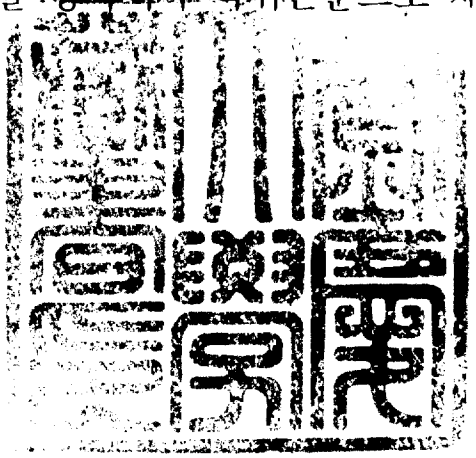
공학석사 학위논문

정수처리 공정별 유기물질의 변화

지도교수 손 인 식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함



2005년 2월

부경대학교 산업대학원

건설공학과

김 화 주

이 논문을 김화주의 공학석사 학위논문으로 인준함

2004년 12월 18일

주 심 농공학박사 이 영 대 (인)

위 원 공 학 박 사 이 종 출 (인)

위 원 공 학 박 사 손 인 식 (인)

목 차

표 목 차 vi
그림목차 vii
Abstract viii

Ⅰ. 서 론 1

Ⅱ. 문헌연구 4
2.1 Humic substance 4
2.1.1 천연 수생 humic substance 4
2.1.2 humic substance 분리 6
2.2 Humic substance의 분류 특성 7
2.2.1 Humic substance의 성상별 분류 특성 7
2.2.2 Humic substance의 분자량 분류 특성 9
2.3 유기물의 응집 12
2.4 오존과 유기물과의 반응 17
2.4.1 오존과 유기물과의 반응 17
2.4.2 오존처리후 유기물의 특성변화 19

Ⅲ. 재료 및 방법 21
3.1 수처리 공정 21
3.2. 유기물의 성상별 분류 23
3.3. 유기물의 분자량별 분류 27
3.4 분석방법 29

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰 32
4.1 정수처리공정별 유기물질(DOC) 제거 33
4.2 정수처리공정별 친·소수성물질 변화 35
4.3 정수처리공정별 UV254의 변화 37
4.4 정수처리공정별 SUVA의 변화 39
4.5 정수처리공정별 분자량분포 변화 41
4.6 정수처리공정별 소독부산물변화 45

Ⅴ. 결 론 49

참고문헌 50

표 목차

Table 2.1 Natural organic matter fractions and chemical groups 7
Table 3.1 Operating conditions of pilot-plant processing 22
Table 3.2 Analysis method and instrument 29
Table 3.3. Analytical condition of GC 31
Table 4.1 Raw water quality characteristics 32
Table 4.2. Byproduct variations with treatment processes. 48

그림 목차

Fig. 2.1 Mechanism for alum coagulation with humic substances. ··· 15
Fig. 3.1 Flow diagram of water treatment processes. ····· 21
Fig. 3.5 Analysis instrument ····· 29
Fig. 4.1 DOC concentration with water treatment processes. ····· 34
Fig. 4.2 Variation of hydrophillic and hydrophobic DOC concentration with water treatment processes. ····· 36
Fig. 4.3 The variation of UV254 with water treatment processes. ····· 38
Fig. 4.4 The SUVA concentration with water treatment processes. ····· 40
Fig. 4.5 Distribution of DOC among AMWD with water treatment processes. ·· 44
Fig. 4.6 Variation byproduct with water treatment processes. ····· 47

Fate of Organic Matter in Water Treatment Processes

Hwa-Ju Kim

Department of Construction Engineering, Graduate School of Industry
Pukyong National University

Abstract

Organic matter are become serious pollutant in drinking water. because it can be transformed into disinfectant byproduct such as THMs, HAAs by chlorine disinfection. Aims of this paper are to find out removal of organic matter for the water treatment processes.

The results of this research are as follow.

1) The residual concentration of DOC were 3.13, 3.47, 2.08, 2.0 and 1.12mg/L with raw water, pre-ozonation, filtration with coagulation, post-ozonation, and gradual activated carbon. The reason of DOC increasing by pre-ozonation was oxidation of larger molecular organic to smaller molecular organic.

2) The ratio of hydrophillic organic matter in raw water was increased 45% to 63%, by pre-ozonation and hydrophillic and hydrophobic organic matter were removed almost same for the coagulation-filtration process, hydrophillic organic matte was increased by post-ozonation and the ratio of hydrophillic and hydrophobic organic matte removal were 60% and 55% respectively at GAC process.

3) The UV254 can be removed all the water treatment processes. It was explained that optimum operating the all water treatment processes was very important for better UV254 remove.

4) The SUVA of raw 1.97 was decreased to 1.17 after pre-ozonation and further decreased to 0.73, 0.44 after filtration and post-ozonation. It was shown that hydrophobic organic matter were more easily removed than hydrophillic organic matter by coagulant. It was slightly increased to 0.55 after GAC treatment.

5) Though below 1000Da organic matter was increased by pre-ozonation process, it can be removed at filter and GAC processes, larger than 10000Da organic matter can be more removed at filter and GAC processes than other processes.

6) THMFP and HAAFP could be removed all treatment processes, HAAFP was more removed at filtration process and THMFP was more removed at post-ozonation process.

Ⅰ. 서 론

상수의 안전성을 확보하기 위해서는 깨끗한 상수원의 확보가 전제되어야 하며, 정수처리 공정은 상수원의 수질을 기준으로 선정되어 지고 있다. 국내의 많은 정수장이 기본 공정으로 채택하고 있는 응집, 침전, 여과 및 소독 등의 표준 정수공정은 원수에 존재하는 탁도물질과 미생물을 제거하는 것을 주목적이다. 따라서, 기존공정으로는 유기물질과 영양물질이 증가되어 나타나는 최근의 상수원 수질악화에 효과적으로 대처하기 어려운 것으로 알려져 있다.

그러므로, 유기물성분을 기준으로 3급수 이하의 수질을 나타내고 있는 낙동강 등 오염우려 상수원을 원수로 사용하는 지역에서는 기존 공정에 추가로 고도정수처리공정을 설치하여 운영하고 있다. 고도정수처리란 새로운 화학물질의 출현이나 원수의 부영양화 등으로 원수에서 이·취미, 색도를 유발하거나 기존정수공정으로 제거가 곤란한 자연유기물을 제거하기 위한 정수공정을 말한다.

상수원수중 존재하는 천연 유기물질(NOM: Natural Organic Matter)은 유기물질의 총체로서 일반적으로 산림의 부패 토양내의 유기물로부터 유출되거나, 인간의 활동으로 인한 오염을 통해 수계에 유출되어 존재하게 된다. 일반적으로 0.45μm 크기 보다 작은 유기탄소 화합물을 용존성 유기탄소(DOC: Dissolved Organic Carbon)로 정의하는데, 자연수중의 대부분 DOC의 주성분은 humic substance라고 하는 고분자 물질이 NOM의 대부분을 차지한다. 생물체군의 퇴화 및 분해에 그 생성 근원을 가지는 humic substance는 구조 알려지지 않는 매우 복잡한 불균일 물질로써, carboxylic, hydroxyl, phenolic 등의 여러 관능기를 가지고 있는 polyelectrolyte로 DOC 성분의 50% 이상을 차지하고있는 것으로 알려져 있고 상수원수내 맛과 냄새로 인한 심미적 영향, 미생물 재성장으로 인한 공중 위행에 미치는 잠재적 유해성, 물의 염소처리 과정에서

THM(trihalomethane)과 같은 소독부산물의 전구물질 형성 등의 문제점을 유발하는 것으로 알려져, humic substance를 제거하는 것은 오래 전부터 수처리의 주요 관심 대상이 되어왔다.

유기물 제거를 위한 여러 가지 처리 공정 중에서 응집은 효율적인 면에서 다른 공정에 비해 더욱 큰 비중을 차지하고 있다. 응집 공정에서 humic substance의 제거 효율을 크게 할수록 THM_s 생성을 적게 하는 방법이 될 수 있기 때문에, humic substance를 최소화 할 수 있는 최적 조건을 찾고 THM_s 전구물질을 크게 유발시키는 유기물의 종류를 알아내는 것은 매우 중요하다. 이와 같이 용존 유기물질 중에서 가장 많이 편재되어 있는 humic substance는 위에 언급한 반응들을 통해 수처리 과정과 수환경에서의 유기 및 무기 오염물의 특성 및 최종상태에 큰 영향을 미친다. 그러나 상수원수중 유기물질의 성상이 각기 다르고 성상별 제거정도가 다르기 때문에, 기존의 TOC나 COD 등의 총량적인 분석방법만으로 유기물질 제거정도를 판단하기는 어렵고 또한 유기물질 종류에 따라 오존등의 산화나, 활성탄에 흡착능력의 차이도 달라진다.

이런 NOM은 각 공정에 대한 시설물들의 설계 및 시설물의 운전이나 관리 등에 주요 변수로 작용하고, 이러한 유기물질의 제거가 THM_s 생성을 억제할 수 있으며 그 구체적인 제거 방안에 대한 집중적인 연구가 진행되고있다. 그러므로, 원수의 유기물질 특성을 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 제거방법 도출이 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 원수와 오존처리, 응집처리, 활성탄흡착처리등을 거친 처리수의 hydrophobic fraction(humic acid와 fulvic acid)과 hydrophilic fraction으로 세분화시키고, 각 유기물질을 겉보기분자량분포(AMWD: Apparent Molecular Weight Distribution)를 파악하여 분자량의 크기 관측과 염소소독 부산물인 트리할로메탄생성능(THMFP), UV-254등 공정별 수질평가를 통하여 각각의 정

수처리 공정에 따른 유기물 변화 거동을 관찰하여 각 정수공정에 따른 유기물질 제거 특징을 파악함으로 유기물질 제거를 위한 정수공정의 최적화와 효율적인 정수처리 공정 개선을 위한 자료를 제시하기 위함이다.

Ⅱ. 문헌연구

2.1 Humic substance

2.1.1 천연 수생 humic substance

유기물은 모든 천연수에 존재하며 이것은 살아있는 유기물 (조류, 원생동물, 박테리아, 바이러스)과 부패된 식물, 휴믹물질과 같은 비활성 물질로 구성되어진다. 분석적인 측면에서 이것들은 총유기물(TOC)로 종종 간주되어지며 천연수의 TOC는 두 분류로 나뉘어지는데 용존성 탄소 (Dissolved organic carbon : DOC)와 입자성 탄소(Particulate organic carbon : POC)로 분류되어진다. DOC는 일반적으로 0.45㎛ 또는 1.2㎛ 크기의 여지를 통과한 TOC의 값으로 정의하며 POC는 여과지에 남아있는 양으로 정의한다.

DOC는 대부분이 알려지지 않는 물질로 구성되어져 있으며 DOC의 약 20%만을 우리가 알고 있는 실정이다. Thurman(1985)은 DOC중에서 가장 큰 부분인 약 50%을 차지하는 것을 휴믹물질이라고 분류하였으며 이것을 다시 fulvic acid, humic acid로 분류하였다. Aiken(1985)은 휴믹물질은 보통 pH 2에서 비극성 흡착제(예를 들면 XAD-8 acrylic resin)에 침전 또는 흡착되거나 pH 13에서 유출되는 유기물이라고 정의하였다. XAD-8 수지는 모든 친수성 물질을 제거하는 비이온성 수지이며 fulvic acid는 모든 pH 조건에서 용해성이고, humic acid는 pH 2이하에서 불용성이므로 pH 조절을 통하여 이것을 분류할 수 있다고 하였다. 일반적으로 휴믹물질의 80%는 fulvic acid이며 나머지 20%가 humic acid이지만 이것은 유동적이다. Staehelin(1985)의 연구에 의하면 DOC중 휴믹물질 다음으로 많이 차지하는 것은 대략 30%정도인 hydrophilic acid (volatile fatty acid, sugar acid, hydroxy acid, 그 밖의 알려지지 않는 산)이며 그 밖의 20%으로는 알려져 있는 carbohydrates, 지방산 , 아미노산, 단백질, tannins, aromatic

acid, phenols, hydrocarbons와 미지의 물질로 구성되어진다. 이와 같은 이유로 휴믹물질은 일반적으로 DOC의 대부분인 것으로 해석되며 입자의 안정성에 큰 영향을 미친다.

