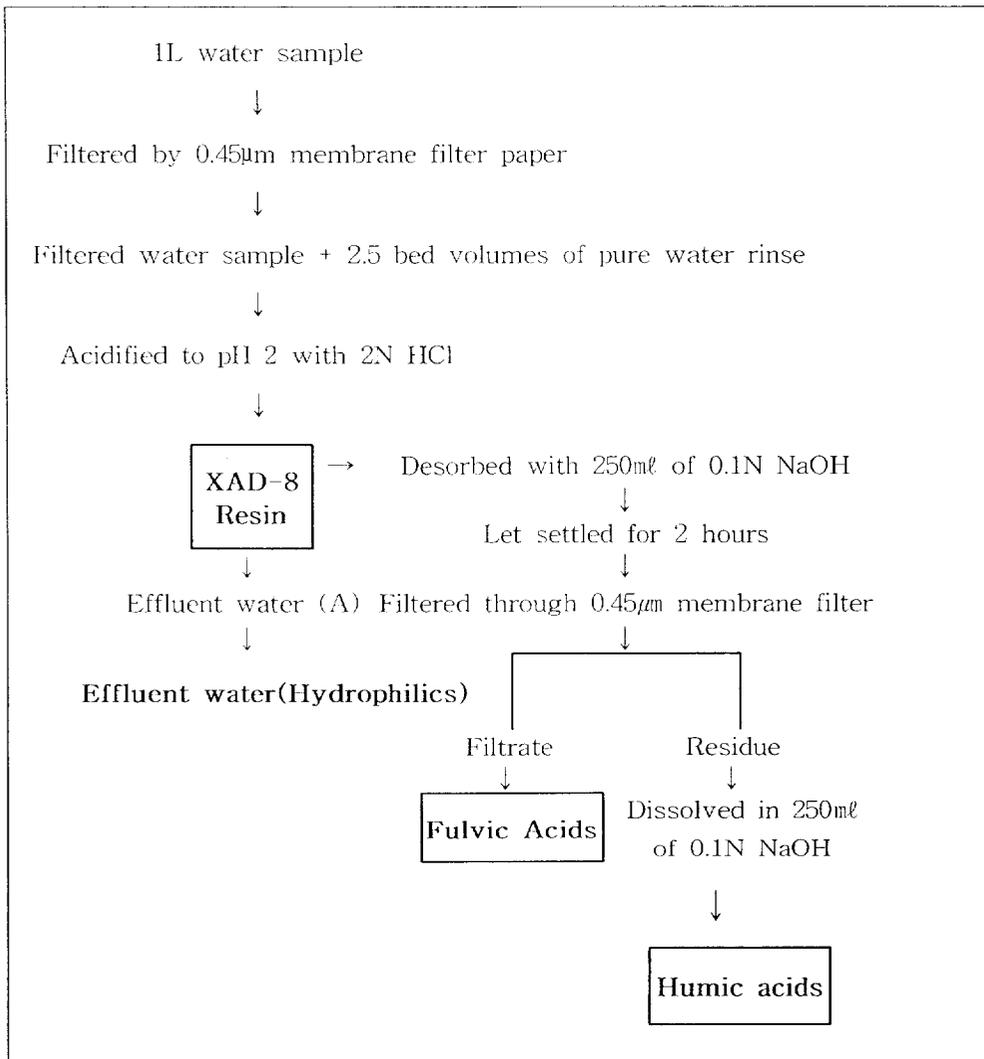


Fig. 3.1 Analytical procedure for natural organic matter fractionation

### 3.1.2 유기물 분자량 분포 분석

유기물 분자량 분류방법은 크게 Parallel Ultrafiltration과 Series Ultrafiltration의 2가지 방법이 있다. Parallel Ultrafiltration는 시료를 사용되는 각각의 UF 막에 여과되어 투과되는 시수의 유기물 양을 측정하는 방법이며 Series Ultrafiltration는 공극이 가장 큰 UF에 걸리진 시료를 단계적으로 공극의 크기가 작은 UF 막에 차례로 여과하여 유기물 양을 측정하는 방법이다. Series Ultrafiltration은 시료의 반복사용으로 인해 오염의 가능성이 높으므로 Parallel Ultrafiltration 방법을 일반적으로 많이 사용하고 있다.

유기물의 분자량 분포실험 전에 시수는 0.45 $\mu$ m 필터로 여과하여 실험에 사용하였으며 전반적인 분자량 분포실험은 Logan and Jiang (1990)에 의하여 제안된 방법으로 실시하였다. MWCO (molecular weight cutoffs) 500 3,000 10,000 30,000Da (YC05, YM3, YM10, YM30)의 4종류의 UF막을 이용하여 분자량 분포특성을 측정하였다.

UF막을 이용한 분자량 분포실험은 막의 배제 (rejection)의 영향을 설명한 Logan-Jiang법을 이용하였다 (Logan and Jiang, 1990). 막 고유의 배제는 막 표면에서의 용질의 농도함수이다. 이는 여과가 일어나는 동안 여과 잔액(Retentate)의 농도증가와 막 표면에서 용질의 농도 증가로 인하여 막의 MWCO보다 작은 분자들은 cell 안에서 농축되거나 투과 되지 못한다. 따라서 막의 MWCO보다 작은 분자들의 실질적인 농도를 구하기 어려우며 정확한 농도를 구하기 위해서는 막의 배제를 고려하여야 한다. 각 시료와 사용되는 막과의 여과 상수(Permeation Coefficient)  $P$ 는 다음과 같다.

$$P = \frac{C_p}{C_r} \quad (3.1)$$

여기서  $C_p$  : 여과액 농도

$C_r$  : 여과잔액 농도

여과상수는 각 시료와 막에 대해 일정하다고 가정한다. 막의 MWCO보다 작은 분자들은 여과잔액에서 농축되어지기 때문에 여과가 진행될수록 여과수의 농도는 증가한다. 따라서 이 방법의 목적은 시수속에 막의 MWCO보다 작은 걸보기 분자

량을 가진 물질의 농도,  $C_{r0}$ ,을 결정해야만 한다. 따라서 AMWD (Apparent molecular weight distribution)는 사용되는 막의 표준 MWC와 시수의  $C_{r0}$ 가 결정된 후에 계산되어진다. Logan and Jiang (1990)은 여과수의 농도와 여과수 부피를 이용하여 여과상수( $P$ )와  $C_{r0}$ 를 결정하기 위하여 식 (3-2)을 제시하였다.

$$\ln C_p = \ln(PC_{r0}) + (P-1) \cdot \ln F \quad (3.2)$$

여기서  $C_p$  : 여과액 농도

$F$  : 1-(여과된 시료량/초기 시료량)

$P$ 와  $C_{r0}$ 의 값은  $\ln(C_p)$ 와  $\ln(F)$ 를 선형적으로 plot하여 구할 수 있으며  $(P-1)$ 과  $\ln(PC_{r0})$ 는 각각 기울기와 절편으로 표현된다. 구해진  $C_{r0}$ 값에서 아래식을 이용하여 분자량 분포를 결정한다.

$$C_{(j,i)} = \frac{C_{r0}(iMW) - C_{r0}(jMW)}{\text{Initial sample concentration}} \quad (3.3)$$

유기물 분자량 분포실험의 재현성과 오차를 줄이며 각 실험시마다 동일한 실험조건으로 실시하기 위하여 실험절차는 다음과 같이 실시하였다.

- 1) 시수의 농도는 약 3-4mg/L로 희석하여 사용하였으며 입자상 물질의 제거를 위하여 0.45 $\mu$ m를 이용하여 여과한후 pH 7로 조정한다.
- 2) 사용된 UF 막은 실험전 막을 순수에 담구어 30분마다 순수를 교체하여 표면 세척을 실시한 후 200mL 순수를 여과한 후 실시한다.
- 3) 160mL의 시료를 여과하는데 매 20mL 여과시마다 5mL를 실린더에 모으고 나머지 15mL로 DOC를 측정한다. 7개의 15mL 시료가 모이고 5mL씩 모아진 35mL의 시료와 여과가 끝나는 시간에 여과 잔액 20mL 모두 9개의 DOC를 측정한다.

