

음용수 소독 미량 유기오염물질 생성에 대한 생물활성탄(Biological Activated Carbon)의 흡착제거 특성

옥치상 · 김정아 · 배기철*

고신대학교 보건학과
*부산시 보건환경연구원
(1992년 6월 10일 접수)

The Adsorption Removal Characteristics of Trace Organic By-Products in Disinfection of Drinking Water by Biological Activated Carbon(BAC)

Chi-Sang Ok, Jung-Ah Kim and Ki-Chul Bae*

*Department of Environmental Health Science, Kosin University, Pusan,
*Pusan Institute of Public Health and Environmental Research, Pusan, Korea
(Manuscript received 10 June 1992)*

Abstract

In order to research the adsorption removal characteristics of trace organic by-products in disinfection of drinking water by biological activated carbon(BAC), water samples disinfected with Cl₂, O₃ and ClO₂ after treatment by fluidized-bed system with water added with humic acid(10mg/L) were investigated the formation and the removal of trihalomethanes (THMs), and the trace organic by-products by gas chromatography(GC) & gas chromatography/mass selective detector(GC/MSD). Control was used by activated carbon(AC) and water added with humic acid(HA).

The results were summarized as follow ; The THMs removal effect of BAC by chlorination was in lower 90 % than that of control(HA), the sorts of oxidants formed by Cl₂, O₃ and ClO₂ were that O₃ was very fewer than Cl₂ or ClO₂, and that ClO₂ was fewer than Cl₂. The trace organic by-products were esters and phthalates etc.

Based on results above, it is concluded that BAC was appeared the more desirable adsorption-degradation removal characteristics than that of AC.

KEY WORDS : biological activated carbon, humic acid, chlorine, ozone, chlorine dioxide, trace organic by-products

1. 서론

소독은 안전한 음용수를 공급하기 위해서 필수적이다. 그러나 최근 산업폐수와 도시하수의 무분별한 배출로 상수원수가 오염되면서 소독으로 인한 음용수의 안전성에 관심이 집중되고 있다. 왜냐하면 수인성 세

균을 사멸시키기 위해 사용되는 염소소독은 부식물(humic substances)과 반응하여 발암 가능성 물질로 파악된 trihalomethanes(이하 THMs라 한다) 및 기타 다른류의 수많은 각종 휘발성 및 비휘발성 유기오염물질을 생성시키기 때문이다(Rook, 1974 ; Coleman *et al.*, 1984). 따라서 음용수 소독제와 작용하여 생성되는

미량 오염물질이 음용수중의 주요한 오염물질로 대두되고 있다. 이러한 음용수중의 미량 오염물질은 장기간 음용할 경우 인체에 해로운 영향을 미칠 수 있다(Coleman *et al.*, 1980 ; Crouch *et al.*, 1983 ; 연세대 환경공해연구소, 1990). 그러므로 음용수 소독 미량 유기오염물질의 생성에 대한 파악과 감소방안이 요구된다. 음용수중의 유기오염물질은 비교적 비휘발성이며 그 분자구조가 복잡하고 양도 아주 미량이기 때문에 파악하기가 아주 어렵다. 더우기 그 효과적인 제거도 기술적으로나 경제적으로 어려움이 많다.

음용수중에 존재하는 미량 유기오염물질은 현재 최신의 분석기술로 1,100종 이상이 파악되었다(Lucas, 1985). 특히 음용수중의 미량 유기오염물질은 여러 성분들을 깨뜨리고 분리하는 방법에 따라 달라진다. 침전, 투석, 전기영동, 수지흡착, 이온교환 및 고성능액체 크로마토그래피(HPLC)에 따라 달라진다. 무엇보다도 음용수중에 있는 미량 유기오염물질의 환경 위해성을 결정하기 위해서는 이 물질들을 정확히 파악하고 그 성질을 구체화시켜야 한다. 현재 음용수중의 미량 유기오염물질을 파악하는데 이용할 수 있는 가장 적당한 분석기구로 computerized gas-liquid chromatograph/mass spectrometer system(GLC/MS)을 들 수 있으나 유기오염물질이 너무 미량이므로 농축시켜야 한다(Schnare, 1979).

음용수중 유해한 미량 유기오염물질을 감소시키는 방법으로는 상수원수의 수질을 관리하는 방법, 미량 유기오염물질을 적게 생성시키는 소독제 등의 약품을 사용하는 방법, 생성된 미량 유기오염물질을 제거시키는 방법 등을 들 수 있다. 이중 가장 비용이 저렴하고 가장 효과적인 방법은 미량 유기오염물질을 적게 생성시키는 소독제를 사용하는 방법이다.