상수원수에서 휴믹물질의 농도는 원수특성과 계절적인 측면에서 의존되어 큰 변화성을 가지며 특히, DOC의 양에 의해 크게 좌우된다. 빈영양호의 호수 경우에는 휴믹물질이 대략 DOC의 25%를 차지하지만, 높은 색도를 가진 하천의 경우 DOC의 90%가 Humic substance인 것으로 알려지고 있다.(Reckhow, D.A., 1989).

Humic substance는 모든 토양과 물 환경 내 존재하는 복잡한 유기혼합물로 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하여, 수생 humic substance는 pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 fulvic acid, humic acid와 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, Humic acid는 pH 2 이하에서 불용성이다. Humin은 모든 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이며, Humic acid는 2,000 dalton 보다 더 큰 분자량을 가진다. Humic substance의 구성 성분은 Humic substance의 유래와 추출 방법에 따라 다양하다. 자연수에 용존되어 있는 humic substance는 아미노산과 당분, 지방족 및 방향족 산성기와 혼합된다. Humic substance는 또한 다양한 금속이온이나 점토, aluminum과 iron의 무정형의 산화물과도 관계하여 반응한다(Thurman et al., 1982). 아미노산이나 간단한 당분과 같은 친수성 화합물은 XAD-8 수지를 통과하고, 반면에 소수성 humic substance는 XAD-8 수지에 흡착된다. 그러나 분류와 분리 공정은 humic substance의 자연적인 상태나 분자의 크기에 따라 달라질 수 있다.

2.1.2 humic substance 분리

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 기초해서 다른 성분으로 나누어져 왔다. 수생 humic substance의 분류는 토양 humic substance의 분류로부터 유래되었고, 몇 년에 걸쳐 발전되어 왔다.

Humic substance의 분류에 커다란 공헌을 했다고 알려진 Oden은 처음으로 토양에서 나타난 humic substance를 분류하기 위한 일반적으로 적용가능한 system을 발전시켰고, humic substance의 알칼리 용해성과 산 용해성 성분을 나타내기 위해 fulvic acid라는 용어를 사용하였다. Humic substance의 분류는 humus coal을 humin으로 humus acid를 humic acid라는 용어로 대신한 Page와 Dutoit(1930)에 의해 더욱 수정되었다.

최근의 수생 humic substance의 분류는 fulvic acid(모든 pH 조건에서 용해성)와 humic acid(pH 2 이하에서 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 substance중에서 가장 수용성 성분이므로 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 구성된다.

2.2 Humic substance의 분류 특성

2.2.1 Humic substance의 성상별 분류 특성

(1) Humic substance의 성상별 분류

Table 2.1은 일반적으로 사용하는 NOM 분류 방법으로써 NOM을 소수성 및 친수성으로 분류하여 각 성분에 해당하는 화학적 화합물들을 나타내었다. 일반적으로, 응집공정은 소수성 물질을 친수성으로, 고분자량 화합물을 저분자량 화합물로 변화시키는데 효과적이다.

Table 2.1 Natural organic matter fractions and chemical groups

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 ···

* Thurman and Malcolm, 1983

NOM은 소수성을 띠는 humic substance(humic acid, fulvic acid)와 친수성을 띠는 nonhumic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 이루어져 있다. 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 강하고, 수질관리에 큰 문제점이 없는 것으로 생각되어, 과거에는 humic substance 보다 연구가 다소 소홀히 되었으나, 최근에는 humic substance 보다 그 함량이 적더라도 nonhumic

substance에서도 DBP_s가 잠재적으로 형성 될 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).

(2) Humic substance의 성상별 특징

천연유기물질의 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_{abs}), Assimilable Organic Carbon(AOC), Biodegradable Dissolved Organic Carbon(BDOC) 등이 있고, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 Apparent Molecular Weight Distribution(AMWD)을 측정하기 위한 Gel Permeation Chromatography(GPC), Ultrafiltration, X-ray 방법 등이 있다. 소독부산물(DBP_s)의 전구 물질 등을 통해서 또한 천연유기물질의 특성을 알 수 있다. 전구물질은 Trihalomethane Formation Potential (THMFP)을 통해서 측정 가능하다(Miltner, 1996).

Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-8과 XAD-4 수지에 의해 분리된다. Humic substance는 XAD-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD 4 수지에 흡착된다. 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, P 이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다.

2.2.2 Humic substance의 분자량 분류 특성

(1) Humic substance의 분자 크기

유기물질의 크기별 분류는 겉보기 분자량 분포(Apparent Molecular Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데, 이 AMWD의 단위로 dalton을 사용한다. 이 dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위원소인 ^{16}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 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 조작적인 분자량 분포만을 제공한다. 따라서, humic substance의 카르복실 산과 페놀산의 관능기는 gel과 membrane에 흡착된다. Ultrafiltration 자료는 단지 어떤 농도 범위에서만 유용하다. 고농도의 humic substance를 가진 용액은 인위적으로 높은 분자량 범위를 나타낼 수 있다.

(2) Humic substance의 겉보기 분자량 분포

Humic substance의 구조의 특성을 파악하기 위한 많은 연구가 수행되

어 왔다.

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. 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.

(3) SUVA 비와 겉보기 분자량 분포

NOM의 화학적 구성은 NOM의 생분해 정도와 속도에 영향을 미치는 주요한 인자 중의 하나이다. NOM을 구성하는 유기 화합물의 C-C 결합의 불포화 정도는 UV/ TOC 비의 상대적인 값에 의해 설명될 수 있다. NOM의 화학적 구성에 대한 오존 처리의 영향은 오존량에 따른 UV/TOC의 비를 비교함으로써 얻어진다. 일반적으로 UV/TOC 비와 오존량은 직선의 상관관계를 나타내고, 이것은 오존량이 증가함에 따라 불포화된 C-C 결합을 가지는 NOM 성분은 감소한다는 것을 나타낸다. 따라서, UV/TOC 비의 감소(불포화 정도의 감소)는 생분해성에 의한 TOC 제거와 매우 큰

상관관계를 가진다.

오존에 의해 유기물질이 분해되어 분자량이 작은 화합물로 변화해 가는데, 분자량이 큰 화합물에서 보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에, 오존 처리시 유기물의 생분해성을 증가시키는 분자량이 작은 화합물로의 전환이 이루어진다.

2.3 유기물의 응집

수중의 입자는 humic substance의 흡착에 의해 안정한 상태로 존재한다. 응집에 의해 이 안정한 상태가 깨어질 때 처리가 되어진다. 탁도 자체만을 제거할 때 보다 응집제의 양을 늘리고 pH를 낮추어야 한다. Humic substance의 응집은 우선적으로 pH의 상태에 따른다. Humic substance와 입자를 함께 포함한 물은 IEP(isoelectric point)가 보다 낮은 pH에서 일어난다. IEP는 수중의 음이온에 의해 영향을 받는다.

pH 3~5 사이에서 humic substance의 carboxyl group은 분리되고 전하가 떨어지게 된다. pH가 상승하면 음이온적 특성이 강해지고 분자 상호간의 반발력이 생긴다. 알칼리도와 응집제의 첨가는 물의 이온 강도를 상승시키고 humic substance의 상호 반발력을 줄인다. 낮은 pH에서 alum의 복합 양이온 종이 유기물 중의 음이온 그룹과의 반응을 더욱 상승시킨다. pH 5에서 Fe의 양이온 종이 우세하며 fulvic acid와 같은 음이온 분자와 직접 반응한다. 수중의 humic substance의 농도가 상승하면 색도 제거를 위한 적정 pH도 더욱 산성 쪽으로 옮아간다.

자연수 중의 콜로이드 입자는 천연 유기물질(예를 들어, humic substance) 층과 입자 표면간의 흡착에 영향을 입는다. pH 6 이하에서 humic acid가 용존 유기 Fe 류의 침전에 의해 제거되어지고 pH 6 이상에서는 iron fulvate와 수산화철의 복합침전에 의해 fulvic acid가 제거된다.

효과적인 humic substance의 제거 영역(색도 제거를 기본)은 UV_{254}에 의해 얻어진다. Bromide와 nitrate와 같은 무기성 물질은 210~250nm의 파장에서 강력하게 UV를 흡수한다. 전이 금속을 제외하고 일반적인 무기성 염은 250nm 이상에서 중요한 흡광도를 나타내지 않는다. 방향족 유기 복합물 그리고 이들과 이중 결합으로 이루어진 물질들은 UV 파장을 흡수한다. 그러나 sugar, 단순한 지방산, 알코올, 단순한 아미노산(예를 들어, 글리시닌)은 UV 파장을 흡수하지 않는다. UV 흡광도는 humic substance

의 농도를 모니터 하는데 적절한 방법이며, TOC와 TTHMFP를 대신하는 수치이다. Humic acid는 물에 색을 띠게 하며 응집에 의해 fulvic acid 보다 더 잘 제거된다.

수용액 중의 Fe^{3+} 및 Al^{3+}와 같은 단순한 이온은 수처리시 일반적으로 pH 4~8 범위의 용액 내에서 충분한 양이 존재하기 않기 때문에, 유리 금속이온의 가수분해는 금속염 응집제의 화학적 변화에서 주요한 화학적 인자이다. 일반적으로, 가수분해는 착화합 형성 반응 또는 배위 결합 반응의 한 분류이다. Al(Ⅲ)와 Fe(Ⅲ) 염은 가수분해되는 금속이온이므로 이러한 이온들에 대한 착화합 형성 반응에 대한 이해는 응집에서 금속염의 역할을 이해하는데 필수적이다.

대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 유기물질은 음이온성을 띠고 있으며, 이와 같은 음이온의 전하는 주로 카르복실기 또는 페놀기와 같은 작용기를 가지고 있고 pH에 따라 이러한 작용기의 전하가 이동된다 (식 2-1, 식 2-2). 따라서 수중에서 pH가 증가함에 따라 작용기의 재용해로 인하여 더욱 안정한 상태로 있으며 음으로의 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun (1977)은 유기물질중 분자량이 작은 fulvic acid의 경우가 분자량이 큰 humic acid 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

$$Carboxylic - COOH \Leftrightarrow -COO^{-} + H^{+} \quad (2.1)$$

$$Phenolic - OH \Leftrightarrow -O^{-} + H^{+} \quad (2.2)$$

이러한 유기물의 제거에 대한 mechanism은 정수처리의 운전조건을 결정함에 있어 중요하다. 실제 정수처리에 있어서 유기물의 제거에 관한 운전조건에서는 여러 가지의 제거 mechanism이 작용하며 어떤 경우의 유기물 제거에 있어서는 유기물 제거 mechanism이 서로 중복되기도 한다. 이

러한 유기물의 제거에 관하여 3가지의 mechanism을 살펴보면 전하중화, sweep 작용 그리고 흡착을 들 수가 있다. 여기서 전하중화는 금속염 수산화물의 침전물 형성이 최소가 되는 영역에서 유기물과의 침전물 형성으로 설명될 수 있다. 양이온을 띠고 있는 알루미늄은 음이온성을 띠고 있는 유기물과 함께 정전기적인 상호작용으로 불용성의 전하중화 생성물을 형성하게 된다. 그러므로 음이온의 농도가 증가함에 따라 양이온의 농도가 비례적으로 증가함을 예측할 수가 있다. 또한 불용성의 알루미늄 수산화물이 형성되는 영역에서 유기물은 sweep coagulation 또는 표면 흡착으로 유기물의 제거가 이루어진다. 그러므로 $Al(OH)_3$의 빠른 침전을 일으키기 위해서는 응집제의 농도가 높아져야 할 것이다. 그리고 콜로이드성의 유기물은 침전물을 형성함에 있어서 하나의 핵으로서 작용하거나 floc이 성장하는 동안에 있어서 sweep 형성이 되게 한다.

이와 같은 유기물의 제거 mechanism은 흔히 높은 분자량을 지니고 있는 humic acid인 콜로이드성 유기물의 제거에 이용이 된다. 또한 humic acid의 경우는 낮은 전하밀도를 가지고 있음으로 불안정화를 유발하는데 있어 낮은 응집제의 주입량을 필요로 한다. 하지만 유기물중 용해성이 강한 fulvic acid의 경우는 높은 음이온의 전하밀도를 가지므로 재용해를 야기한다. 그러므로 콜로이드성 유기물의 제거에 있어 효과적인 작용이라 할 수 있는 sweep coagulation은 용해성인 fulvic acids의 경우에서도 효과적이라 할 수는 없을 것이다. 이에 따라 전하중화로서 이들 용해성의 fulvic acid에 대한 제거가 이루어지기 위해서는 높은 음이온에 대한 전하중화를 위하여 많은 응집제의 주입이 요구된다.