## 3.2 처리공정

본 실험에서 사용된 처리공정은 현장에서 직접 운영되고 있는 정수장에서 각 공정별로 시료를 채취하여 1년간의 자료를 이용하였다. 전체적인 처리공정은 전염소-전오존-응집-침전-여과-후오존-활성탄공정으로 구성되었으며 시수채취는 전오존공정후와 응집-침전공정후 그리고 고도정수처리공정인 활성탄공정에 유입되기전인 후오존 처리공정에서 각각 시수를 채취하였다. 3군데의 시수채취지점은 각 공정후에 유기물 성장변화를 살펴보기 위하여 선정되었다. 전염소 주입농도는 원수성상에 따라 0.7mg/L-1.5mg/L로 주입하였으며 전오존 주입농도는 평균 1.5mg/L로 주입하였으며 count current 방식으로 운전하였으며, 응집제는 PACl ( $Al_2O_3$  10%)을 사용하여 20-30mg/L 농도로 주입하였으며 후오존 주입농도는 원수 성상에 따라 0.5-1.0mg/L 농도로 주입하였다.

### 3.3 분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods(APHA, AWWA, WPCF, 1995)에 따르며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석 기기는 Table 3.1과 같다.

#### (1) TOC/DOC (Total Organic Carbon/Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은  $C_8H_5KO_4$ (anhydrous potassium biphthalate)와  $Na_2CO_3$ (anhydrous sodium carbonate),  $NaHCO_3$ (anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시 하였다. 시료 분석은 즉시 실시 하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃에서 보관하였다.

#### (2) $UV_{254}$ (UV 254nm absorbance, $cm^{-1}$ )

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질 (aromatic substances), 불포화 지방족 화합물질 (unsaturated aliphatic compounds), 포화지방족 화합물 (saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유때문에 UV-254nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다 (Edwald et al., 1985).

시료는 Type A/E Glass Fiber Filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

### (3) Specific UV Absorbance (SUVA: $UV_{254}/DOC$ ratio)

$UV_{254}$ 와 DOC를 측정한 데이터를 바탕으로  $UV_{254}/DOC$  비를 나타낼 수 있는데, 이것은 시수내 유기화합물의 포화정도를 나타내는 지표가 된다. 이 비가 높으면 유기 탄소량당 불포화된 탄소 결합이 많음을 의미하고 NOM이 보다 복잡하고 높은 방향성을 띠고 있음을 나타낸다. 반면에 이 비가 낮으면 NOM이 포화된 지방족 탄소를 이루어져 있음을 나타내고, 유기탄소의 생분해 가능한 화합물이 많음을 의미한다(Bouwer et al., 1995).

### (4) THM 생성능 (Trihalomethane Formation Potential: THMFP)

소독 부산물질 중 THM의 생성 잠재능을 나타내는 THMFP를 GC를 이용해 분석하기 전에 이를 전처리 하는 방법으로 liquid-liquid method(액-액 추출법), Head-space, purge&trap의 방법이 있다. 이들 전처리 방법 중 본 연구에서 수행된 실험에서는 가장 간단하며, 재현성이 뛰어나고, 안정된 측정치를 얻을 수 있는 Head-space법을 적용하였고, 이를 위한 전처리 방법은 다음과 같다.

모든 분석은 Standard Method 에 준하여 실험을 시행하였으며, THMFP의 전처리 방법은 더욱 신뢰성 있고, 잔류염소 농도가 더욱 안정된 결과를 나타내는 방법으로 U.S. EPA에서 제시된 방법(UFC : Uniform Formation Conditions., Scott R., 1996)에 준하여 실험을 수행하였으며, 이에 대한 전처리 방법은 다음의 절차에 의해 실험을 수행하였다.

- ① pH 8 borate buffer를 시수에 2.0 mL/L의 비로 첨가한다.
- ② 필요하면,  $H_2SO_4/NaOH$ 로 pH  $8\pm 0.2$ 로 조정한다.
- ③ 완충된 시수를 incubation bottle에 3/4가량 채운다.
- ④ 시수 표면에 hypochlorite-buffer solution을 24hr후에 잔류염소농도가  $1.0\pm 0.4$  mg/L이 되도록 염소 주입량을 결정한다.
- ⑤ 위에서 구한 염소 주입량을 시료에 첨가한 후, 시료를 검액으로 하여, bottle cap으로 밀봉하여 2회 흔들여 준다.
- ⑥ headspace가 없는 상태로 하여 완충된 시료를 가득 채워준다.
- ⑦ 10회 흔들여 준다.
- ⑧ 24h동안  $20.0^\circ C$ 로 하여 incubator에서 배양한다.

석정 후 standard method에 의하여 티오황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )용액을 이용하여 이 용액 0.1mL가 5mg의 잔류 염소를 파괴하므로 이를 환산하여 잔류 염소를 제거하여 Gas Chromatography를 이용해 분석을 시행하였다.

Table 3.1은 THMFP를 분석하기 위한 Gas Chromatography의 분석 조건을 나타내고 있는 것이다.

Table 3.1 Analytical condition of GC/ECD

Item	Condition
Injector Temp.	200°C
Detector Temp.	220°C
Initial Temp.	60°C
Initial Time	15min
Final Temp.	60°C
Total Flow	12.24 mL/min
Column Flow	0.61 mL/min
Gas	$\text{N}_2$
Detector	ECD
Column	5MS(Crosslinked 5% PHME Siloxane, 30m×0.25mm×0.25 $\mu\text{m}$ )

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 상수원수의 일반적인 특성

상수원으로 일반적으로 많이 사용되고 있는 지표수를 이용하여 실험을 실시하였으며 원수의 수질 특성은 Table 4.1에 나타내었다. Table 4.1에 나타난바와 같이 사용된 원수는 유기물 농도가 다소 낮고, 알칼리도가 매우 낮은 특성을 보였다. 수질 특성 분석결과, 높은 TOC값에 비하여 낮은 UV<sub>254</sub>값을 나타내고 있다. UV<sub>254</sub>의 값은 방향족 화합물질과 지방족 화합물질이 UV빛을 흡수하는데 근거하여 유기물 측정의 간접적인 지표로 사용되어진다. 이에 따라 사용된 원수의 SUVA (specific ultraviolet absorbance=DOC/UV<sub>254</sub>)값의 측정결과 평균 1.68으로 낮은 값을 보이고 있음을 알 수 있다.

Table 4.1 Characteristics of raw water examined

Parameters	Raw water
Temperature (°C)	20~25
pH	7.0~9.0
Turbidity (NTU)	2~10
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.05~0.06
DOC (mg/L)	2.0~3.5
SUVA (L/m/mg)	1.2~2.3
Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	15~20

## 4.2 원수 유기물의 정상별 분류특성과 소독부산물 생성능

Table 4.2와 Fig. 4.1은 원수의 유기물 정상분석과 각각의 SUVA (Specific UV Absorbance)값을 나타내었다. 사용된 원수의 경우 친수성 성분이 53%, fulvic acid 32 %, Humic acid 15%로 나타났다. Table 4.2에 나타난 낙동강원수의 SUVA 측정결과 사용된 원수의 경우 SUVA값이 2.06로 나타났으며 각 유기물정상별 SUVA 측정결과 친수성 성분이 1.43, humic acid 성분이 1.30, fulvic acid 성분이 3.46으로 나타났다. 따라서 방향족성분의 특성이 강한 소수성 유기물질인 fulvic acid 성분이 더 높은 SUVA값을 보이고 있다. Edzwald와 Van Benschoten (1990)은 SUVA값의 범위에 따른 유기물질의 세반특성을 나타내었는데 3이상의 SUVA값에서는 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자량 유기물 성분을 많이 함유하고 있으며 3이하의 SUVA값에서는 nonhumic 물질로 이루어져 있으며 친수성 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다고 보고하였다. 황 (1999)의 연구에서도 인위적인 오염이 높은 하수처리장의 유출수의 경우 하천수에 비하여 친수성 성분이 매우 높은 부분을 차지하고 있음을 보고하였다. 따라서 낙동강원수의 경우 하수유입등의 인위적인 오염이 높은 것으로 판단되어지며 처리공정의 적용시 원수의 정상분석이 반드시 선행되어야 할 것이다.