이러한 소독제로 현재 사용되고 있거나 널리 검토되고 있는 소독제는 오존(Katz, 1980), 이산화염소(정용, 1987), 자외선(옥치상, 1990) 및 염화브롬(Masschelein, 1982) 등이다. 오존은 염소보다 더 강력한 산화제로서 THMs를 생성시키지 않는 가장 우수한 비루스 살멸성의 소독제이다. 주로 유기물의 산화제거, 무기물의 산화, 살균, 미량용집, 맛과 냄새의 제거, 광유로 오염된 지하수의 위생처리 등 산화를 목적으로 사용되어 왔다(Katz, 1980 ; Masschelein, 1982). 이산화염소는 염소에 비해 소독력이 뛰어나며 역시 THMs를 생성시키지

않는 소독제이다. 강한 산화작용으로 맛과 냄새를 통제하며 수중의 철과 망간도 산화 제거시킬 수가 있다(Katz, 1980 ; 정용, 1987).

특히 오존소독은 물속에 산소를 증가시키고 오염물질을 산화시켜 생물 저항물질을 생물분해 가능한 물질로 전환시킨다. 즉, 생물학적 분해능력을 크게 증가시킨다. 그러므로 오존처리후 생물활성탄(biological activated carbon : 이하 BAC라 한다)이나 완속 모래여과 등과 같은 처리로 오염물질을 제거시키기도 한다.

최근 생물활성탄 흡착법을 이용한 고도처리에 관심이 높다. 이유는 활성탄 표면위의 미생물 증식은 생물분해가 가능한 유기물질의 생물분해 제거와 생물분해가 불가능한 유독성 유해물질의 흡착제거로 유기물질과 유해성 유독물질을 동시에 제거시킬 뿐만이 아니라 활성탄의 흡착능력도 연장시킬 수가 있기 때문이다(옥치상, 1987).

그러나, 이러한 생물활성탄을 이용한 미량 유기오염물질의 흡착제거는 흡착제와 박테리아의 양상에 따라 흡착제중의 유기오염물질이 변화되어 탈착될 경우 인체에 해로운 영향을 미칠 가능성이 있다.

따라서 본 연구의 목적은 부식물 첨가시료수를 대상으로 생물활성탄의 흡착제거에 의한 음용수 소독 미량 유기오염물질의 생성 특성을 활성탄 흡착제와 비교하여 분석하고자 시도되었다.

구체적인 목적은 다음과 같다.

첫째, 생물활성탄 처리수의 염소, 오존 및 이산화염소 소독에 따른 THMs 생성을 확인하고 정량하였다.

둘째, 생물활성탄 처리수의 염소, 오존 및 이산화염소 소독에 따른 미량 유기오염물질 및 생물활성탄 흡착제중 미량 유기오염물질의 생성을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 흡착제

생물활성탄의 부착매질로 입상탄(일본 OSAKA 약리화학 제품)이 사용되었다. 입상탄 입자는 크기가 균일하도록 체(25 × 50 mesh)로 거른후 (직경 : 0.297-0.71 mm) KNO₃ 와 HNO₃ 혼합용액 및 증류수를 이용하여 20°C에서 3회 초음파 세척기에 의거 미세한

물질과 불순물을 제거시킨후 103-105°C에서 항량까지 건조시키고 데시케이터에 보관하고 사용하였다(옥치상, 1987; APHA-AWWA-WPCF, 1989).

2.1.2. 부식물 첨가시료수

부식물 첨가시료수의 원액은 humic acid 시약(Fluka, Switzerland)을 NaOH용액에 100 mg/L가 되도록 용해시켜 하루밤동안 실온에서 교반시킨후 여과하여 불용성 물질을 제거하고 2N HCl용액으로 중성이 되도록 조정하여 제조하였다.

부식물 첨가시료수는 이온교환수를 오존발생기에 의거 20 × 1000 cc/min으로 15분동안 먼저 오존 살균처리후 부식물 첨가시료수 원액과 무기영양소를 첨가하여 제조하였다(APHA-AWWA-WPCF, 1989 ; 옥치상과 정용, 1991).

2.2. 실험방법

2.2.1. 생물활성탄의 제조

생물활성탄은 일정량의 입상탄에 순화배양되고 세척된 일정량의 미생물을 혼합하여 활성탄 표면에 얇게 부착시켜 제조하였다(옥치상, 1987 ; Li와 DiGiano, 1983).

생물활성탄의 박테리아원은 정수장 유입원수의 침전물층을 채취하여 하루밤동안 정치시킨후 상등수를 사용하였다. 순화배양은 3 L 용기를 이용하여 실온(20 ± 1°C)에서 glucose와 무기영양소(APHA-AWWA-WPCF, 1989)를 이용하여 호기적으로 배양시키면서 부식물 첨가시료수로 치환하는 방법에 의거 50 mg/L 까지 순화시켰다(Adams와 Ford, 1981). 이때 입상탄에 부착된 미생물량은 부착전후의 무게차에 의한 분석에 의거 80 mg biomass/g activated carbon 이었다.