이와 같이 유기물을 제거함에 있어 수처리 현장에서 주로 Al(Ⅲ)염과 Fe(Ⅲ)염 응집제가 사용되고 있다. 수중에서 가수분해를 일으키게 되며, 가수분해 과정에서 생성되는 착화합물의 종에 따라 유기물의 제거에 대한 응집의 효과가 서로 상이하게 나타난다. 이러한 응집제의 사용에 따른 유기물의 제거 mechanism을 다음과 같이 간단히 요약할 수 있으며, Fig.

2.15와 같이 표현할 수 있다.

① 가수분해된 monomeric 과 polymeric alumo complexes와 humic의 전하중화와 침전물 형성

② HA-Alumo 침전물성의 착화합물 형성

③ Alumino hydroxide 침전물에서의 흡착과 침전

④ 유기물 제거는 화학양론적으로 이루어지며, pH에 의존된다.

Fig. 2.1에서와 같이 Al(Ⅲ)에 의한 유기물의 응집에 대하여 가수분해의 과정과 이에 따른 유기물과의 흡착이 이루어져 최종적으로는 비결정형의 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물에 유기물의 흡착으로서 유기물의 응집이 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 monomeric Al(Ⅲ)종 또는 polymeric Al(Ⅲ)종과 유기물의 반응은 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 Al(Ⅲ)-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물상에 흡착이 이루어질 수 있다.

이러한 유기물의 응집에 영향을 미치는 영향인자로는 주로 유기물질의 초기농도와 응집제 주입량 그리고 응집 pH를 들 수가 있다.

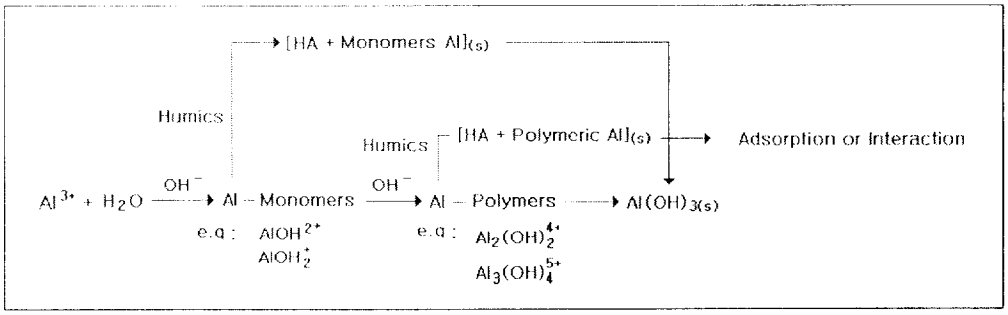


Fig. 2.1 Mechanism for alum coagulation with humic substances.

Alum을 사용한 유기물 제거에 있어서 적정 pH 영역은 5~6.5 범위라 보고하고 있는데, 5㎎ humic acid/L를 사용한 인공시수에 대한 응집의 경

우 응집 pH와 응집제 주입량에 따라 두 가지의 응집영역에서 유기물의 제거가 이루어지는데, 이러한 두 가지의 유기물 제거 영역은 양의 전하를 가진 Al(Ⅲ)종들과 음전하를 가진 humic acid 분자와의 화학적인 결합에 의한 제거 영역과 알루미늄 수산화물 형성에 따른 흡착으로의 유기물 제거 영역으로 구성되어 진다고 추정하였다. 첫번째 제거 영역에서의 주 mechanism은 알루미늄과의 전하 중화에 따른 침전물 형성에 의한 유기물질 제거를 칭하는 것으로 유기물 제거에 따른 응집 pH 범위는 4~5.5라고 하였다. 이러한 mechanism의 특징은 pH 범위가 좁으며 수중의 유기물질 농도와 적정 응집 주입량 사이에 화학 양론적으로의 관계가 성립된다고 하였다. 그리고 두번째 mechanism 영역은 sweep coagulation 영역으로서 비결정성의 $Al(OH)_3$가 발생하며 유기물질은 pH 6~8범위에서 $Al(OH)_3$의 표면에 흡착됨으로써 제거되어진다고 하였다. 이와 같은 mechanism에 따른 유기물질과 탁질의 차이점은 아래와 같이 제시할 수가 있다. 후자의 sweep coagulation에 의한 mechanism 영역에서의 탁질의 제거는 일반적으로 $Al(OH)_3$에 의한 물리적인 체거름 현상에 의해 이루어지고, 전자의 경우인 전하중화와 침전에 있어서는 탁질 주위로 알루미늄 종들에 의한 입자의 불안정화를 초래하여 반발력이 감소됨으로서 탁질 입자가 제거된다. humic acid과 응집제를 사용한 응집실험 결과 전하중화와 침전 mechanism 영역의 경우 응집 pH 범위는 4~4.75 그리고 응집제 주입량은 15~80 ㎎/L로 나타났으며, 과다한 응집제 주입량으로 인하여 재안정화가 발생되었다. Sweep coagulation mechanism 영역의 경우에 있어서 응집 pH 범위는 5.75~7.5 그리고 응집제 주입량은 30㎎/L로 나타났다.

따라서 유기물의 제거를 위한 응집에 있어서의 mechanism은 전하중화 및 흡착 그리고 sweep coagulation에 의한 연속적인 단계에 의하여 이루어지며, 특히 유기물 제거는 pH에 의해 금속염과의 화학양론적으로 일어남을 알 수 있다.

2.4 오존과 유기물과의 반응

2.4.1 오존과 유기물과의 반응

오존은 물속에서 기질과 직접적으로 반응하지만 염기성 영역에서는 기질과 반응하기에 앞서 자기 분해되어 OH 라디칼과 같은 중요한 산화제를 형성한다. 따라서 유기물과 오존의 반응은 Fig. 2.2와 같이 오존분자와 기질의 직접반응과 오존 분해반응에 의해 형성된 반응성이 큰 OH radical이 형성되는 간접반응으로 구분할 수 있다(1991; Hoigne and Bader 1977a, 1977b, 1978a).

직접반응은 물속에 존재하는 유기물이 오존분자와 직접 반응하여 일차 중간생성물을 형성시키며, 이러한 일차 중간생성물질들은 다시 오존과 선택적으로 반응하여 다른 산화 생성물 또는 최종 생성물로 전환된다. 이들 유기물과 오존의 직접반응은 pH 조건에 크게 좌우되며, 오존의 자기분해가 잘 일어나지 않는 산성영역에서 일어난다.

간접반응은 한계 pH값 이상에서 기질과 반응하기에 앞서 자기분해되며 이때 생성된 자유라디칼(free radical)은 중요한 산화제로서 연쇄반응의 운반체로 작용한다. 따라서 간접반응은 자유라디칼의 유무에 의하여 크게 좌우되며, 염기성 조건의 한계 pH값 이하에서는 OH라디칼과 같은 오존분해 중간생성체가 중요한 산화제가 되어 유기물과 반응하며 또한 오존의 직접반응과 비교할 때 비선택적이고 더 빠른 반응이 일어난다. Hoigne(1987)등은 한계 pH값을 OH라디칼이 해리되는 pH 11이라고 보고 하였다.

OH 라디칼은 오존분자에 비해 비선택적으로 반응하여 OH라디칼 자체의 높은 산화환원전위에 의해 매우 짧은 시간에 방향족과 불포화탄화수소, 지방족 알코올 또는 포름산 같은 용질과 매우 빠르게 반응한다. 강한 산화력을 지낸 OH라디칼의 속도상수는 미량오염물질에 대해서 오존분자 자체의 반응속도 보다는 훨씬 빠르게 반응을 한다.

오존을 과량으로 주입할 경우에는 자유라디칼 생성율이 증가하고, 이 때

유기물과 생성된 자유 라디칼의 일차반응으로 인하여 유기물이 급속히 감소한다. 오존과 유기물이 직,간접적으로 반응하면 유기물의 구조를 변형시켜 최종적으로 간단한 물질을 형성한다. 가장 일반적인 메카니즘은 오존과 유기물이 결합 ozonide를 형성시킨 후 알데히드(aldehyde)와 단순 유기물로 분해되는 것이다.

오존과 유기물의 반응속도에 영향을 주는 인자는 pH, 온도, 압력, 유기물 종류 및 오존 주입량 등이고 그중 pH는 가장 중요한 인자 중의 하나이며, 오존은 pH 조건에 따라 유기물과 직,간접적으로 반응을 하여 유기물 제거 속도에 영향을 미친다.

오존은 상수원수의 유기물 또는 무기물의 구성에 따라 두 가지 반응을 한다(Hoigne, et al, 1975, 1976, 1978a, 1978b).

(1) 직접반응 : 분자상 오존과 용해성 유기물의 직접반응

(2) 간접반응 : 오존이 수중에서 분해될 때 생성되는 OH radical에 의한 반응

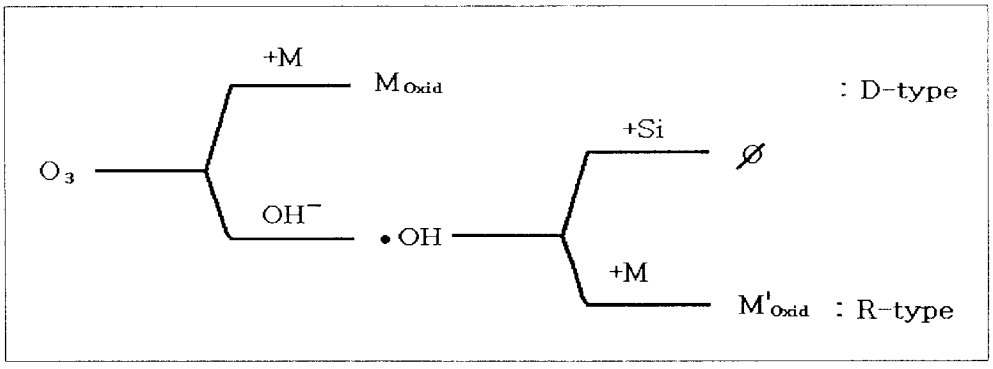


Fig. 2.2 Reactivity of Ozone in Aqueous Solution(Staehelin et al.1985).

2.4.2 오존처리후 유기물의 특성변화

오존은 자연수내 유기물의 일부분을 조성하고 있는 휴믹물질과 빠른 속도로 반응한다. 이러한 반응에 의한 영향은 색도 및 UV 흡광도의 감소를 들 수가 있다. 휴믹물질은 20~40%의 방향족 탄소를 함유하는데 이는 주로 페놀계 물질로 이루어져 있다. 따라서 오존은 페놀 분자를 빠른 속도로 분해하는 특성에 의하여 휴믹물질을 분해하게 된다. 하지만 자연수중의 유기물질 약 50%는 비휴믹 물질로 주로 hydrophilic acid, saccharides, amino acids, protein, hydrocarbon 등으로 구성되어 있다. 이러한 비휴믹 물질들은 오존과의 반응이 느리거나 불활성 상태를 유지한다. 따라서 오존은 유기물과 반응 후 여러 가지 유기물의 변화에 의한 현상들이 일어난다.

(1) 냄새, 색도, UV-흡광도 제거

지표수나 지하수에서 맛과 냄새를 유발하는 대표적인 물질은 조류의 부산물질인 2-methylisoborneol (MIB)와 geosmin으로 알려져있다. 이들 물질들은 강력한 산화제인 오존에 의해 대부분 제거되어진다. 그리고 휴믹물질의 오존처리에 의해서 색도도 제거 되어진다. 또한 방향족 물질의 감소에 의해 UV흡광도의 값은 감소한다. 이것은 휴믹물질의 단핵화(depolymerization)에 의한 것으로 추정된다.

(2) TOC, DOC 의 제거

휴믹물질에 대한 오존처리는 TOC의 감소가 없는 것으로 나타나는데 이런 현상은 오존과의 반응을 일으키는 유기물질들이 각기 다르기 때문에 일어나는 현상이다. TOC의 감소는 오존에 의한 직접적인 무기물화에 의한 유기물 제거나 stripping에 의한 VOC(Volatile organic chemicals)의 제거에 의한 것이다. 휴믹물질은 오존처리에 의해 알데히드(formaldehyde, acetaldehyde, glyoxylic, methylglyoxal)나 카르복실산(formin, accetic, oxalic, glyoxylic, pyruvic, ketomalonic acides)와 같은 저분자 물질을 형

성한다. 이런 생성된 물질들은 결과적으로 인체에 영향을 미치게 한다. 한 예로 formaldehyde는 발암성 물질, 돌연변이의 유발 물질이 된다. 다른 생성 물질도 유사한 특성을 가지고 있다. 특히 수중에 bromide의 존재하고 있을 때 NOM의 오존 처리는 brominate를 형성하는 것으로 알려지고 있다..