Table 4.2 Organic fractions on DOC, UV<sub>254</sub> and SUVA in raw water

Fraction	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>1</sup> /(mg/L))
Raw water	3.22	0.06	2.06
Hydrophilic	1.7	0.02	1.43
Fulvic acid	1.01	0.035	3.46
Humic acid	0.46	0.006	1.30

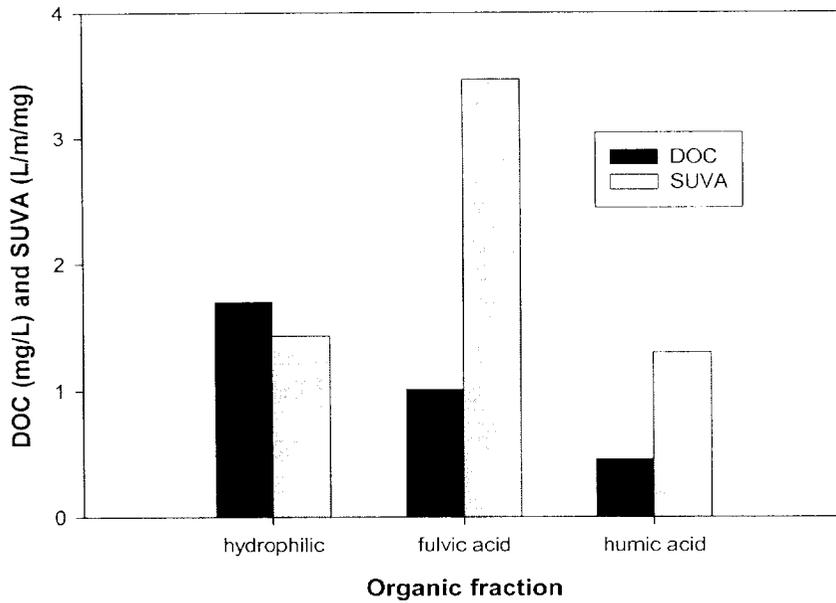


Fig. 4.1 Distribution of organic fractions on DOC and SUVA in raw water

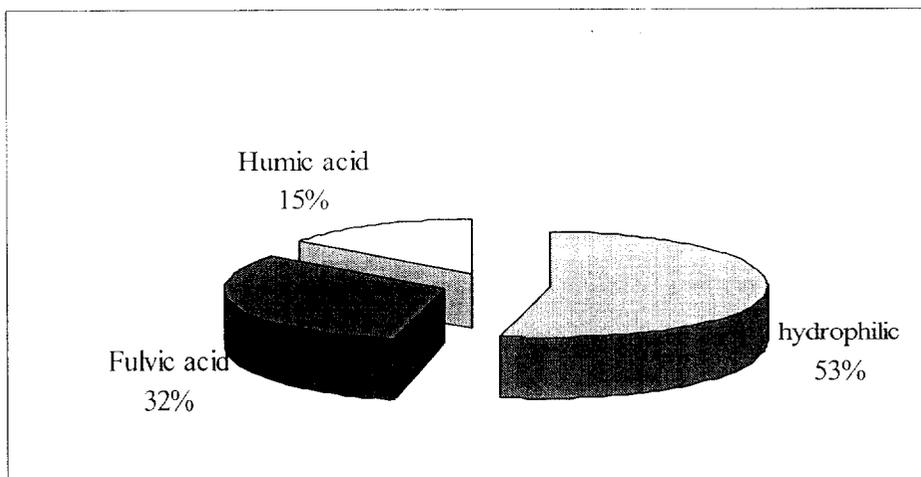


Fig. 4.2 Distribution of organic fraction in raw waters.

유기물 성장별 분류에 따른 소독부산물 생성특성을 Fig. 4.3에 나타내었다. 원수의 성장별 THMF와 STHMF (Specific Trihalomethane Formation Potential, =THMF/TOC) 실험결과 THMF의 경우 친수성 유기물, Fulvic과 humic 성분의 경우 TOC 농도분포에 따라 친수성 유기물 성분이 약  $15\mu\text{g/L}$ , Fulvic acid 약  $13\mu\text{g/L}$ , humic acid 성분이 약  $10\mu\text{g/L}$ 로 나타내고 있으나 STHMF의 경우 친수성 유기물 성분이 약  $9\mu\text{g/mg}$ , Fulvic acid 약  $13\mu\text{g/mg}$ , humic acid 성분이 약  $23\mu\text{g/mg}$ 으로 친수성성분에 비하여 소수성 성분인 Fulvic acid와 humic acid 성분의 경우 단위 유기물당 상대적으로 많은 소독부산물을 형성시키고 있음을 알 수 있다. 따라서 THM 유발물질로는 소수성 성분이 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다. Rook (1974)의 연구에서는 polyhydroxy aromatic 구조를 가지는 humic substance가 주된 THM 전구물질로 작용한다고 보고하였는데 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 4.4는 사용된 원수에 대한 유기물의 분자량별 구성 성분을 TOC 백분율로 나타낸 것이다. 각각 30kDa 이상은 26.3%, 3kDa-30kDa는 23%, 0.5kDa-3kDa은 12.3%, 0.5kDa 이하는 38.3%의 분포를 나타내었다. 따라서 10kDa 이하의 저분자 물질의 경우 약 65% 이상을 차지하고 있으며 0.5kDa 이하의 저분자 유기물질의 경우 약 38.3%로 높은 분포를 보이고 있다.

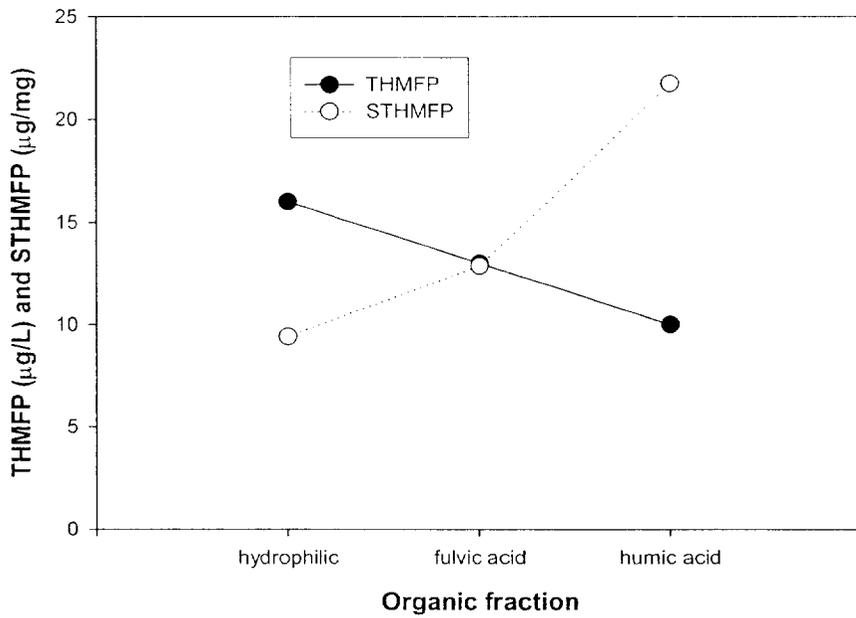


Fig. 4.3 THMFP and STHMFP of organic fraction for raw water.

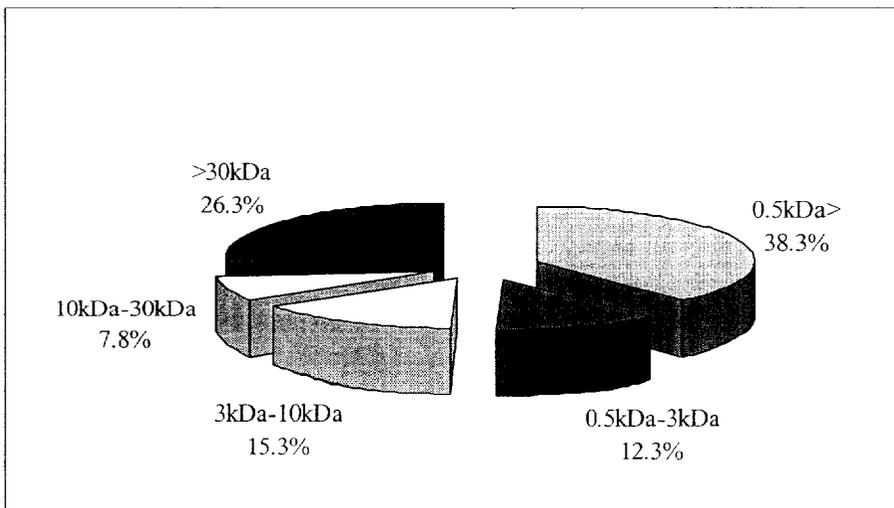


Fig. 4.4 AMW distribution of raw water for DOC.