미생물원은 원생동물과 박테리아로 구성되었고 이중 박테리아는 Aeromonas spp., Acinetobactor, Klebshiella oxytoca, Flavobacterium spp. 및 Pseudomonas spp. 등이었다.

2.2.2. 흡착제거실험

생물활성탄을 채운 유동층 연속 실험장치가 흡착능력 전환점이 나타날 때까지 40일동안 연속으로 운전하였다(Jeris et al., 1977 ; 옥치상, 1987).

이때 유동층 연속 실험장치는 직경 2.0 cm, 총체적

60.0 mL, 총높이 45.0 cm로 유리로 제작되었다(Fig. 1).

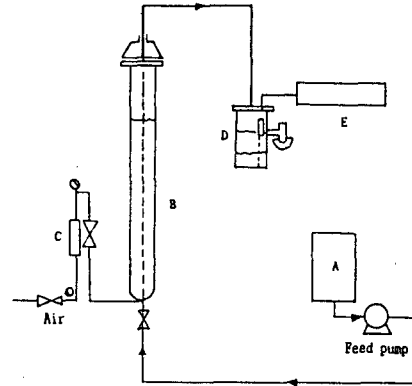


Fig. 1. Schematic of the fluidized bed experimental system

A: feed tank B: column C: air cleaner
D: effluent tank E: DO meter

또한 활성탄을 채운 연속실험 장치가 대조로서 생물활성탄과 똑같은 조건으로 운전되었다.

운전은 부식물 첨가시료수(10 mg/L)가 micro tube pump(TOKYO RIKAKIKA CO.)를 이용하여 상향류로 주입되었다. 또한 유출수의 용존산소 농도는 5 mg/L 이상으로 유지하고 매질층이 30 % 정도 유동되도록 포기장치를 이용하여 역시 상향류로 3 L/min 속도로 공기를 연속적으로 주입시켰다.

이때 유량은 산술평균 35.0 ml/hr로 유입시켰고 수리학적 부하량은 12.0 cm/hr 이었으며 pH는 7.1±0.2, 수온은 25.0±0.1°C 이었다.

모든 실험장치는 광합성 미생물(algae)의 증식을 억제시키기 위하여 aluminium-foil로 빛을 차단하였다.

2.2.3. 소독실험

소독제로 염소는 증류수에 Ca(OCl)₂시약(Shino pure chemical Co.제품)을 용해시켜 원액을 제조하였다. 이때 pH는 KH₂PO₄와 NaOH로 준비된 완충용액으로 조정하였다. 염소의 표정은 iodometric method로 하였다(APHA-AWWA-WPCF, 1989).

이산화염소는 NaClO₂와 H₂SO₄로 원액을 제조하였고, 표정은 iodometric method로 하였다(APHA-AWWA-WPCF, 1989).

오존은 오존발생기에 의거 제조하였고, 표정은 indigo colorimetric method으로 하였다(APHA-AWWA-WPCF, 1989).

염소, 오존, 이산화염소의 소독방법은 각각 부식물 첨가시료수의 경우 0.5 L, 유동층 연속실험의 경우 처리수 1 L를 상온(20±1°C)에서 비연속 반응조를 이용하여 각각 소독을 실시하였다.

이때 염소, 오존 및 이산화염소 소독의 초기 잔류 농도는 각각 0.5 mg/L가 되도록 하였다.

2.3. 수질분석

2.3.1. THMs 측정

THMs은 액액 추출법(Liquid/Liquid Extraction Method)으로 다음과 같이 정량하였다(보사부령 제891호, 1991). 시료를 용량 120 ml의 vial에 넣고 silicon rubber로 밀전한후 전도하고 2개의 syringe를 준비하여 한개는 10 mL n-hexane을 넣으면서 나머지 하나는 시료 10 mL를 뽑는다. 그리고 vial을 200회 정도 세계 흔들어 추출하고 10분간 방치한후 vial내의 기체 부분을 gas tight syringe로 1 µL를 취하여 gas chromatography(GC : Varian 3700)를 이용하여 정량하였다(Table 1).

이때 THMs의 분석용 표준액은 THMs 표준원액(Supel Co.제품)을 희석하여 사용하였으며 같은 조건으로 측정된 THMs standard와 시료의 gas chromatogram을 비교하여 시료수중의 THMs을 정량하였다.