(3) 유기물 산성작용기의 증가

오존과 자연수의 유기물이 반응할 경우 유기물의 산성 작용기가 증가한다. Jekel(1986)은 오존에 의해 증가된 유기물의 산도는 금속 수산화 입자에 흡착된 음전하의 전하를 증가시킨다. 이것은 입자의 안정화를 증가시키고, 고액분리에서 입자 제거율을 감소시킨다.

(4) 생분해성(biodegradability)증가

자연수의 오존처리로 인한 유기물의 저분자화는 활성탄에 의한 흡착을 증가시킨다. 그러나 오존에 의해 증가된 유기물의 극성은 GAC흡착을 감소 시키는 결과를 나타내기도 한다. 오존/GAC 장치는 오존에 의한 유기물의 생분해성 증가로 인하여 소독 전단계(GAC, BAC)에서 DOC의 제거에 좋은 효과를 보여주고 있다. 또한 저분자화로 인해 형성된 알데히드와 카르복실산은 GAC나 완속여과에서 쉽게 제거되어 진다.

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1 수처리 공정

본 실험은 Fig. 3.1과 같이 Pre-Ozone, Filter, Post-Ozone, GAC 고정으로 Pilot-Plant를 제작하여 실험을 수행하였으며, 각각의 공정별 운전조건은 Table 3.1과 같다.

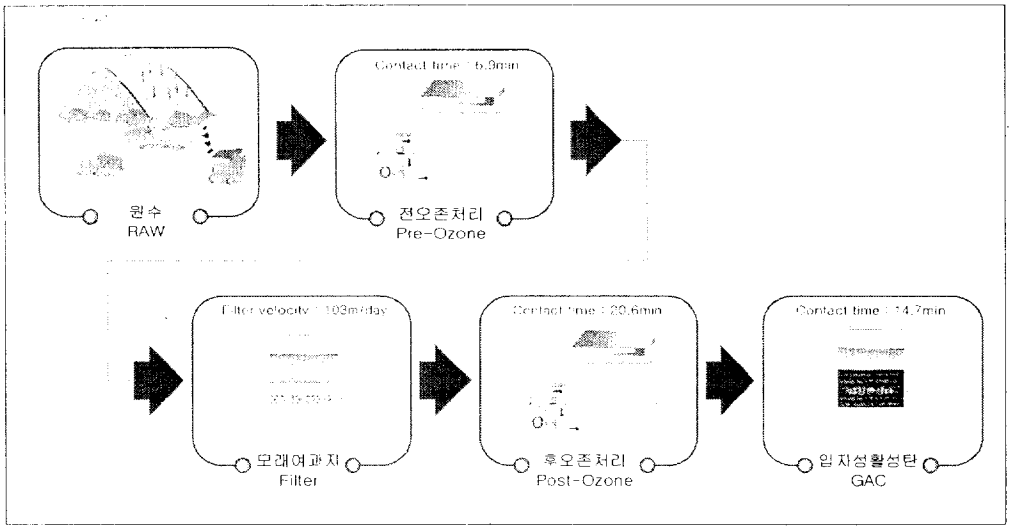


Fig. 3.1 Flow diagram of water treatment processes.

Table 3.1 Operating conditions of pilot-plant processing

Item	Condition
Preozone contact time	6.9 min
Rapid mixing time	1.25 min
Pulsator operating time	120 min
Rapid sand filter velocity	103 m/day
Postozone contact time	20.6 min
BAC(EBCT)	14.7 min
BAC(LV)	10.2 m/h
BAC(bed depth)	2.5 m
BAC(back wash flow)	34.4 m/h
BAC(back wash time)	20 min
BAC(expansion rate)	40.7 %

3.2. 유기물의 성상별 분류

천연유기물질(NOM)을 소수성 물질인 humic substance와 친수성 물질인 nonhumic substance로 분리하는데, Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하였다. 이들 수지를 이용한 흡착 방법은 칼럼에 의해 수행하는데, 그 크기는 내경 1.5cm, 높이 50cm로 제작된 유리 칼럼에 XAD-8과 XAD-4 수지를 20cm로 충진하여 사용하였다. 이 실험에 사용된 분류장치를 Fig. 3.2에 나타내었다.

본 실험을 위해 사용된 원수는 천연 저수지물과 낙동강 물이 24시간 동안 채류한 물이 합쳐진 회동수원지의 물이다. 본 실험에서는 여러 분리 방법 중 Amberlite XAD-4와 XAD-8의 두 종류의 수지를 사용해서 NOM 분류실험을 행하였다(Leenheeer, 1981). 시료를 통과시키기전 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에(약 1,000 mg/L), 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다(Thurman et al., 1981). 수지의 cleaning process는 다음과 같다.

① 수지를 0.1N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.

② Soxhlet 추출장치를 이용해서 메탄올 용매로 24시간 동안 Soxhlet 추출한다.

③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1N NaOH 용액에 보관한다.

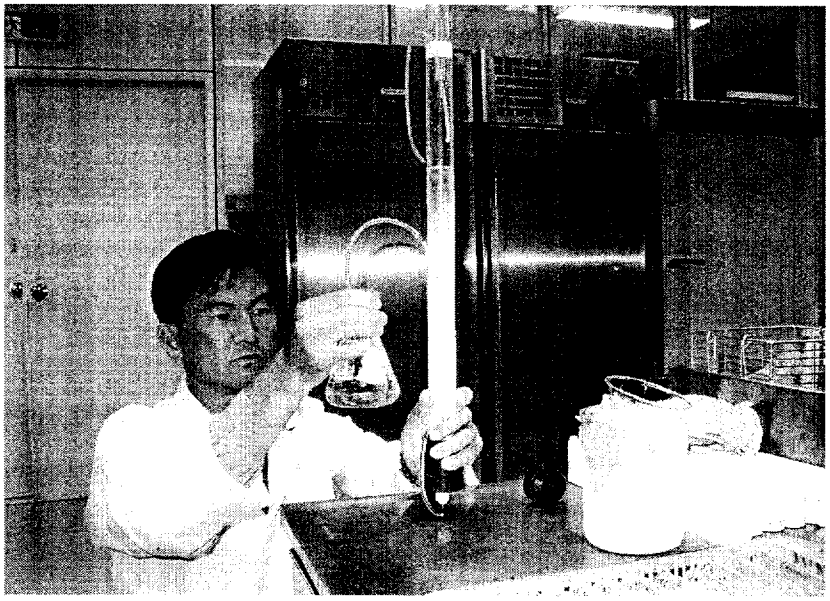
④ 칼럼에 전처리된 수지를 충진한다.

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; Daignault et al., 1988; Aiken; Leenheer, 1981).

이때 칼럼에 충진된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 촉촉히 유지한다. 그리고, 시수의 통과속도는 10mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

Cleaning process를 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 통과시키기전 시수를 0.45μm membrane filter paper로 여과시킨후 시수 1L를 Amberlite XAD-8 수지에 통과시킨 후 그 유출수를 2N HCl로 pH 2로 산성화 시켰다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N HCl로 0.25 bed volume, 0.01N HCl로 1.5 bed volume 만큼의 양을 통과시켜 그 유출수를 hydrophobic base라고 분류하였다(Leenheer, 1981). 시수를 pH 2로 산성화 시킨 다시 Amberlite XAD-8 수지에 통과시킨다.

통과시킨 유출수를 Amberlite XAD-4 수지에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH 250mL로 탈착시켜, 그 유출수를 conc. HCl으로 pH 1로 산성화 시켜 2시간 방치한 후 0.45μm 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 10mL/min~15mL/min으로 유지하였다. 따라서, 본 실험에서는 NOM을 hydrophobic base, fulvic acid, humic acid, hydrophilic acid, non-acid hydrophilics로 분류하였다. 위의 분류 과정은 Fig. 3.3에 간략히 도식화 시켰다.



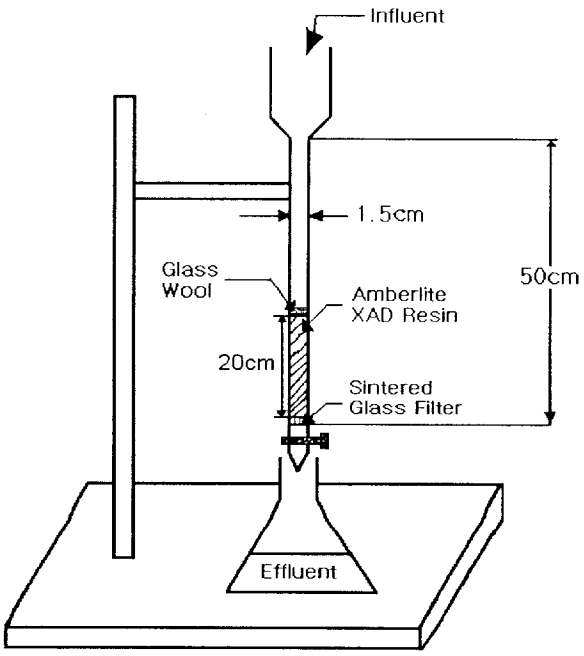


Fig. 3.2 Schematic of fractionation column

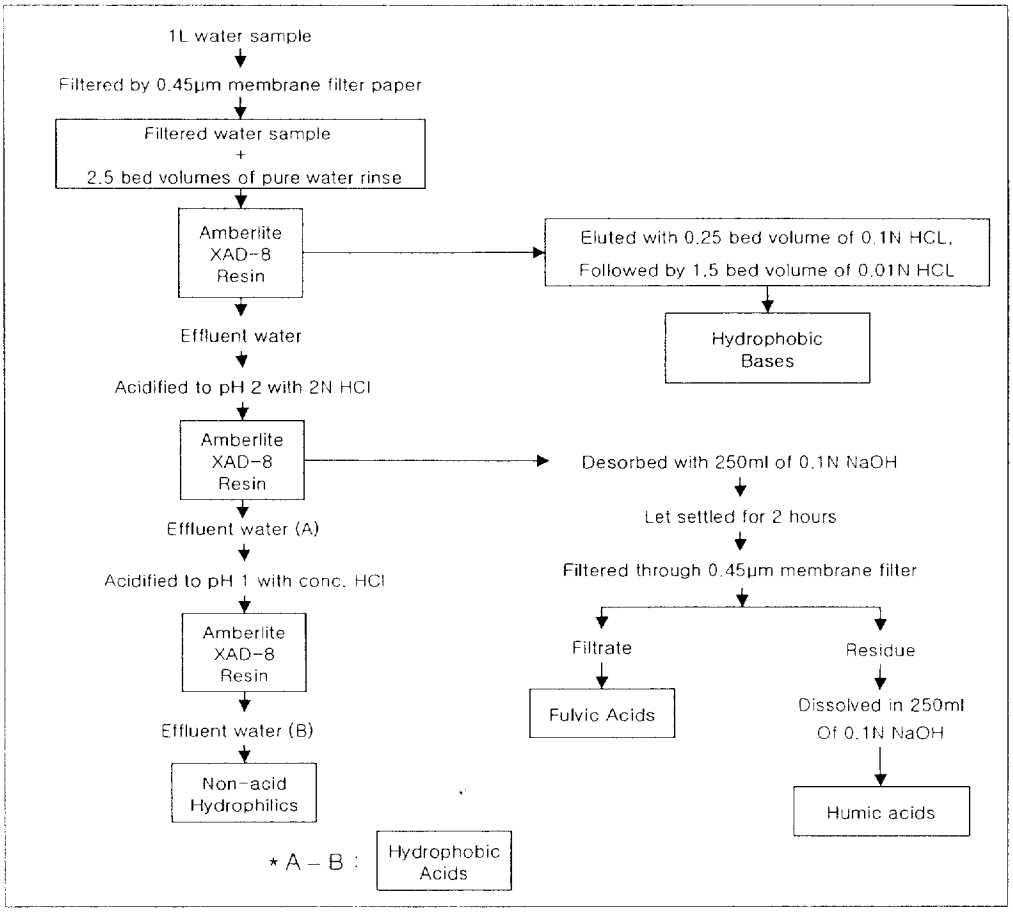


Fig. 3.3 Analytical procedure for natural organic matter fractionation

3.3. 유기물의 분자량별 분류

유기물의 분자량에 따른 분류실험을 하기 위해 Fig. 3.4와 같은 한외여과(ultrafiltration) 장치를 이용하였다. 본 연구에서 사용된 ultrafilter는 Sartocon Micro System을 이용하여 분류 size는 각각 30K, 10K, 5K dalton을 사용하였다. 일정한 압력을 유지하기 위해서 유입구와 유출구에 압력 게이지를 장착시켰다. 이때 유입압력과 유출압력은 각각 0.8과 0.4bar로 일정하게 유지시켰다. 유기물의 분자량별 실험을 위한 AMWD (Apparent Molecular Weight Distribution) 실험 과정은 다음과 같다.