### 4.3 정수처리공정에 의한 유기물 특성변화와 소독부산물 생성능

Fig. 4.5와 Fig. 4.6는 정수처리공정에 의한 유기물질 제거효율과 유기물 성상별 특성변화를 DOC와 UV254로 나타내었다. 원수의 유기물중 친수성 성분이 53%, fulvic acid 32 %, Humic acid 15%로 나타났다. 전오존 처리후 친수성 성분이 61%, fulvic acid 25 %, Humic acid 13%로 나타났다. 전오존 처리시 친수성 유기물 성분은 증가하며 fulvic과 humic acid 성분은 전오존 처리시 상대적으로 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 전오존 처리시 소수성 유기물 성분이 감소하고 친수성 유기물 성분이 증가하는 경향으로부터 소수성 유기물 성분이 친수성 유기물 성분으로 전환된다는 것을 알 수 있다. 이는 오존산화에 의한 용존유기물질의 저분자화와 카르복실산과 알데히드 생성과 같은 용존유기물질의 화학적인 특성과 구조적인 특성이 변화하기 때문이라 판단된다. Galapate (2001)의 연구를 살펴보면 오존처리에 의하여 소수성 유기물질은 감소하고 친수성성분의 유기물질은 증가되어진다고 보고하였다. 미국수도학회(1991)의 연구결과를 살펴보면 오존처리에 의하여 용존성 유기물질의 성상변화에 의하여 친수성 유기물질과 높은 상관관계를 가지고 있는 BDOC의 생성이 전체 유기물질을 나타내는 DOC 변화보다는 더 크게 나타난다고 보고하였다.

응집처리후 유기물 성상별 특성변화를 살펴보면 친수성 성분이 65%, fulvic acid 24 %, Humic acid 10%로 전오존 공정에 비하여 상대적으로 친수성성분이 증가하며 소수성 성분이 감소함을 알 수 있다. 이는 소수성이 친수성으로 전환이 일어나는 현상과 달리 응집침전공정에 의하여 소수성 성분이 제거되어짐에 따라 상대적으로 친수성성분의 분포가 증가되는 것으로 나타났다. 따라서 응집·침전 처리시 친수성 유기물 성분의 제거는 거의 이루어지지 않지만, 소수성 유기물 성분의 제거는 상당히 잘 된다는 것을 관찰할 수 있다. Croue (1997)의 연구에서는 응집-침전에 의하여 DOC 물질 뿐만 아니라 생물학적으로 분해가 가능한 BDOC도 상당부분 제거되어진다고 보고하였다. 따라서 응집-침전공정의 효율적인 운전 에 따라 최적의 응집제 투입량과 교반조건을 선정하고 충분한 침전시간을 주어진다면 전체 정수공정에 많은 영향을 미치리라 판단된다.

후오존 공정의 경우는 친수성 성분이 69%, fulvic acid 23 %, Humic acid 7%로 나타났으며 응집공정에 비하여 친수성성분이 더 많이 분포되어 나타났다. 이

는 전오존 공정과 마찬가지로 오존처리에 의하여 소수성성분이 친수성성분으로 전환되어 생분해성을 유발하는 친수성성분이 상대적으로 증가함을 알 수 있으며 전오존공정에 의하여 완전히 생성되지 못한 BDOC가 후오존 처리에 의하여 다시 생성되어 생물학적으로 처리가 가능한 친수성성분의 유기물질이 상대적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 4.7은 정수처리공정에 따른 수중에 존재하는 유기물질의 방향성을 나타내는 SUVA 값을 나타내었다. 원수의 경우 2.06의 SUVA값을 나타내고 있다. SUVA값이 낮은 수원은 수중 유기물질 중 생분해능이 상대적으로 크며 방향족 화합물보다 지방족화합물을 많이 포함하는 fulvic acid의 함량이 높게 나타난다 (Grossman, 1993; Hozalski 1999). 전오존 처리의 경우 원수에 비하여 SUVA값이 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 오존 처리에 의하여 소수성성분이 친수성성분으로 일부가 전환되어짐에 따라 SUVA값이 감소함을 알 수 있으며 응집공정후에는 응집에 의한 소수성성분의 제거로 인하여 SUVA값이 상대적으로 감소함을 알 수 있다.

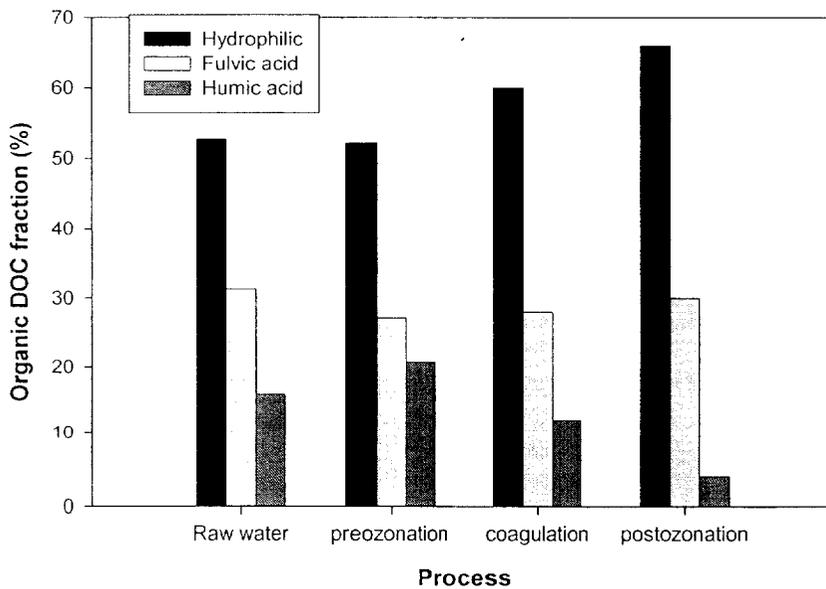
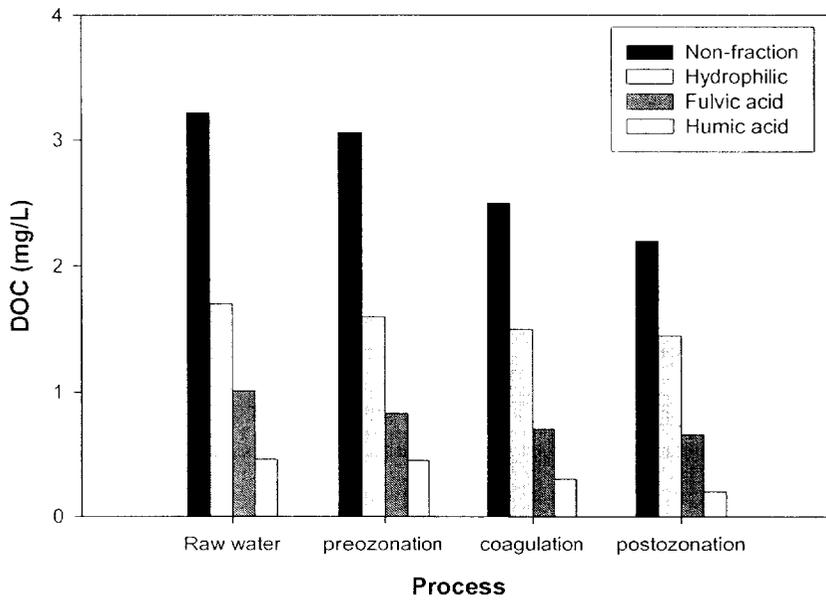