Table 1. Condition of Gas Chromatography

GC	Condition
Column size	0.32 mm x 30 m
Column packing material	DB 624
Injection temperature	220°C
Oven temperature	120°C
Final temperature	250°C
Carrier gas	N ₂ , 30 mL/min
Detector	ECD

2.3.2. 미량 유기오염물질의 측정

미량 유기오염물질을 측정하기 위한 추출용매로 diethyl ether[(C₂H₅)₂O : J.T.Baker Inc.제품, U.S.A., HPLC Reagent]와 methylene chloride(CH₂Cl₂ : J.T. Baker Inc.제품, U.S.A.)가 사용되었다.

Diethyl ether 용매 추출의 경우 부식물 첨가시료수 및 유동층 연속 실험장치의 처리수 각각 1 L가 AMBERLITE XAD-2(Sigma Chemical Co.제품, U.S.A.) 2 g에 15 - 25 mL/min 속도로 흡착시킨후 diethyl ether 15 mL로 3회 반복하여 추출한후 1 mL까지 농축하고 gas chromatography/mass selective detector(GC/MSD : Hewlett-Packard GC 5890, MSD, 5970 Mass Chemstation)로 유기오염물질을 측정하였다(Table 2).

Methylene chloride 용매추출의 경우는 부식물 첨가 시료수 및 유동층 연속 실험장치 처리수 각각 공히 0.5 L를 분액여두에 넣고 NaOH용액으로 pH를 11이상으로 조정한후 methylene chloride 60 mL를 넣고 진탕 혼

Table 2. Condition of GC/MSD

Analyzer	: quadrupole mass filter(203mm)
Ionization mode	: electron Impact
Ionizing potential	: 70 eV
Column	: cross-linked fused silica capillary column(HP) ultra-2,25m(length)×0.2mm(ID)×0.33µm(film thickness)
Injector	: 270°C
Oven	: 150°C(2min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250°C (10min) $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 270°C(10min)
Transfer line	: 280°C
Splet ratio	: 1 : 25
Septum purge	: 5mL/min
Carrier gas	: He(1mL/min)

합한후 유기물층의 용매를 3회 반복하여 추출하였다 (염기성분획). 또 남아있는 수용액층에 H₂SO₄ 용액으로 pH를 2 이하로 조정후 methylene chloride 60 mL를 넣고 진탕 혼합한후 유기물층의 용매를 3회 반복하여 추출하였다(산성분획)((APHA-AWWA-WPCF, 1989 ; 옥치상과 정용, 1991). 추출된 시료는 500 °C에서 4시간동안 건조시킨 sodium sulfate(Na₂SO₄) 10 cm층에 통과시켜 수분을 제거하고 K-D농축기를 이용하여 1 mL까지 농축시킨후 역시 GC/MSD로 유기 오염물질의 생성을 측정하였다.

이때 유동층 연속실험 장치 처리수의 미량 유기오염물질 측정시료는 운전 시작후 20일째 시료를 분석 대상으로 하였다.

2.4. 자료분석

측정된 자료는 각 측정 항목별로 구조화된 조사표에 기입하고 3회 산술평균과 표준편차(mean ± S.D.)를 구하였다.

생물활성탄 및 활성탄에 생성된 미량 유기오염물질의 파악은 유해 가능성이 있는 오염물질만을 추정하기

위하여 알칸계 탄화수소류는 제외하였다. 방법은 첫째로 mass spectrum이 NIH/EPA/MSDC spectral matching systems에서 발견된 spectrum에 의하여 파악하였고, 둘째로는 mass spectrum이 문헌에서 발견된 spectrum과 비교하여 파악하였다(Coleman *et al.*, 1980 ; McCreary와 Snoeyink, 1981 ; Liao *et al.*, 1982).

3.연구결과

3.1 생물활성탄 처리수의 염소, 오존 및 이산화염소 소독에 따른 THMs 생성 결과

부식물 첨가시료수 10 mg/L를 대상으로 생물활성탄 처리수의 염소소독에 따른 THMs 생성량 변화는 염소소독은 12.1 ug/L, 오존소독은 0.1 ug/L, 이산화염소 소독은 0.3 ug/L 이었다. 또한 활성탄 처리수의 염소 소독은 16.9 ug/L, 오존소독은 0.2 ug/L, 이산화염소 소독은 0.4 ug/L 이었다(Table 3).

부식물 첨가시료수에 대한 염소, 오존 및 이산화염소 소독의 THMs 생성량은 염소소독은 184.4 ug/L, 오존 소독은 0.2 ug/L, 이산화염소 소독은 0.5 ug/L 이었다.