① Ultrafiltration에 pressure gauge와 peristaltic pump를 장착시킨다. 이때 filter는 size가 가장 큰 것부터 시작해서 차츰 작은 size로 변화시킨다.

② 유입과 유출 압력을 일정하게 유지시킨다.

P_{Inlet} = 0.8 bar, P_{Outlet} = 0.4 bar

③ 위의 압력을 유지시켰을 때 retentate flowrate(F_R)와 permeate flowrate(F_P)를 각각 측정한다.

이때, F_R은 압력을 일정하게 유지해주기 때문에 유량의 변화가 거의 없고, 최초의 F_P를 기준으로 계속 유량체크를 했을 때, 이 유량의 90%가 되는 시점에 filter의 수명이 다한 것으로 보고 filter를 폐기시킨다.

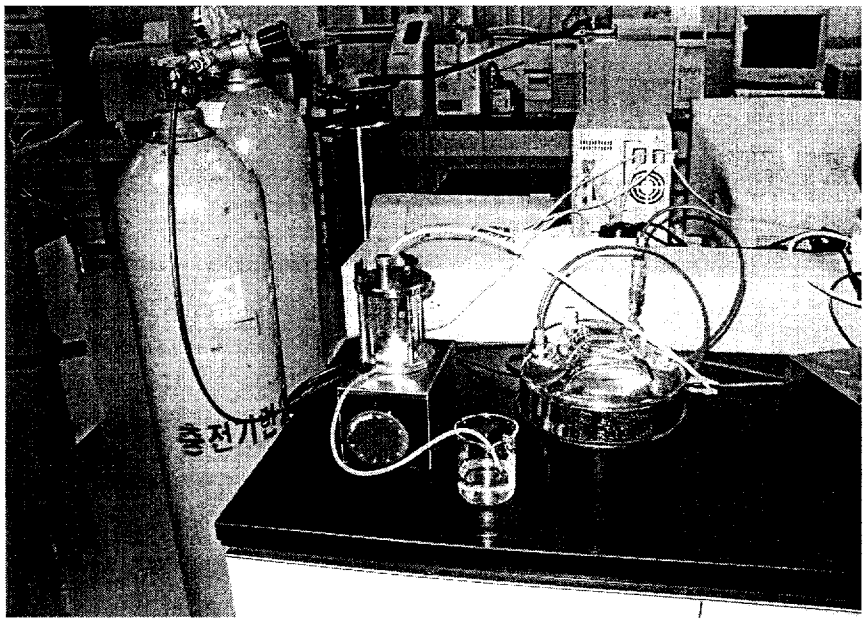
④ 순수 250mL를 통과시켜 filter를 헹궈준다.

⑤ 시료를 통과시킨다.

⑥ 0.1N NaOH 2L로 filter를 씻어준다.

⑦ Filter가 마르지 않게 마개를 막아 보관한다.

⑧ 다음 size의 filter로 계속 같은 과정을 되풀이한다.



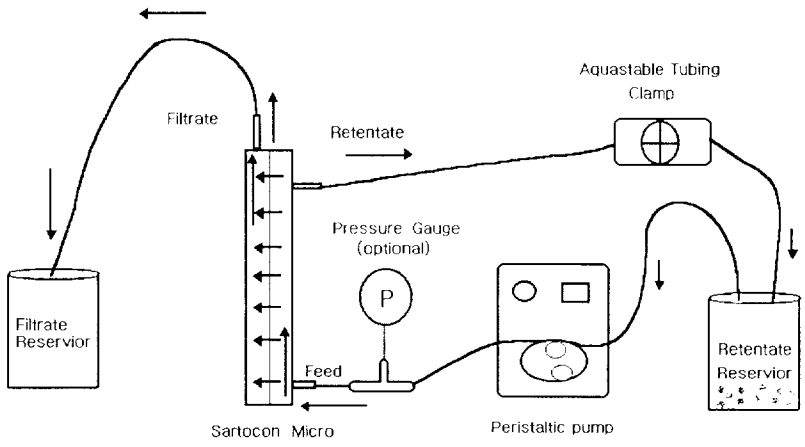


Fig. 3.4 Schematic diagram for set-up of Sartocon Micro

3.4 분석방법

본 실험의 모든 분석은 환경오염 공정시험법(1987), 일본 상수도시험법(1985), Standard methods(APHA, AWWA, WPCF, 1995)에 따르며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석 기기는 Fig. 3.5 및 Table 3.2와 같다.

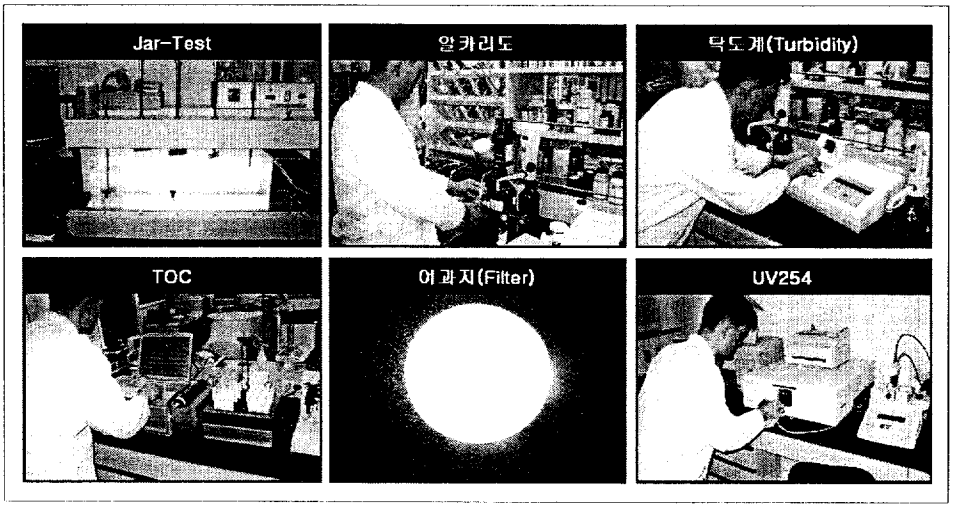


Fig. 3.5 Analysis instrument

Table 3.2 Analysis method and instrument

Item	Unit	Method and Instruments
Jar test	-	Jar test (Phipps & Birds, model 7790-500)
pH	-	pH meter (ORION, model 420A)
Turbidity	NTU	Turbidimeter (HACH, model 2100AN)
TOC	mg/L	Total Organic Carbon Analyzer (Shimadzu, model TOC-5000)
THMFP	μg/L	Gaschromatographer (Shimadzu, model GC-8A)
UV_{254}	cm^{-1}	UV-spectrophotometer (Shimadzu, model UV-1201)

(1) TOC (Total Organic Carbon)

수중에 존재하는 탄소원을 총괄적으로 표현할 수 있는 항목으로 이 항목에 대한 유럽의 정수 기준치는 설정되어 있지는 않지만 약 1.0~1.5 mg/L 정도이다.

(2) UV254 (UV 254nm absorbance, cm^{-1}) 측정

많은 유기 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic substance 등으로 존재한다. 200~400nm의 근자외선 영역에서 일어나는 대부분의 자외선 파장 흡Fig. 3.1. Schematic of fractionation column광도 값은 방향족 물질과 불포화 지방족 물질 등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질 및 천연유기물인 humic substance와 깊은 상관관계가 있다. 따라서 UV_{254} 흡광도 값은 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 측정방법은 1cm 석영 cell을 사용하여 파장 254nm에서 spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

(3) Specific UV Absorbance (SUVA: UV254/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 탄소로 이루어져 있음을 나타내고, 유기탄소의 생분해 가능한 화합물이 많음을 의미한다(Bouwer et al., 1995).

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

THMFP(Trihalomethane Formation Potential)란 일정 조건하에서 시료를 염소처리하고 그후 생성된 THM량을 말하며, 이것을 THM 전구물질량의 지표로 한다. 분석 기기는 GC의 전자포획검출기(ECD)를 이용하였으

며, THMFP의 분석방법은 pH 7.0±0.2, 온도 20℃, 반응시간 72시간 후의 유리잔류염소가 1~2mg/L의 조건에서 생성된 THM 량으로 다음의 전처리를 필요로 한다.

① 검수 300mL를 비이커에 담아서 5% 차아염소산나트륨(NaOCl)을 5mg/mL의 dosing solution으로 희석하여 단계적으로 주입한후 H_2SO_4(1+40), NaOH(4%)로 pH 7.0±0.2로 조정한다.

② 이것을 온도 20℃, 반응시간 1시간 배양후 유리 잔류염소가 1mg/L가 되도록 염소 주입량을 결정한다.

③ 위에서 구한 염소 주입량을 시료에 첨가한 후 1.0N H_2SO_4, 1.0N NaOH로 pH 7.0±0.2, 온도 20℃, 반응 시간 24시간으로 방치후 시료를 검액으로 하여 앞의 분석방법으로 액액 추출법으로 측정한다.

THMFP를 측정하기 위한 GC(Gas Chromatography)의 기기 조건은 Table 3.3과 같다.

Table 3.3. Analytical condition of GC

GC conditions	
Detector: ECD (Electron Capture Detector)	Injector Temp.: 220°C
Column: PTE™5 Fused Silica Capillary column	Detector Temp.: 250°C
Carrier Gas: N_2 gas	Initial Temp.: 60℃
Total Flowrate: 12.24 mL/min	Initial Time: 15min
Column Flowrate: 0.61 mL/min	Final Temp.: 60°C
	Injection volume: 10μL

Ⅳ. 실험 결과 및 고찰

Table 4.1은 실험에 사용된 원수의 수질 특성을 나타낸 것으로 총 TOC는 DOC에 비해 약 1.08mg/L정도 높아 입자성 유기물질이 약 25%정도 함유하는 물이었다.

SUVA는 UV254/DOC비를 나타낸 것으로 SUVA가 1.97정도로 친수성 유기물질이 많은 원수로 추정되는 물이었다.

원수는 실험시간 전에 한동안 비가 오지 않은 관계로 평상시 표류수의 탁도수준이 8NTU전후로 매우 안정적인 탁도를 나타내는 시료수로 대표적인 수질로 나타낼수 있는 낙동강 원수였고, pH도 조류가 조금 존재하는 정도로 8.1을 나타냈다.

Table 4.1 Raw water quality characteristics

Items	Unit	Concentration
TOC	(mg/L)	4.21
DOC	(mg/L)	3.13
UV254	(cm^{-1})	0.0617
SUVA	($cm \cdot mg/L)^{-1}$	1.97
Turbidity	(NTU)	8.1
Alkalinity	(mg/L)	60
pH	(-)	8.1

4.1 정수처리공정별 유기물질(DOC) 제거

처리공정별 DOC의 변화를 Fig. 4.1에 나타냈다. 원수의 DOC가 3.13 이고 전오존 처리에 의해 약 3.47mg/L까지 증가하였는데 이는 수중의 0.25 ㎛ 이상 크기의 유기물질이 오존산화에 의해 0.25㎛보다 작은 입자 크기의 유기물로 분해된 결과로 보여진다.

침전 여과후 잔류 DOC의 농도는 2.08 mg/L로 응집 에 의한 제거가 원수대비 1.05 mg/L, 전오존수 대비 1.39 mg/L로 나타났다. 전오존 처리한 물을 응집침전하면 제거되는 유기물질의 총량은 증가하나, 전오존처리를 하지 않으면, 용존유기물 발생량이 적어 오히려 유기물질 제거에 유리할 것으로 판단된다.

후오존주입률은 약 1.5mg/L로 후오존 처리에 의하여 제거된 용존유기물질은 0.08mg/L으로, 이는 오존산화에 의하여 수중의 유기물질이 분해된 것으로 판단되며, 유기물질을 오존에 의해 완전 분해시키기 위해서는 수십 mg/L의 오존주입량이 요구될 것으로 보인다.