Fig. 4.5 Changes in DOC on organic fraction after each water treatment process

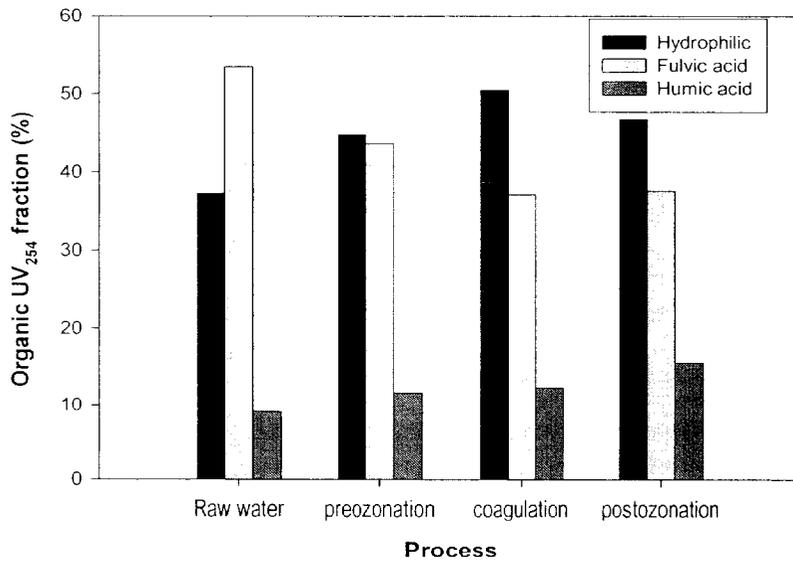
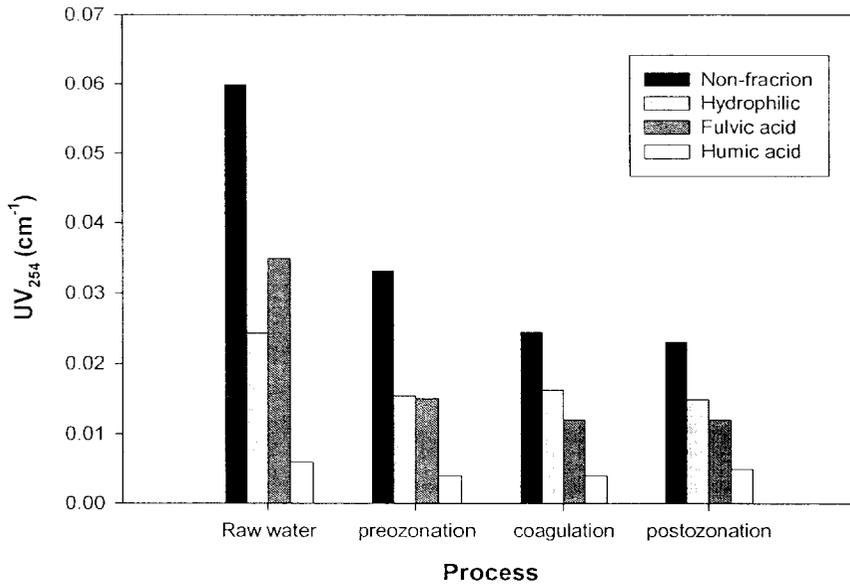


Fig. 4.6 Changes in UV<sub>254</sub> on organic fraction after each water treatment process

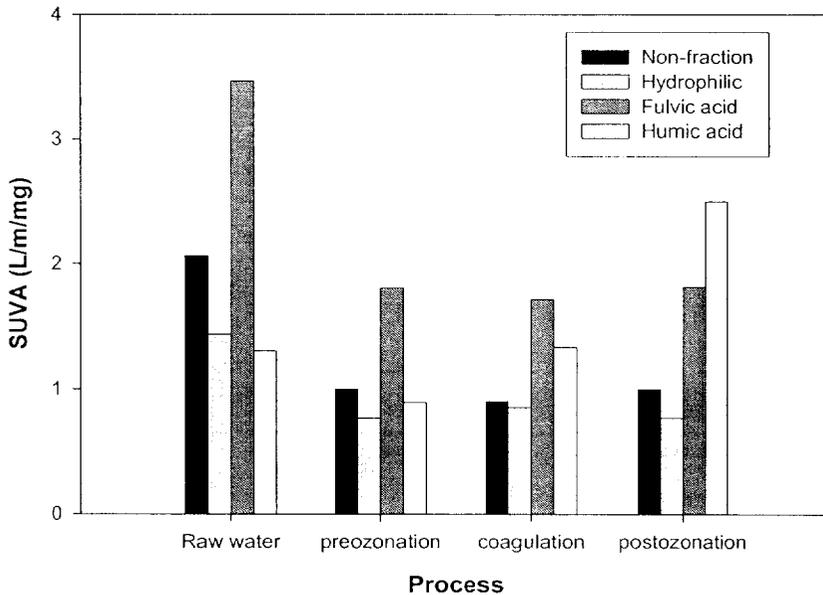


Fig. 4.7 Changes in SUVA on organic fraction after each water treatment process

Fig. 4.8과 Fig. 4.9는 정수처리과정별 유기물 성분별 소독부산물 생성능을 평가하여 나타내었다. 유기물 성분별 THMF<sub>P</sub> 값과 STHMF<sub>P</sub> 값을 각각 나타내었다. 원수의 성상에 따른 소독부산물 생성농도로 볼 때, 유기물 성분별 분포에서 높은 분포를 나타내고 있는 친수성성분에 비하여 소수성성분이 높은 THMF<sub>P</sub> 값을 나타내고 있다. 또한 STHMF<sub>P</sub> 경우 humic acid 성분이 염소와 가장 반응성이 크게 나타내어 생성능이 가장 크게 나타났다. Legube *et al.* (1990)의 연구에서는 다른 유기물 성상에 비해 높은 UV<sub>254</sub> 흡광도 값을 나타내는 humic acid나 fulvic acid가 상대적으로 높은 THMF<sub>P</sub>와 TOXFP를 나타낸다고 제시하였는데 본 연구결과도 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 STHMF<sub>P</sub> 측정결과 humic acid 성분이 다른 성분에 비해 가장 많은 소독부산물을 형성하는 것으로 나타났는데 이는 polyhydroxy aromatic 구조를 가지는 humic 물질의 특성상 많은 소독부산물의 전구물질로 작용되어 진다고 판단된다. Croue와 Martin (1993)의 연구에 의하면 polyhydroxy aromatic 구조를 띄고 있는 humic acid는 THMF<sub>P</sub>와 TOXFP에 대해 염소와 상대적으로 높은 반응성을 나타낸다고 하였으며 반면에 응집공정에 의해 humic acid는 fulvic acid나 hydrophilic에 비해 선택적인 제거가 일어난다고 하였다.