Table 3. THMs Concentration Formed by Cl₂, O₃ and ClO₂ of Water after Treatment of Water Added with Humic Acid by Fluidized Bed System Packed with BAC & AC, respectively unit : ug/L

Disinfectants	Adsorbants	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
Cl ₂	BAC	11.8±1.2	0.3±0.0	ND	ND
	AC	16.9±1.7	ND	ND	ND
O ₃	BAC	0.1±0.0	ND	ND	ND
	AC	ND	0.2±0.0	ND	ND
ClO ₂	BAC	0.3±0.0	ND	ND	ND
	AC	ND	0.4±0.1	ND	ND
no disinfection	BAC	0.2±0.0	ND	ND	ND
	AC	0.2±0.0	ND	ND	ND
Cl ₂	*	183.2±6.7	1.2±0.1	ND	ND
O ₃	*	ND	0.2±0.0	ND	ND
ClO ₂	*	ND	0.5±0.1	ND	ND

ND : not detected

BAC : biological activated carbon

AC : activated carbon

Operation time of BAC & AC samples : 20 days

Contact time of disinfectant : 24 hrs

Concentration of humic acid : 10mg/L

* Control

Mean±S.D.

3.2. 생물활성탄 처리수중 염소, 오존 및 이산화염소 소독에 따른 미량 유기 오염물질 생성 결과

3.2.1. 염소소독

유동층 연속 실험장치에 충전한 생물활성탄 처리수
중 염소소독에 따른 부식물 첨가시료수의 retention
time 50분 동안에 생성된 미량 유기오염물질은 diethyl
ether 용매추출의 경우 8가지, methylene chloride 용
매추출의 경우 산성분획은 19가지, 염기성분획은 59가

지가 검출되었다(Fig. 2).

대조(control)로서 활성탄 처리수는 diethyl ether
용매추출의 경우 22가지가 검출되었고, methylene ch-
loride 용매추출의 경우 산성분획은 29가지, 염기성분
획은 81가지가 검출되었다(Fig. 3). 또한 부식물 첨
가시료수는 diethyl ether 용매추출의 경우 69가지, me-
thylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 70가지,
염기성분획은 118가지가 검출되었다(Fig. 4).

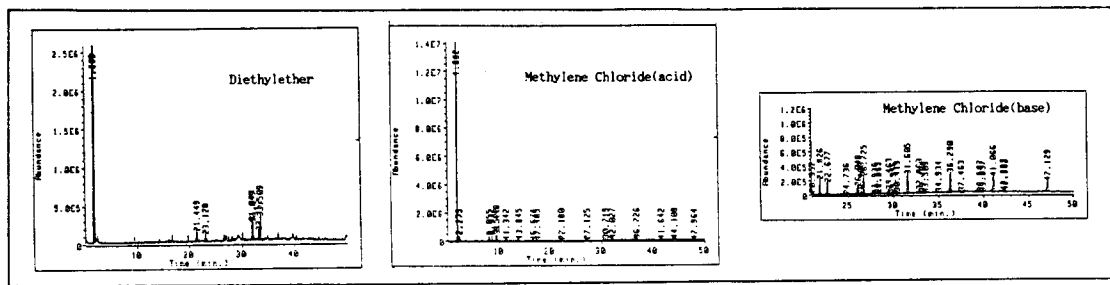


Table 4. Extractable Trace Organic By-products by Cl₂ of Water after Treatment of Water Added with Humic Acid by Fluidized Bed System Packed with BAC & Control(AC,HA), respectively

Pollutants	Formula(MW)	Extract(Adsorbants) cf
BAC		
1,2 Benzenedicarboxylic acidbis(2methoxyethyl)ester	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ (282.109)	A, carbohydrates, oxidants
1,2 Benzendicarboxylic acid buthyl 2-methylpropyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ (278.151)	B,
Hexane dioic acid dioctyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.307)	A,B,
Bis(2-ethyl-hexy)phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ (390.276)	B, pesticides, priority pollutants, oxidants
CONTROL		
Propanetriol	C ₃ H ₈ O ₃ (92.047)	E(HA), drug, carbohydrate, lipid and fatty, pesticides
1H Cyclopeta[1,3] cycloprop [1,2] Benzene Octohydro-7-methyl-3-methylene-4(1-methylethl ;)-, [3aS-3 (3a, alpha, 3b beta, 4 beta, 7 alpha 7aS*)]		B(HA), oxidants
2H-Imidazo[4,5]pyridin-2-one, 1,3-dihydro	C ₆ H ₅ N ₃ O(135.043)	B(HA), alkaloids, oxidants
1,2 Benzendicarboxylic acid butyl 2-methylpropyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ (278.151)	B(HA), B(AC),
1,2 Benzenedicarboxylic acid bis(2 methoxyethyl)ester	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ (282.109)	E(HA), carbohydrates, oxidants
Hexanedioic acid dioctyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.307)	A(AC), oxidants
S-Imdacene-1,7 dione 2,3,5,6-tetrahydro-3,3,5,5-tetramethyl	C ₁₆ H ₁₈ O ₂ (242.13)	B(HA),
Bis(2-ethyl-hexyl)phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ (390.276)	B(HA), A(AC), E(AC), pesticides, priority prolutants, oxidants
2-Oxazolin-5-one 4 Benzylidene-2-p-tolyl	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.094)	E(HA), oxidants