입상활성탄에 의한 용존유기물질의 제거는 1.12gm/L로 입상활성탄 자체에서 56%의 제거율을 보이는데 이는 응집에 의한 제거효과보다 입탄에 의한 용존성유기물질의 제거효율이 우수하기 때문으로 판단된다.

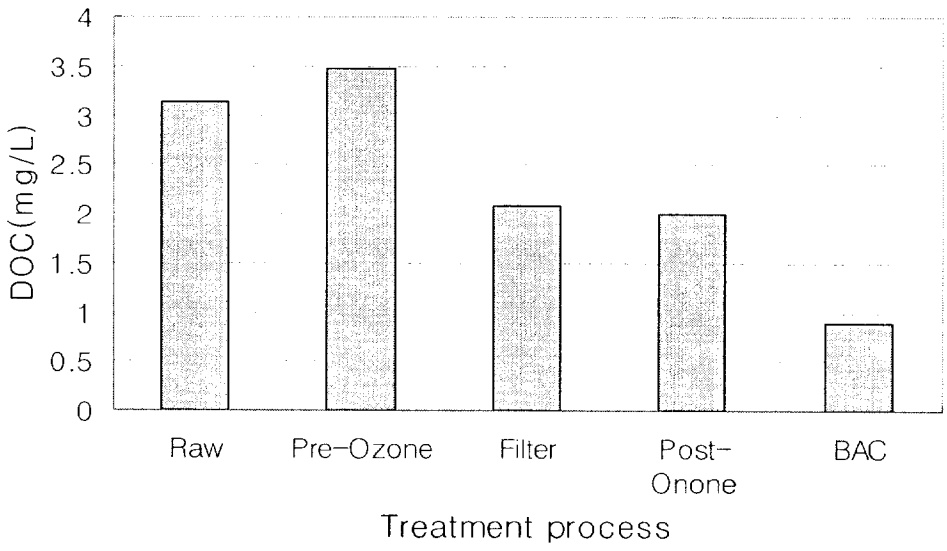


Fig. 4.1 DOC concentration with water treatment processes.

4.2 정수처리공정별 친 · 소수성물질 변화

Fig. 4.2는 공정별 DOC 중의 소수성 유기물질과 친수성 유기물질을 분류한 그림으로 원수중의 소수성 유기물질과 친수성 유기물질의 농도가 각각 1.73mg/L와 1.4mg/L로 유기물질 중에 존재 비율이 55대 45로 나타났으나 전오존처리를 거친후 용존성유기물질이 원수에 비해 0.34mg/L 증가되면서 소수성유기물질이 1.27 mg/L 친수성유기물질이 2.2mg/L로 소수성 유기물질은 감소하면서 친수성 유기물질이 증가하는 현상을 보였고 이때 소수성과 친수성유기물질의 비는 37대63의 비율로 나타났다. 응집 및 여과처리 후 응집제에 의한 총유기물질은 1.39mg/L 제거되었고 소수성과 친수성유기물질의 제거는 각각 0.49mg/L, 0.9mg/L제거되어 제거효율은 39%, 41%로 친수성과 소수성 유기물질의 응집제에 의한 흡착제거 비율은 비슷하게 나타났다. 후오존 처리에 의한 총유기물질 변화는 0.08mg/L 감소하는 것으로 나타났으나, 전오존처리와 마찬가지로 후오존 처리에 의해 친수성유기물질은 0.2mg/L증가하는 경향을 보였으나, 소수성유기물질은 0.28mg/L 감소하는 경향을 보였다.

입상활성탄에 의한 흡착 및 미생물에 의한 분해과정을 통해 총 유기물질 농도가 0.88mg/L으로 1.12mg/L감소하였고, 소수성유기물질의 감소량은 0.3mg/L, 친수성유기물질 감소량은 0.82mg/L로 제거효율은 각각 60%, 55%로 친수성유기물질의 제거량은 많았으나, 제거율은 소수성유기물질이 높았다. 이는 현재 활성탄이 보유하는 흡착기능과 활성탄에 부착된 미생물에 의한 제거기능이 동시에 작용한 것으로 소수성 유기물질은 주로 흡착작용에, 친수성유기물질의 제거는 흡착과 미생물분해가 동시에 작용한 것으로 보인다.

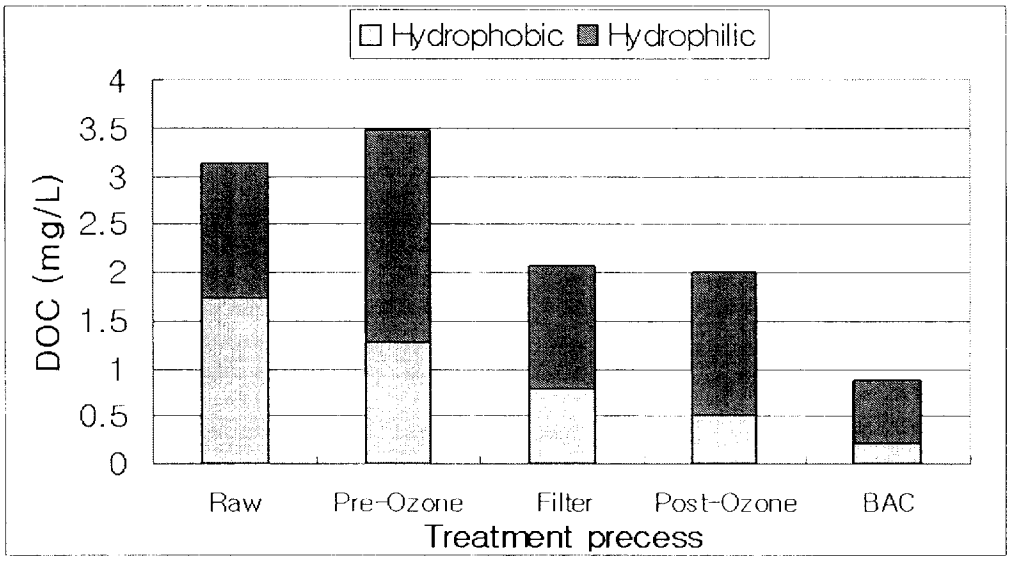


Fig. 4.2 Variation of hydrophillic and hydrophobic DOC concentration with water treatment processes.

4.3 정수처리공정별 UV254의 변화

Fig. 4.3은 UV254의 공정별 변화를 나타낸 것으로 원수가 0.0617㎝$^{-1}$에서 오존처리 후 0.0408㎝$^{-1}$로 변화하였고 이를 제거효율로 나타내면 약 34%제거효과를 나타냈다. UV254를 발현하는 유기물질은 2중결합을 가지는 유기물로 오존에 의해 이들 이중결합이 깨져 UV254가 낮아지는 현상으로 보인다. 이와같이 UV254의 감소현상은 유기물질의 분자구조가 큰분자에서 작은분자로 나뉘어 단핵화되는 과정으로 이후의 응집처리는 작은입자를 큰입자로 형성시키는 과정인데 앞의 전오존 공정에서 유기물질을 분해시키는 경우 응집효과는 반감할 것으로 보인다.

모래여과 처리 후 UV254는 0.0152㎝$^{-1}$로 전오존 처리에 대해 0.0256㎝$^{-1}$ 제거되었고 이를 처리효율로 나타내면 63%제거로 UV254를 발현하는 유기물질의 가장 효과적인 처리는 응집여과로 즉 응집제에 의한 탁질입자 제거와 함께 UV254물질의 제거가 동시에 일어나는 것으로 보인다. 후오존처리에 의해 제거되는 UV254유기물질은 0.0065㎝$^{-1}$로 전오존과 응집여과에서 제거되지 못한 이중결합을 가지는 유기물질이 재분해되었다.

후오존에 의한 제거효율은 44%정도로 전오존에 비해 약 10%이상 제거효율이 높았는데 이는 원수중에 포함되어 있는 유기물질등 오존산화에 소비되는 피산화물질이 응집여과등 후오존처리 이전에 제거되어 후오존이 UV254발현물질 산화를 상대적으로 많이 시켜나타난 현상으로 보인다.

입상활성탄에 의한 흡착처리에서 0.0041㎝$^{-1}$를 제거하여 45%정도 제거효율을 보였다.

이상 UV254를 제거하는 정수처리공정에서 단일한 특정 공정에서 UV254를 제거하는 것이 아니고 각각의 정수처리 공정 모두에서 다 제거효과가 있으므로 UV254를 제거하기 위해서는 전체 정수처리 공정의 운영이 효율적으로 관리되어야 할 것으로 판단된다.

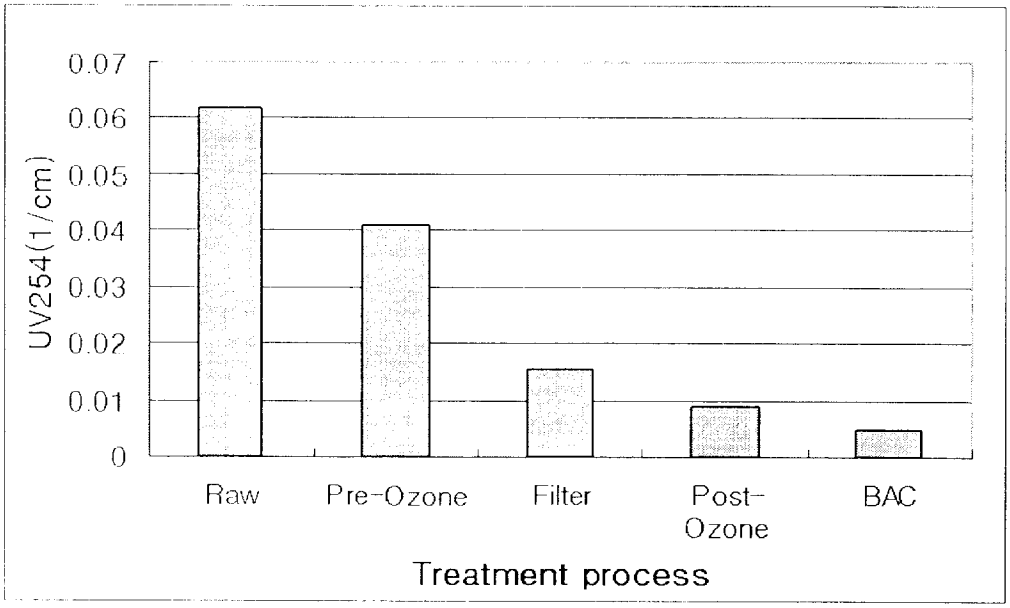


Fig. 4.3 The variation of UV254 with water treatment processes.

4.4 정수처리공정별 SUVA의 변화

SUVA는 수중의 유기물질중 소수성 유기물질과 친수성 유기물질을 분류하는 간접적인 방법으로 SUVA가 3~4이상의 값을 보이면 수중에 소수성물질이 많은 것으로 판단하고 그 이하이면 친수성물질이 많이 포함된 것으로 판단하고 있는 지표로 사용되고 있다.

따라서 친수성유기물질은 미생물에 의한 산화분해나 흡착을 통한 제거가 효과적이며, 소수성물질이 많으면 응집에 의한 제거가 효율적인 것으로 보고되고 있다.

본 실험에서 원수중의 SUVA가 1.97로 유기물질의 대부분이 친수성유기물질로 구성되고 있는 것으로 판단되며 후오존 처리후 SUVA가 1.17로 오존처리에 의해 더욱 친수성유기물질로의 전환이 되었으며, 응집 및 여과처리에 의해 소수성물질의 제거로 인해 전체 유기물질 중 상대적으로 친수성 유기물질의 잔존비가 높아짐에 따라 여과처리수의 SUVA가 0.73으로 대폭 줄어 들었다.

이후 후오존처리에 의해 UV254물질의 제거로 인하여 SUVA가 0.44로 줄어들었으며, 입상활성탄 처리 후 SUVA가 0.55로 후오존처리수에 비해 약간 증가하는 경향을 보였는데 이는, 입상활성탄 처리를 통하여 미생물에 의한 친수성유기물질의 산화 및 흡착분해가 소수성물질에 비해 많이 제거된 결과로 보여진다.