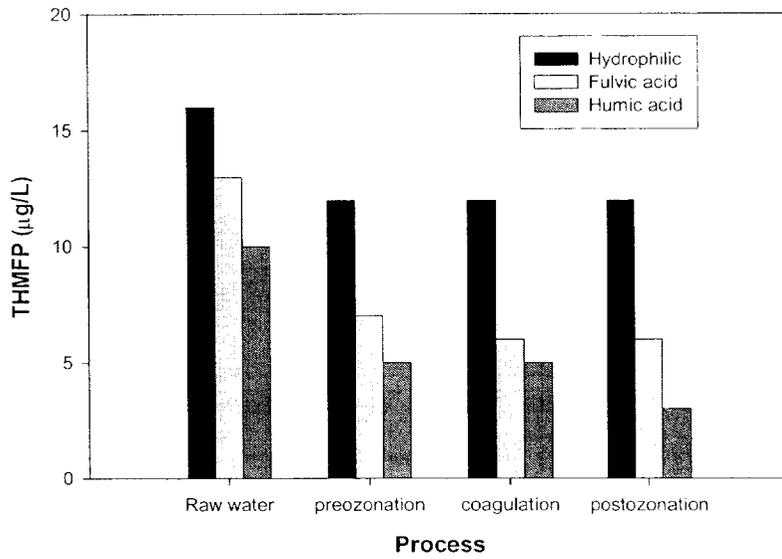


Fig. 4.8 Effect of treatment process on THMFP at organic fractions

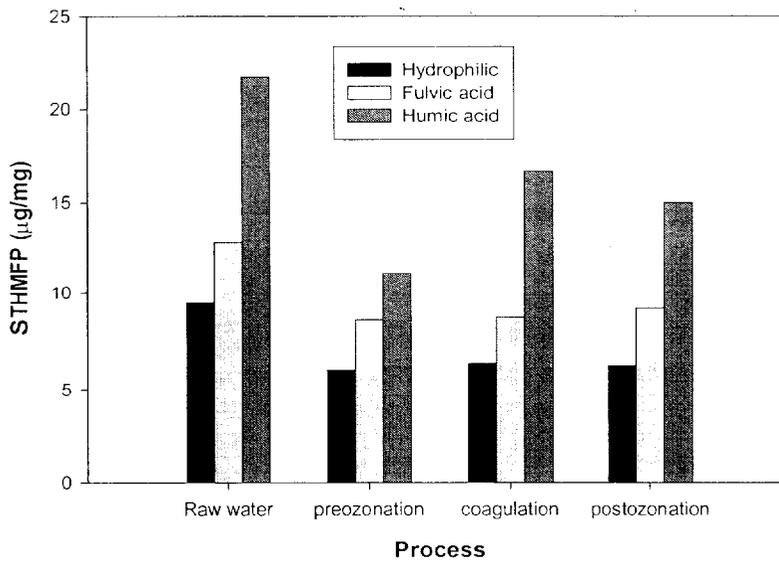


Fig. 4.9 Effect of treatment process on STHMFP at organic fractions

Fig. 4.10은 정수처리공정별 SUVA와 소독부산물과의 반응성 변화를 나타내었다. 그림에서 나타남과 같이 SUVA 값이 증가 할수록 소독부산물 값이 상대적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. SUVA값이 증가하는 경우 방향성이 소수성물질이 상대적으로 많이 함유되어 있으며 이에따라 소독부산물이 많이 발생함을 알 수 있다. 수중 용존성 유기물의 화학적 조성은 소독부산물 생성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Goel 등은 (1995)수중의 탄소이중결합과 같은 불포화결합 및 방향족 화합물질의 함량이 많을수록 UV<sub>254</sub> 값이 높고 이런 물질들은 오존, 염소등과 같은 산화제와의 반응성이 매우 높다고 보고하였다. 또한 수중 유기물질의 방향성을 나타내는 SUVA는 소독부산물을 직간접적으로 평가하는 지표로 사용되며 소수성유기물질이 많이 함유된 시수의 경우 방향성이 높기 때문에 SUVA 값이 크게 나타나며 소독부산물의 발생이 많이 발생한다. 또한 정수처리공정에 따른 영향을 살펴보면 정수처리공정이 진행됨에 따라 SUVA값이 감소하고 있으며 SUVA값이 감소함에 따라 THMFP값이 감소하고 있음을 알 수 있다.

이상의 정수처리공정에서의 유기물 특성변화를 살펴본 결과 오존주입과 응집-침전공정에 의하여 유기물의 물리·화학적 특성변화가 다양하게 발생하였다. 따라서 오존 주입량과 응집제 주입량 변화에 따라 유기물의 물리·화학적 특성변화에 대하여 살펴보고자 하였다.

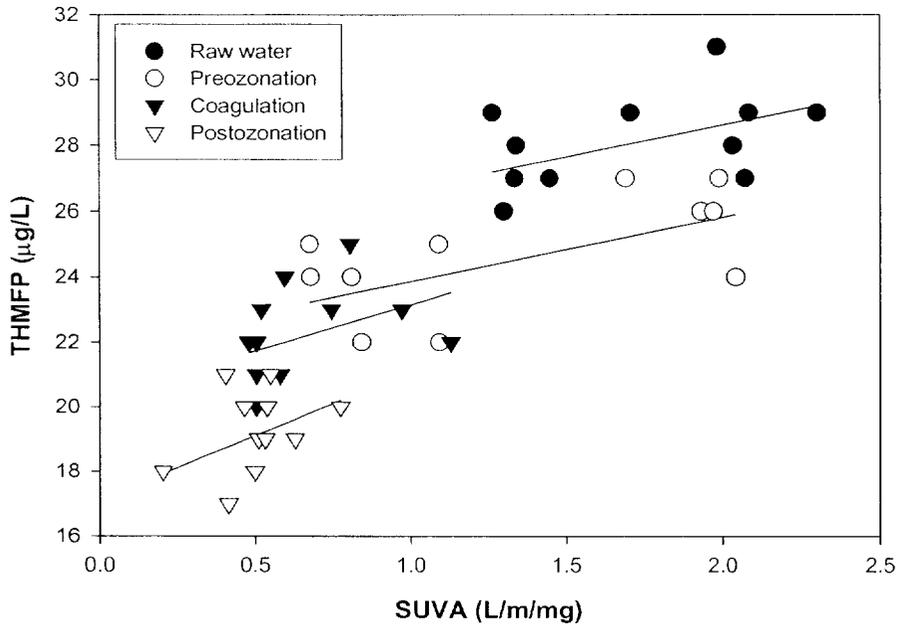


Fig. 4.10 Relation of THMFP and SUVA for each water treatment process

#### 4.4 오존주입량에 따른 유기물 특성변화

Fig. 4.11과 Fig. 4.12는 오존주입량에 따른 유기물 성상별 변화특성을 DOC와 UV<sub>254</sub> 백분율로 나타내었다. Fig. 4.11에 나타난바와 같이 원수의 경우 친수성 유기물 성분이 53%, fulvic acid 32 %, Humic acid 15%로 나타났으나 오존주입량이 증가할수록 친수성 유기물 성분이 증가함을 알 수 있으며 오존이 주입됨에 따라 TOC의 20% 정도까지 증가하였으며 소수성 유기물 성분인 fulvic acid와 Humic acid 성분은 감소하고 있음을 알 수 있다. UV<sub>254</sub>의 경우를 살펴보면 DOC 분포와 마찬가지로 오존 처리후 친수성 유기물 성분의 분포는 증가한 반면 소수성 유기물 성분의 UV<sub>254</sub> 분포는 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 오존 처리시 소수성 유기물 성분이 감소하고 친수성 유기물 성분이 증가하는 경향으로부터 소수성 유기물 성분이 친수성 유기물 성분으로 전환된다는 것을 알 수 있다. 이는 오존산화에 의한 용존유기물질의 저분자화와 카르복실산과 알데히드 생성과 같은 용존유기물질의 화학적인 특성과 구조적인 특성이 변화하기 때문이라 판단된다. Galapate (2001)의 연구를 살펴보면 오존처리에 의하여 소수성 유기물질은 감소하고 친수성성분의 유기물질은 증가되어진다고 보고하였다. 오존 주입량의 영향을 살펴보면 오존 주입량이 증가함에 따라 소수성 유기물 성분이 친수성 유기물 성분으로 전환이 더 많이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

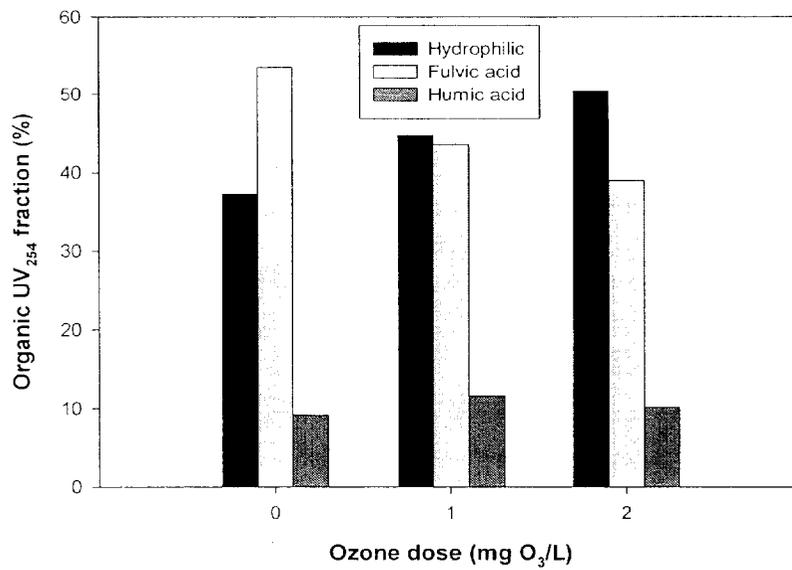


Fig. 4.11 Change in organic fraction on ozone dosage

## 4.5 응집제 주입량에 따른 유기물 특성변화

Fig. 4.12와 Fig. 4.13은 응집제 주입량에 따른 유기물 성상별 변화를 DOC와 UV<sub>254</sub> 분포를 나타내었다. 원수의 경우 친수성 성분이 53%, fulvic acid 성분이 32%, humic acid 성분이 15%로 나타났으나 응집제 주입량이 증가함에 따라 친수성성분의 유기물질은 증가하며 소수성성분의 유기물질은 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 그러나 응집제 주입량이 20mg/L 이상으로 주입된 경우 친수성성분이 61%, 소수성성분이 약 39%로 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 응집공정을 적용시 친수성 유기물질의 제거는 거의 이루어지지 않지만, 소수성 유기물질의 제거는 효과적으로 일어나는것을 알 수 있다. 또한 응집제 주입량에 따른 UV<sub>254</sub>의 성상별 변화를 살펴보면 응집제 주입량이 증가함에 따라 친수성 유기물 성분의 분포는 20% 증가한 반면 fulvic acid와 humic acid는 20~30% 정도로 감소되었다. 이는 DOC의 경우와 마찬가지로 소수성 유기물 성분의 UV<sub>254</sub> 제거 정도가 친수성 유기물 성분에서 보다 더 크게 나타났다. 응집·침전 처리후 친수성 고 유기물 성분의 UV<sub>254</sub> 분포는 증가하며 소수성 유기물 성분의 UV<sub>254</sub> 분포는 상대적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 응집·침전 처리후 방향성과 탄소의 불포화 정도가 상대적으로 큰 소수성 성분의 유기물질이 친수성 성분의 유기물질에 비하여 상대적으로 착화합물을 더 잘 형성했다는 것을 알 수 있다.