Operation time of BAC & AC samples : 20 days

Contact time of disinfectant : 24 hrs

Concentration of humic acid : 10 mg/L

BAC : biological activated carbon

AC : activated carbon

HA : water added with humic acid

A : Sample of acid fraction extracted with methylene chloride

B : Sample of base fraction extracted with methylene chloride

E : Sample extracted with diethyl ether

부식물 첨가시료수의 생물활성탄 처리수의 염소소독에 따른 미량 유기오염물질을 알칸계 탄화수소류를 제외하고 파악된 주요한 물질을 보면 주로 산화제류, 탄화수물류, 약제류, 지질과 지방류, 살충제류, 알카로이드류 및 특정 유해물질류의 성분인 오염물질이 파악되었다(Table 4).

특히 생물활성탄 처리수에서 파악된 오염물질은 대조시료에서 파악된 부식물과 염소소독제와의 작용으로 생성된 산화성 오염물질과 비슷하였다.

3.2.2 오존소독

유동층 연속 실험장치에 충전한 생물활성탄 처리수 중 오존소독에 따른 부식물 첨가시료수의 retention

time 50분 동안에 생성된 미량 유기오염물질은 diethyl ether 용매추출의 경우 3가지가 검출되었고, methylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 2가지, 염기성분획은 5가지가 검출되었다(Fig. 5).

대조로서 활성탄 처리수는 diethyl ether 용매추출의 경우 오존소독은 7가지, methylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 12가지, 염기성분획은 18가지가 검출되었다(Fig. 6). 또한 대조로서 부식물 첨가시료수는 diethyl ether 용매추출의 경우 15가지가 검출되었고, methylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 22가지, 염기성분획은 16가지가 검출되었다(Fig. 7).

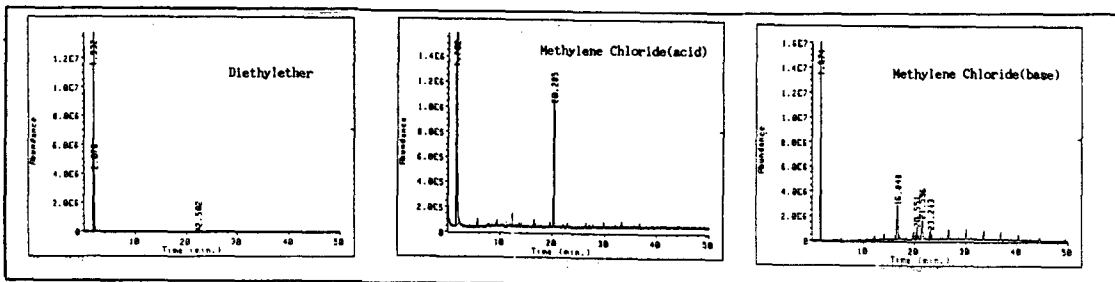


Fig. 5. Total ion current mass chromatogram of extracts by diethyl ether and methylene chloride(acid, base) after O₃ of water after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system packed with BAC

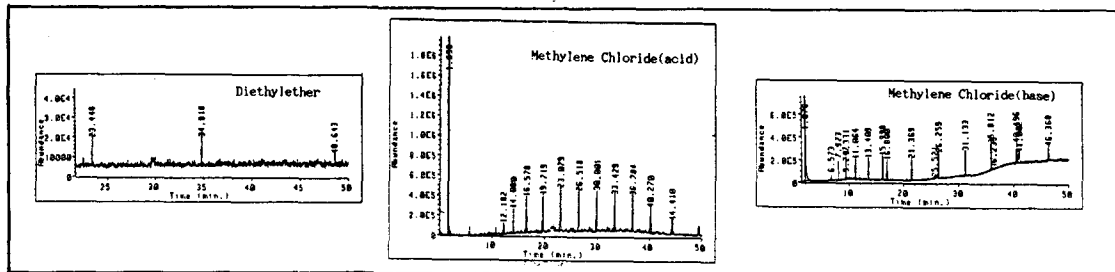


Fig. 6. Total ion current mass chromatogram of extracts by diethyl ether and methylene chloride(acid, base) after O₃ of water after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system packed with AC

부식물 첨가시료수의 생물활성탄 처리수의 오존소독에 따른 미량 유기오염물질을 알칸계 탄화수소류를 제외하고 파악된 주요한 오염물질은 산화성 물질이었다(Table 5).