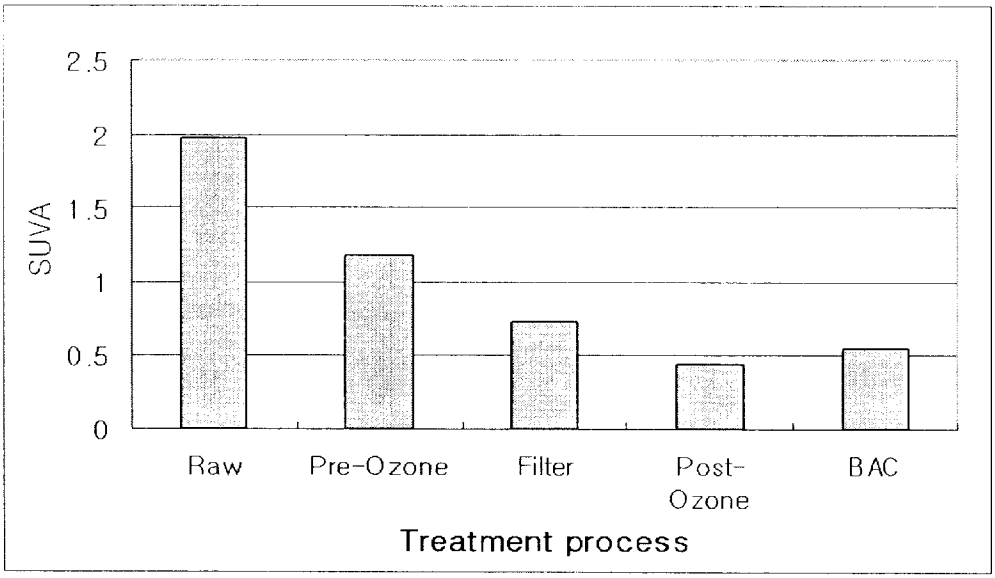


Fig. 4.4 The SUVA concentration with water treatment processes.

4.5 정수처리공정별 분자량분포 변화

Fig. 4.5는 분자량 1000Da 이하, 1000~10000Da, 10000Da 이상의 유기물을 처리 공정로 분류한 그림이다. 1000Da을 기준으로 공정별 수질을 비교하면 원수중에는 1000Da이상의 유기물질이 1.8mg/L, 1000Da이하의 유기물질이 1.4mg/L로 비율을 평가하면, 각각 56%, 44%였다.

전오존처리 후 1000Da 이상과 이하의 유기물질농도를 비교하면 1.4mg/L 와 2.04 mg/L로 각각 40%, 60%로 오존처리에 의해 유기물의 분자량이 줄어드는 것으로 나타났다. 이후 응집여과처리에 의해 1000Da이상의 유기물질농도는 0.7mg/L로 여과에 의해 0.7mg/L제거 되었고, 1000Da이하의 유기물질도 0.7mg/L정도 제거되어 제거율을 비교하면 50%와 35%로 응집에 의한 제거는 1000Da크기 이상의 유기물이 용이한 것으로 보인다. 이는 큰 분자량 일수록 작은 분자량에 비해 전체적인 비표면적이 적어 응집제 소비율이 적었고, 또한 상대적으로 큰 분자량일수록 응집 여과에 의한 제거가 용이했기때문으로 판단된다.

후오존처리에서 1000Da이상의 분자량이 0.07mg/L 감소하여 약 10% 줄어들었고, 1000Da이하의 분자량은 거의 변화가 없었다. 활성탄 흡착에 의한 제거량은 0.5mg/L, 0.6mg/L로 제거율이 74%, 43%로 흡착에 의한 제거율도 1000Da이상의 유기물질에서 높았다.

이는 활성탄의 공극 크기에 따라 유기물질의 분자량이 공극에 비해 매우 작으면 적은 크기의 유기물질은 공극내에서 이동이 자유로워 흡탈착이 용이해 나타난 현상으로 판단된다. 이에 반해 분자량이 큰 유기물질은 활성탄 공극내에 한번 흡착되면 공극내에서의 이동이 어려워 흡탈착이 용이하지 못한 이유에서 제거효율이 증가된 것으로 생각되어진다.

Fig. 4.5(b)는 10000Da를 기준으로 정수처리 공정별로 용존성 유기물질을 비교평가 한 그림으로 원수중의 DOC는 72%로 10000Da이하의 유기물로 구성되어있고, 28%정도가 10000Da이상의 유기물로 구성되어 있는 것

으로 나타났다.

전오존처리에 의해 유기물질이 산화되어 10000Da이하의 유기물질이 2.26mg/L에서 2.67mg/L로 약 0.4mg/L 증가하여 10000Da이하의 유기물질이 가지는 비율이 77%로 증가하였고 10000Da이상의 유기물질은 0.07mg/L정도 감소되었으나 전체 비율면에서 5%정도 감소하는 현상을 보였다.

여과처리에 의해 10000Da 이상의 유기물질은 0.5mg/L, 10000Da이하의 유기물질은 0.89mg/L가 감소하여 각각의 제거효율을 비교하면62.5%, 33.3%로 분자량이 클수록 제거효율이 높아짐을 알 수 있다. 따라서 응집처리에 의한 유기물질의 제거를 위해서 분자량이 클수록 유리한 결과를 보이므로 전처리 단계인 전오존처리를 통한 유기물질의 산화분해는 유기물질의 응집처리에서는 불리한 결과를 나타낼 것으로 보인다.

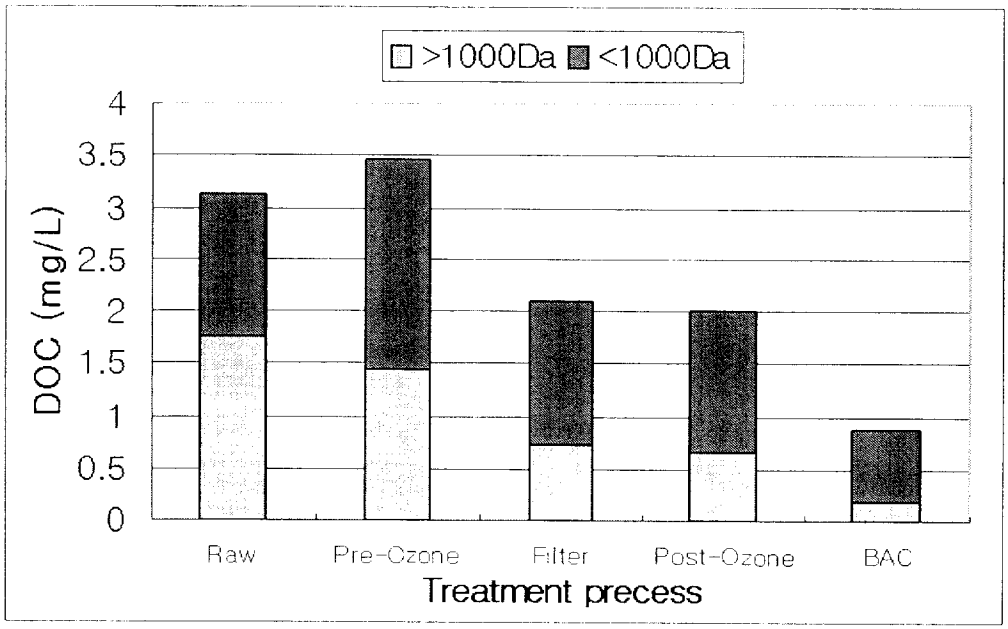
후오존처리에 의한 유기물질의 분자량변화를 보면 10000Da이상의 유기물질은 0.05mg/L, 10000Da이하의 유기물질이 0.03mg/L 감소되어 각각 17%, 2% 감소되는 경향을 보였다. 후오존처리에 의한 유기물질은 총 0.08mg/L제거 된 것으로 이는 10000Da 이상의 큰 유기물질이 10000Da이하의 유기물질로 전환 된 것으로 생각해야한다.

특히 전오존처리에 의해서는 10000Da이하의 유기물질이 증가하였으나, 후오존처리에 의해 10000Da이하의 유기물질이 감소하는 현상은 유기물질의 산화분해로 유기물질의 최종 산화물질 탄소와 물로 변해버린 것으로 판단된다.

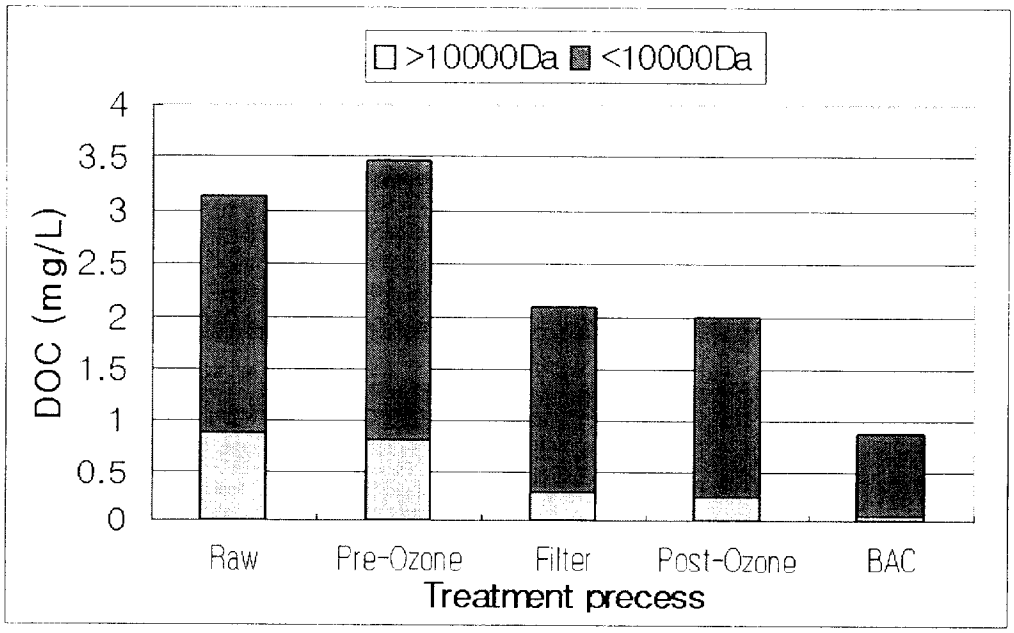
이후 입상활성탄 흡착처리에 의해 유기물질의 변화는 10000Da이상은 0.21mg/L, 10000Da이하는 0.91mg/L감소하여 제거효율이 각각84%, 52%로 활성탄 흡착에 의해 제거되는 유기물질도 분자량이 클수록 흡착제거가 잘 되는 것으로 나타났다.

따라서 후오존과 입상활성탄을 이용한 고도정수처리공정을 이용하는 정수장에서는 일반적으로 생물학적입상활성탄 처리를(Biological, Activated

Carbon : BAC)통한 개념으로 정수처리를 행하고 있는데 활성탄의 흡착능력이 왕성한 초기에는 후오존처리를 줄여 유기물의 분자량을 산화 분해시키지 않는 것이 유리 할 것으로 판단되며, 활성탄 공극내에 유기물질의 흡착이 많이 진행되어 흡착능이 떨어지는 시점에 미생물분해능을 향상시키기 위해 후오존처리를 강화하는 것이 정수장 운영에 유리 할 것으로 보인다.



(A) 1,000 Dalton



(B) 10,000 Dalton

Fig. 4.5 Distribution of DOC among AMWD with water treatment processes.

4.6 정수처리공정별 소독부산물변화

수중의 유기물질과 소독을 위해 사용하는 염소가 반응하여 THMs과 HAAs등을 발생시키는데 유기물의 농도가 증가할수록 이들 THMs과 HAAs의 발생량도 증가된다.

Fig. 4.6은 공정별 THMFP의 변화를 나타낸 것으로 원수중의 THMFP는 100 μg/L에서 전오존 처리 후 75 μg/L로 25 μg/L가 줄어들었다. 일반적으로 오존처리에 의해 염소와 반응하여 THMs를 발생시킬 유기물질이 미리 산화 처리되어 염소와 반응할 유기물질이 줄어들었기 때문으로 보이며, 이후 응집, 여과처리수에서 52 μg/L로 응집, 여과처리 만으로 31%까지 제거 가능하였다. 일반적으로 고도정수처리를 가동하지 않는 정수장의 경우 여과지까지 THMs의 제거율이 40~50%정도인 것과, 본연구의 전오존과 여과까지의 총제거효율이 48%인 점과 비교하면 전오존처리에 의해 응집 여과에서의 THMs의 제거율이 감소된 것으로 보인다. 즉 전오존처리에 의해 THMs 발생 유기물질의 감소현상이 나타났으나, 응집효율이 감소되어 여과까지 최종처리수의 THMs의 총 발생량은 거의 일정한 것으로 나타났다.