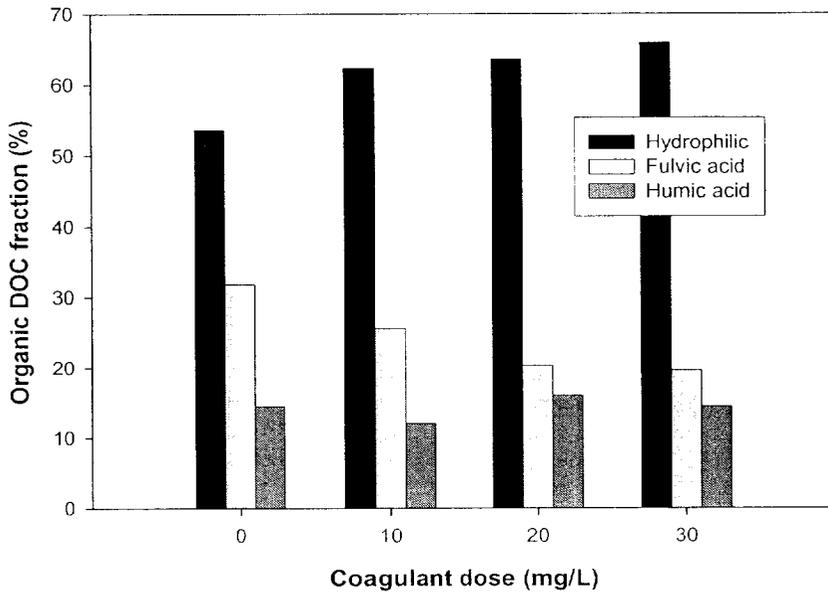


Fig. 4.12 Change in organic fraction on coagulant dosage

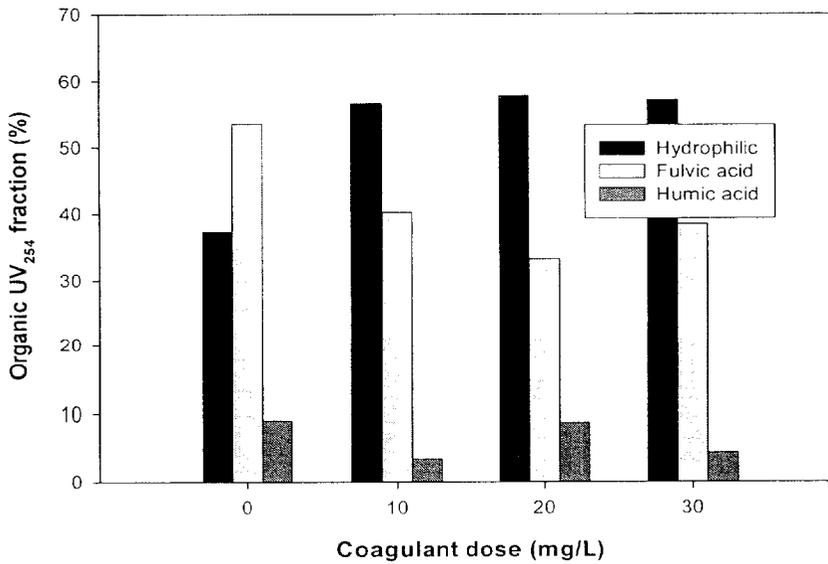


Fig. 4.13 Change in organic fraction on coagulant dosage

## 제 5 장 결 론

1. 원수의 유기물 성상별 분류특성결과 친수성 성분이 53%, fulvic acid 32 %, Humic acid 15%로 나타났으며 유기물의 분자량별 구성 성분을 살펴보면 30kDa 이상은 26.3%, 3kDa-30kDa는 23%, 0.5kDa-3kDa은 12.3%, 0.5kDa 이하는 38.3%의 분포를 나타내었다.
2. 원수의 성상별 THMFPP와 STHMFPP 측정결과 THMFPP의 경우 친수성 유기물, Fulvic과 humic 성분의 경우 TOC 농도분포에 따라 친수성 유기물 성분이 약 15 $\mu$ g/L, Fulvic acid 약 13 $\mu$ g/L, humic acid 성분이 약 10 $\mu$ g/L로 나타내고 있으나 STHMFPP의 경우 친수성 유기물 성분이 약 9 $\mu$ g/mg, Fulvic acid 약 13 $\mu$ g/mg, humic acid 성분이 약 23 $\mu$ g/mg으로 친수성성분에 비하여 소수성 성분인 Fulvic acid와 humic acid 성분의 경우 단위 유기물당 상대적으로 많은 소고부산물을 형성시켰다.
3. 전오존 처리후 친수성 성분이 61%, fulvic acid 25 %, Humic acid 13%로 나타났다. 전오존 처리시 친수성 유기물 성분은 증가하며 fulvic과 humic acid 성분은 전오존 처리시 상대적으로 점차 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 응집처리후 유기물 성상별 특성변화를 살펴보면 친수성 성분이 65%, fulvic acid 24 %, Humic acid 10%로 전오존 공정에 비하여 상대적으로 친수성성분이 증가하며 소수성 성분이 감소하였다.
5. 후오존 공정적용시 친수성 성분이 69%, fulvic acid 23 %, Humic acid 7%로 나타났으며 응집공정에 비하여 친수성성분이 더 많이 분포되어 나타났다. 이는 전오존 공정과 마찬가지로 오존처리에 의하여 소수성성분이 친수성성분으로 전환되어 생분해성을 유발하는 친수성성분이 상대적으로 증가하였다.
6. 정수처리공정별 SUVA와 소독부산물과의 반응성 변화를 살펴본 결과 방향성이 소수성물질이 상대적으로 함유량을 나타내는 SUVA 값이 증가할수록 소독부산물 값이 상대적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

## 참고문헌

- AWWA Research Foundation, Ozone in water treatment : Application and engineering, Lewis Publishers, Michigan (1991).
- Croue, J.P., Martin-Mousset, B., Lefebvre, E., Deguin, A., and Legube, B., Evolution of the humic/non humic natural organic matter distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatment, Rev. S<sup>ci</sup>. Eau., 10(1)(1997).
- Grossman, L., Manka, J., Relis, B., and Rebhun, M., Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water, Water Res., 27(8), 1323-1331 (1993).
- Hozalski, R. M., Bouwer, E. J., and Goel, S., Removal of NOM from drinking water supply by ozone-biofiltration, Water Sci. Technol., 40(9), 157-163 (1999).
- Abbt-Braun, G., F. H. Frimmel and H. R. Schulten (1989) Structural Investigations of Aquatic Humic Substances by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry and Pyrolysis-Gas Chromatography/ Mass Spectrometry. *Water Research*, 23(12): 1579-1591.
- Amy, G. et al., "Comparing Gel Permeating Chromatography and Ultrafiltration for Molecular Weight Characterization of Aquatic Organic Matter", *J. AWWA*, 79:1:43(1987).
- AWWA Research Foundation, Ozone in water treatment : Application and engineering, Lewis Publishers, Michigan (1991).
- Bruchet, A. and D. Rybacki (1996) Transformation of NOM during treatment. 149-153.
- Chadik, P. A. and G. Amy (1987) Coagulation and adsorption of aquatic organic matter and humic substances: An analysis of surrogate parameters for predicting effects on trihalomethane formation potential. *Envir. Tech.*

*Lett.*, 8: 261-268.