3.2.3 이산화염소 소독

이산화염소 소독에 따른 부식물 첨가시료수의 생물활성탄 처리수중 미량 유기오염물질의 생성은 retention time 50분 동안에 diethyl ether 용매추출의 경우

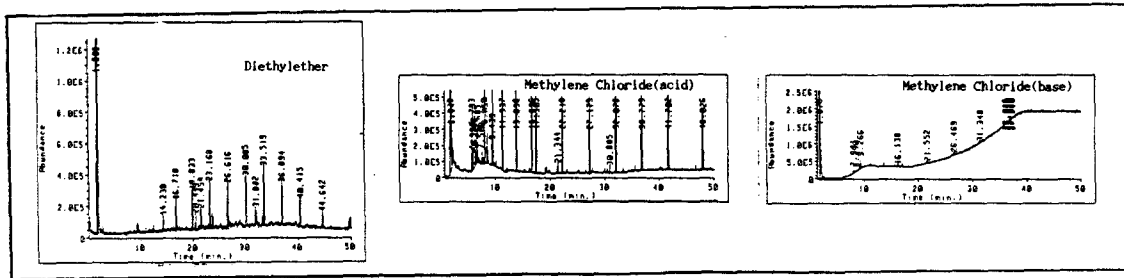


Fig. 7. Total ion current mass chromatogram of extracts by diethyl ether and methylene chloride(acid, base) after O₃ of water after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system

Table 5. Extractable Trace Organic By-products by O₃ of Water after Treatment of Water Added with Humic Acid by Fluidized Bed System Packed with BAC & Control(AC, HA), respectively

Pollutants	Formula(MW)	Extract(Adsorbants) cf
BAC		
Phenol 2,2-methylene bis[6-(1,1-dimethylethyl)-4 ethyl	$C_{25}H_{36}O_2(368.27)$ A,	oxidants
CONTROL		
1,2 Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methoxyethyl)ester	$C_{16}H_{18}O_6(282.109)$ A(HA),B(HA),	oxidants
Hexanedioic acid dioctyl ester	$C_{22}H_{42}O_4(370.307)$ A(HA),B(AC)	
Phenol 2,2-methylene bis[6-(1,1-dimethylethyl-4 ethyl]	$C_{25}H_{36}O_2(368.27)$ A(HA),	oxidants

Operation time of BAC & AC samples : 20 days

Contact time of disinfectant : 24 hrs

Concentration of humic acid : 10 mg/L

BAC : biological activated carbon

AC : activated carbon

HA : water added with humic acid

A : Sample of acid fraction extracted with methylene chloride

B : Sample of base fraction extracted with methylene chloride

E : Sample extracted with diethyl ether

8가지가 검출되었고, methylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 13가지, 염기성분획은 26가지가 검출되었다(Fig. 8).

대조로서 활성탄 처리수는 diethyl ether 용매추출의 경우 14가지가 검출되었고, methylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 40가지, 염기성분획은 33가지가 검출되었다(Fig. 9). 또한 대조로서 부식물 첨가시료수는 diethyl ether 용매추출의 경우 48가지가

검출되었고, methylene chloride 용매추출의 경우 산성분획은 45가지, 염기성분획은 36가지가 검출되었다(Fig. 10).

부식물 첨가시료수의 생물활성탄 처리수의 이산화염소 소독에 따른 미량 유기오염물질을 알칸계 탄화수소류를 제외하고 파악된 주요한 물질은 대조시료에서 파악된 산화성 오염물질과 비슷하였으며 대조시료에서는 약제류, 탄수화물류, 지질과 지방류, 살충제류

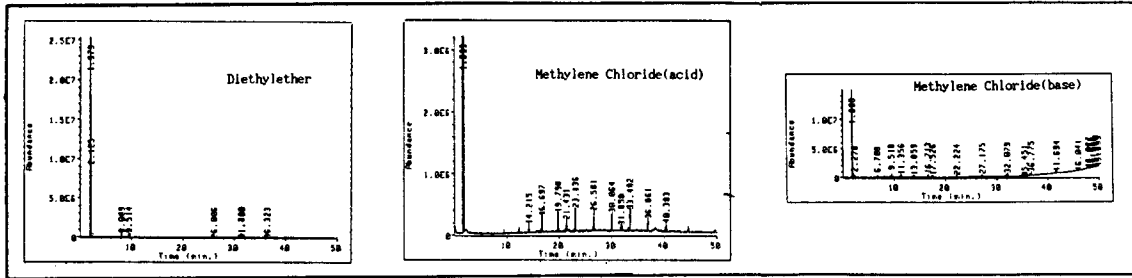


Fig. 8. Total ion current mass chromatogram of extracts by diethyl ether and methylene chloride(acid, base) after ClO₂ of water after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system packed with BAC