이후 후오존처리에 의해 THMs의 감소는 11 μg/L로 21%정도의 감소효과가 있었으며, 이후 활성탄에 의한 흡착처리에서 26 μg/L로 63%의 제거효과가 있었다.

THMs의 경제적이면서 효과적인 제거를 위해서는 응집여과처리를 통한 제거와 후오존처리와 입상활성탄에 의한 제거효율을 강화하는 것이 중요할 것으로 보인다.

Fig. 4.6(B)는 소독부산물인 HAAFP의 공정별 변화를 나타낸 것으로 원수중의 HAAFP는 100 μg/L에서 전오존처리 후 HAAFP가 80mg/L로 20% 정도 제거되었으며, 이후 여과처리 후 잔류되는 HAAFP의 농도가 42 μg/L로 48%제거효과를 보였다. HAAFP가 원수에 대비하여 응집여과까지 제

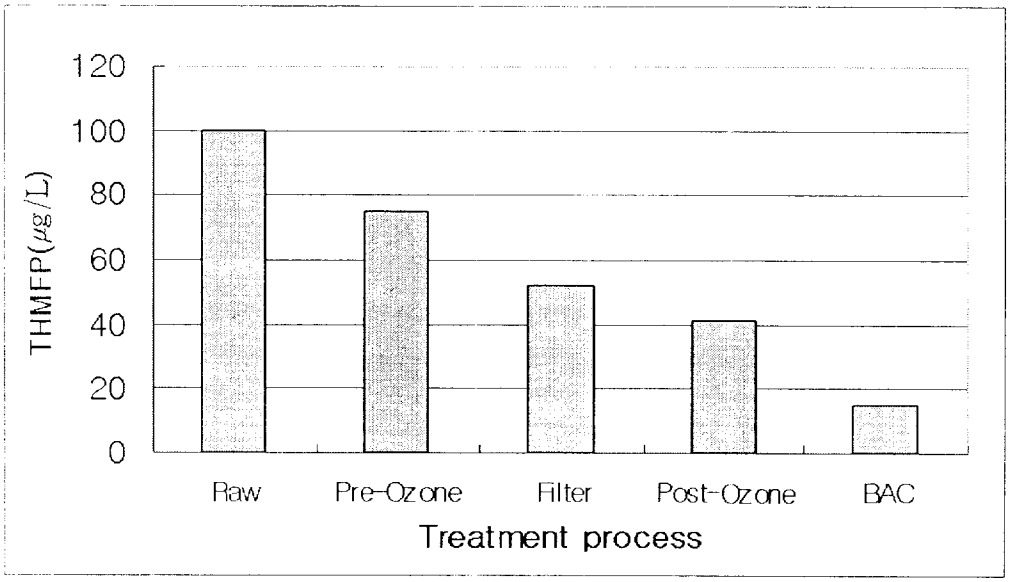
거된 비율이 약 58%로 THMFP의 제거효율이 48%인데 비해 높은 제거효율을 보였다.

후오존처리에 의해 제거된 HAAFP가 4 μg/L로 THMFP의 11 μg/L에 비해 적은 비율이다. 따라서 HAAFP는 THMFP에 비해 오존 산화에 따른 제거효율이 낮다는 것을 알 수 있다.

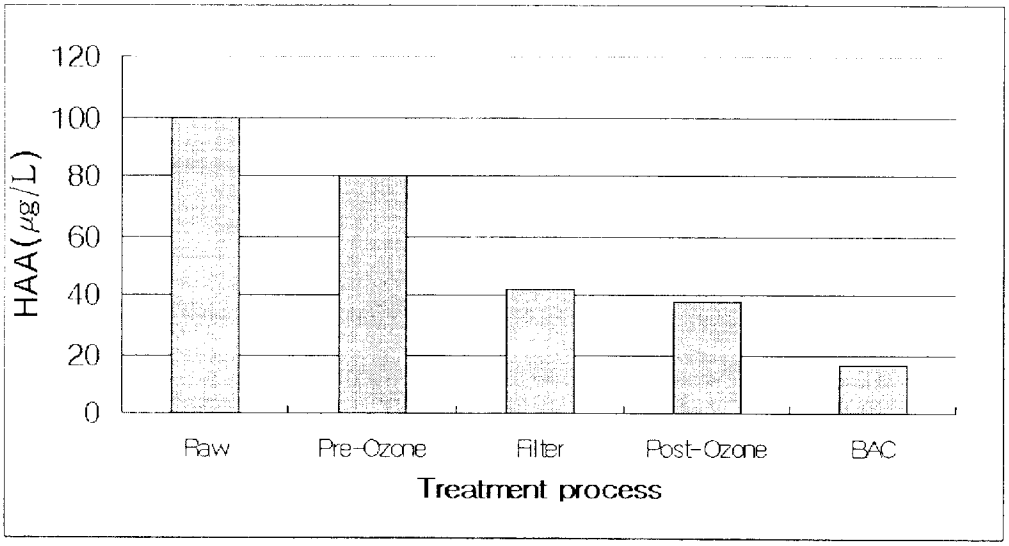
활성탄흡착에 의한 제거는 총 22 μg/L로 58%정도 제거효율을 보였다. Table 4.2에 정수공정별 소독부산물인 THMFP 와 HAAFP의 제거효율을 비교하였다.

Table에서 비교할 수 있는 바와 같이 THMFP의 경우 전오존과 후오존에 의한 처리효율이 HAAFP에 비해 상대적으로 높고, HAAFP는 응집여과인 여과처리에서 높은 처리효율을 보였다.

이는 친수성유기물질이 많은 물에서 HAAFP의 발생이 많고 소수성유기물질에서 THMFP의 발생이 많은 것으로 알려진 바와 같이 THMFP의 경우 오존처리에 의해 소수성유기물질이 친수성유기물질로 변해 THMFP의 발생이 줄어든 것으로 보인다.



(A) THMFP variations with water treatment processes.



(B) HAAFP variations with water treatment processes.

Fig. 4.6 Variation byproduct with water treatment processes.

Table 4.2. Byproduct variations with treatment processes.

		Raw	Pre-O3	Filter	Post-O3	GAC
THMFP	Conc.(ug/L)	100	75	52	41	15
	Rev.(%)	-	25	31	21	63
HAAFP	Conc.(ug/L)	100	80	42	38	16
	Rev.(%)	-	20	48	10	57

V. 결 론

정수처리공정(전오존, 응집여과, 후오존, 입상활성탄)별 유기물질의 거동을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 정수처리공정별 유기물질(DOC)제거는 전오존처리에서는 DOC가 증가하였고 후오전처리에서는 제거효율이 적게 나타났으며, 입상활성탄에 의한 제거효율이 가장 크게 나타났다.

2. 친·소수성물질 변화는 생물학적 입상활성탄(BAC) 공정에서 흡착과 미생물의 분해에 의해 제거 효율이 각각 60%, 55%로 가장 높게 나타났다.

3. UV254는 단일한 특정 공정에서 제거하는 것이 아니고, 각각의 정수처리 공정 모두에서 제거효과가 있으므로 전체 정수처리 공정의 운영이 효율적으로 관리되어야 할 것으로 판단된다.

4. SUVA 변화는 후오존공정까지는 78%가 제거되었으며, 입상활성탄공정에서는 친수성유기물질의 산화 및 흡착에 의하여 20% 증가하였다.

5. 1,000Da이하의 유기물질은 전오존처리에 의해 증가했으나, 여과와 입상활성탄흡착에 의해 제거되었으며, 10,000Da를 기준으로 한 경우에도 분자량이 클수록 여과 및 흡착공정에서 제거효율이 높게 나타났다.

6. THMFP의 경우 전오존과 후오존에 의한 처리효율이 HAAFP에 비해 상대적으로 높고, HAAFP는 THMFP에 비해 응집여과인 여과처리에서 높은 처리효율을 보였다.

참고문헌

Aiken, G.R.. (1985) Isolation and Concentration Techniques for Aquatic Humic Substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water : Geochemistry, Isolation, and Characterization. John Wieley and Sons* 363-385.

American Water Works Association. (1971) Water Quality and Treatment, Third Edition, Mcgraw-Hill, New York.

Croue J. P., E. Lfebvre, B. Martin and B. Legube (1993) Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters. *Water Sci. Tech*, 27(11): 143-152.

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.*

Dutoit, M. S. and H. J. Page (1930) Studies on the carbon and nitrogen cycles in the soil: III. The formation of natural humic matter. *Jour. Agr. Sci.*, 20(3): 478-488.

Hoigne, J. and H. Bader. (1978b) Ozone and Hydroxyl Radical Initiated Oxidations of Organic and Organometallic Trace Impurities in Water. ACS Symposium Series, No. 82. *Organometals and Organometalloids, Occurrence and Fate in the Environment.* F.E. Brinckman and J.M.Bellama, eds. American Chemical Society.

Hoigne, J. and H. Bader. (1978a) Ozone Initiated Oxidations of Solutes in Wastewater: A Reaction Kinetic Approach. *Prog. Wat. Tech.*, 10:657-671.

Hoigne, J. and H. Bader. (1976) The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions. *Water Research*, 10:377-386.

Hoigne, J. and H. Bader. (1985) Werner R. Haag and J. Staehelin., Rate

Constants of Reactions of Ozone With Organic and Inorganic Compounds in Water III. Inorganic Compounds and Radicals. *Water Research* ,Vol. 19, No.8, pp. 993-1004.

Hoigne, J. and H. Bader. (1975) Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates. *Science*, Nov.21(Vol. 190):782-784.

Hoigne, J. (1987) Rate constant of reaction of ozone decompostion and reaction with organic in water I. *Water. Res.* 17, 103-187.

Jekel, M. (1986a) Interactions of Humic Acids and Aluminum Salts I the Flocculation Process. *Water Research*, 20(12):1535-1542.

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.

Malcolm, R. L. (1985) 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. Wershaw and P. MacCarthy. New York: John Wiley and Sons.

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. (1989) Nature of Dissolved Organics in Drinking Water. In *Institute in Water Chemistry and Drinking Water Treatment* . J.K. Edzwald, ed. Amherst, Ma: University of Massachusetts.

Staehelin, J., and J. Hoigne. (1985) Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. and Technol.,* 19(12):1206-1213.

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.

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.

環境部 (1995) 먹는물 관리법.

環境處 (1987), 環境汚染 公定試驗法 (水質部分).

감사의 글

새로운 학문과 새로운 사람을 접하고자 늦게나마 대학원에 진학하여 캠퍼스 언덕을 오른지가 엊그제 같은데 벌써 3년이란 세월이 흘러 이렇게 논문을 쓰게 되어 지나간 학교생활에 대한 아쉬움과 감회가 새롭습니다. 돌이켜 보면 지나간 3년은 변화와 시련의 연속이었습니다. 처음 입학했을 때 과연 이 과정을 마칠 수 있을 까 하는 의구심과 대구 지하철 현장, 제주도 현장, 강원도 현장 등 시외 현장 근무로 학교 수업 듣는 자체가 어려웠지만 저에게 용기와 희망, 그리고 본 논문이 완성되도록 아낌없는 지원을 해주신 손인식 지도 교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

또한 학문적 성숙함과 인격체로 거듭날 수 있도록 다듬어 주신 이영대 교수님, 이종출 교수님, 그리고 김상용 교수님, 김종수 교수님, 장희석 교수님, 김수용 교수님, 이종섭 교수님, 이동욱 교수님, 김명식 교수님, 정진호 교수님, 이환우 교수님, 정두회 교수님, 국승규 교수님, 이상호 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

본 논문을 위하여 밤늦게까지 아낌없는 지도와 성원을 해주신 정인주 박사님께도 감사드리며 전상훈, 김재춘, 김연경님에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 또 부산 상수도 사업 본부 메리 취수장 수질 연구팀 김상구 박사님, 유동춘 박사님과 팀원 여러분께도 깊은 감사를 드리며, 특히 힘들 때 포기할까도 했는데 저에게 힘이 되어준 "물사랑회" 모든 회원님에게도 깊은 감사를 드리며, 교수님 연구실에서 박사 논문준비를 같이 했었던 최명섭 박사님과 석사 논문을 같이 준비한 조재현 사장님에게도 진심으로 감사드립니다.

마지막으로 뒤늦게 공부하는 남편 뒷바라지 한다고 고생한 사랑하는 아내 최란주와 나의 사랑스런 아들 김한용과 김진성, 시골에 홀로 계신 아버지, 장인 장모님과 제 학위도 보지 못하고 올 8월에 생을 마감한 어머님 영전 앞에 이 결실을 바칩니다.

2005년 1월

김화주 올림