- Collins, M. R., G. L. Amy and C. Steelink (1986) Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment. *Envir. Sci. Tech.*, 20(10): 1028-1032.
- Croue J. P. & Martin B., "Removal of Dissolved Hydrophobic And Hydrophilic Organic Substances During Coagulation/Flocculation of Surface Waters.", *Wat. Sci. Tech.*, 27:11:143(1993).
- Croue J. P. & Martin B., "Removal of Dissolved Hydrophobic And Hydrophilic Organic Substances During Coagulation/Flocculation of Surface Waters.", *Wat. Sci. Tech.*, 27:11:143(1993).
- Croue J. P., B. Martin, A. Deguin and B. Legube (1991) Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water. 73-81.
- Croue, J.P., Martin-Mousset, B., Lefebvre, E., Deguin, A., and Legube, B., Evolution of the humic/non humic natural organic matter distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatment, *Rev. Sci. Eau.*, 10(1)(1997).
- Douglas M. Owen, Gary L. Amy, and Zaid K. Chwdhury (1993) Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association*.
- Edward, J. B., S. Goel and R. M. Hozalski (1995) Removal of natural organic matter in Biofilters. *AWWA Research Foundation and American Water Works Association*.
- Edzward J. K. and Benschoten J. E., Aluminum coagulation of natural organic matter. *Chemical water and wastewater treatment*, Hahn H. H. and Klute

- R. (Eds.), Springer-Verlag., Berlin, 341-359, (1994).
- Edzward, J.K. and Benschoten, J.E., Aluminum coagulation of natural organic matter, In: Chemical water and wastewater treatment, H.H. Hahn and R. Klute (Eds). Springer-Verlag, Berlin, 341-359, (1990).
- Galapate, R.P., Baes, A.U., and Okada, M., Transformation of dissolved organic matter during ozonation: Effects on trihalomethane formation potential, *Water Res.*, 35(9), 2201-2206(2001).
- Grossman, L., Manka, J., Relis, B., and Rebhun, M., Formation and distribution of haloacetic acids, THM and TOX in chlorination of bromide-rich lake water, *Water Res.*, 27(8), 1323-1331 (1993).
- Hall, E. S. and R. F. Packham (1965) Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *Jour. AWWA*, 57(9): 1149-1166.
- Hozalski, R. M., Bouwer. E. J., and Goel. S., Removal of NOM from drinking water supply by ozone-biofiltration, *Water Sci. Technol.*, 40(9), 157-163 (1999).
- Leenheer, J. A. (1985) Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Edited by G. Aiken. New York: Wiley-Interscience.
- Leenheer, J. A., "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewater", *Env. Sci. Tech.*, 5:15:578(1981).
- Leenheer, J. A., P. A. Brown and T. I. Noyes (1989) Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society.
- Leisinger, T., A. M. Cook, R. Hütter and J. Nüesch (1981) *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. London:

Academic Press.

- Levine, A. D., L. M. Mercurio and J. R. (1990), Carman, Coagulation of natural organic matter from surface water using cationic polymer. 189-199.
- Logan, B. E., and Jiang, Q., Molecular size distribution of dissolved organic matter, *J. Env. Engrg.*, 116(6): 1046-1062, (1990).
- MacCarthy, P. and Suffet, I. H., Introduction: Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. Washington, D. C.: American Chemical Society, (1989).
- Malcolm, R. L., Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Sierka, F. and G. Amy (1985) Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors. *Ozone Sci. Eng.*, 7: 47-55, (1985).
- Manem, J. (1988) Interactions Between Heterotrophic and Autotrophic Bacteria in Fixed-Film Biological Processes Used in Drinking Water Treatment. Ph. D. dissertation University of Illinois, Urbana-Champaign.
- Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbarua, B., Hesse, E. M., and Mcknight, A. P., Transformations of natural organic material during preozonation. EPA Report, U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio, (1992).
- Rook J.J., "Formation of Haloform During Chlorination of Natural Water", *Wat. Treatm. Exam.*, 23:2:234(1974).
- Schnoor, J.L. et al., "Trihalomethane Yields as a Function of Precursor

- Molecular Weight", *Envir. Sci. & Tech.*, 13:9:1134(1979).
- Scott R. S. & Owen D., "Assessing DBP yield: uniform formation conditions", *J.AWWA*, 80-93.
- Sierka, F. and G. Amy (1985) Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors. *Ozone Sci. Eng.*, 7: 47-55.
- Steinberg, G. and V. Muenster (1985) Geochemistry and ecological role of humic substances in lake water. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by G. R. Aiken, D. M. McKnight, R. L. Wershaw, and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons.
- Taha F. Marhaba PhD, PE., "The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant", *J. Hazardous Materials*, 74:3:133(2000).
- Thurman, E. M. (1985) *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Durdrecht, Netherlands: Nijhoff/Junk Publishers.
- Thurman, E. M. and R. L. Malcolm (1983) Structural Study of Humic Substances: New Approaches and Methods. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Edited by R. F. Christman and E. T. Gjessing. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science.
- Thurman, E. M., R. L. Wershaw, R. L. Malcolm and D. J. Pinckney (1982) Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.*, 4: 27-35.
- Vojvodic, V. and B. Cosovic (1992) The hydrophobic fraction of organic matter in the Krka river estuary. *Mar. Chem.*, 39(4): 251-267.

- Wershaw, R. L. and D. J. Pinckney (1971) Association and Dissociation of a Humic Acid Fraction as a Function of pH. *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 750-D: 217-218.
- Wilson, A. L. (1959) Determination of fulvic acids in water. *Jour. Appl. Chem.*, 9(10): 501-510.
- Yeh H. H. and W. J. Huang (1993) The fate of dissolved organic in water purification processes treating polluted raw water. *Water Sci. Tech.*, 27(11): 71-80.

## 감사의 글

늘 배우면서 살아가겠다는 신념으로 늦게나마 대학원의 문을 두드렸는데 벌써 2년이란 세월이 훌쩍 지나버렸습니다. 늦었다고 생각할 때가 가장 빠른 때라 했던가요. 시작할 때는 제대로 해낼지 걱정이 앞섰는데 벌써 그 결실을 보게 되었습니다. 참으로 소중한 시간들을 보냈다고 생각합니다.

그동안 아낌없이 저를 지도해주시고 또한 박사과정도 계속할 수 있도록 이끌어 주신 손인식 지도교수님께 진심으로 감사의 뜻을 전합니다.

그리고 바쁜 와중에서도 저의 논문을 위해 다듬어 주신 정철우박사님, 정인주박사님, 그리고 상하수도 연구실 김재춘, 김연경, 전상훈, 허재영, 김형석에게도 감사드리며, 논문작성 및 발표연습에 동고동락한 김화주, 그리고 박사논문을 위해 같이 애쓰신 최명섭 박사님 등 여러분께 감사드립니다.

또한 논문연구와 학업에 충실할 수 있도록 도와주신 이상호 교수님, 이종섭 교수님, 그리고 김상용 교수님, 김종수 교수님, 장희석 교수님, 이동욱 교수님, 이종출 교수님, 이영대 교수님, 김명식 교수님, 정진호 교수님, 이환우 교수님, 정두희 교수님, 국승규 교수님께 깊이 감사드립니다.

오늘날 저를 있게 해 주신 부모님께 감사의 마음을 전합니다. 아버님이 돌아가신지 어언 5년이란 세월이 지났는데, 어머님 혼자서 건강하게 잘 계시어 감사합니다. 그 동안 바쁜 핑계로 자주 안부를 못 여쭙어 죄송하고 항상 건강하게 지내시길 바랍니다.

그리고 매일 새벽같이 일어나 애들 챙겨 학교 보내고, 남편 출근시키

고 또한 몸이 불편하여 병원에 계신 병장, 빙모님을 간호를 하느라 몸이 지쳐있음에도 불구하고 저의 부족한 학업을 계속할 수 있게 애써준 사랑하는 아내에게 감사의 마음을 전합니다.

회사의 업무에 지장이 없도록 노력해준 (주)일승범종합기술단 임직원 여러분께 감사의 글을 올립니다. 앞으로도 변함없는 애사심으로 열심히 해주시면 고맙겠습니다.

기회는 언제나 노력하는 자에게 오는 법!  
저 또한 삶이 끝나는 날까지 노력할 것이며,  
세상에서 필요로 하는 사람이 되도록 항상 노력하겠습니다.

저를 아는 모든 분들께 이 글을 올립니다. 감사합니다.

2005년 1월  
조재현 올림