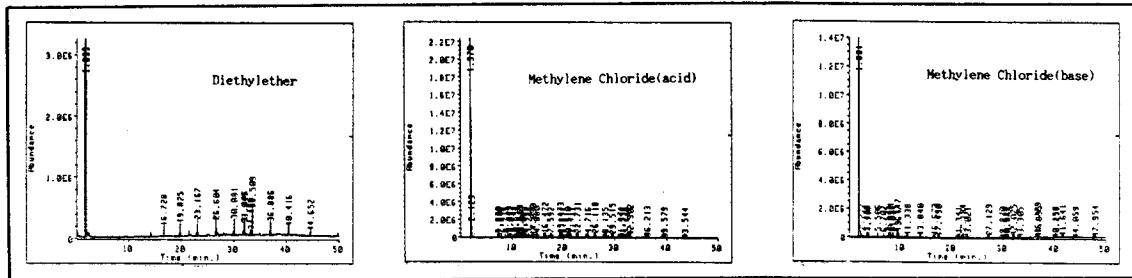


Fig. 9. Total ion current mass chromatogram of extracts by diethyl ether and methylene chloride(acid, base) after ClO₂ of water after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system packed with AC

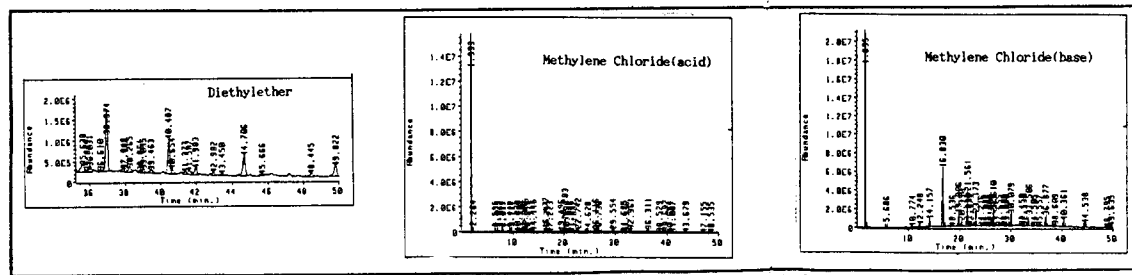


Fig. 10. Total ion current mass chromatogram of extracts by diethyl ether and methylene chloride (acid, base) after ClO₂ of water after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system

및 특정 유해물질류 계통의 오염물질도 파악되었다 (Table 6).

3.3 생물활성탄 흡착제중 미량 유기오염물질 생성 결과

40일째 시료를 분석 대상으로 생물활성탄 흡착제중 미량 유기오염물질을 retention time 50분 동안에 검

출된 결과는 methylene chloride 용매추출의 경우 염기성분획은 163가지, 산성분획은 106가지가 검출되었고 (Fig. 11), 활성탄은 methylene chloride 용매의 경우 염기성분획은 68가지, 산성분획은 94가지가 검출되었다 (Fig. 12).

부식물 첨가시료수의 생물활성탄 흡착제중의 미량 유기오염물질을 알칸계 탄화수소류를 제외하고 주요한

Table 6. Extractable Trace Organic By-products by ClO₂ of Water after Treatment of Water Added with Humic Acid by Fluidized Bed System Packed with BAC & Control(AC,HA), respectively

Polutants	Formula(MW)	Extract(Adsorbants) cf
BAC		
Hexanedioic acid dioctyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.307)	B, oxidants
CONTROL		
Cyclotetrasiloxane octamethyl	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄ (296.074)	B(HA), E(HA),
Benzoyl azide	C ₃ H ₈ O ₃ (92.047)	E(HA),
Propanetriol	C ₃ H ₈ O ₃ (92.047)	E(HA),
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂ (122.036)	E(HA), drugs, pesticides
1,2 Benzoisothiazole		B(AC),
Phenol 2,6 bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl	C ₁₅ H ₂₄ O(220.102)	B(AC), pesticides
Penol 2,6 bis(1,1-dimethylethyl)	C ₁₄ H ₂₂ O(206.166)	E(HA), oxidants
Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ (200.18)	B(HA), fatty acid and Lipids
Tetradecanoic acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂ (228,208)	E(HA) fatty acid and lipids, pesticides
1,2 Benzenedicarboxylic acid bis(2-methoxyethyl) ester	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ (282.109)	E(HA),B(HA),B(AC) carbohydrates, oxidants
1,2 Benzendicarboxylic acid buthyl 2-methylpropyl ester	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ (278.151)	A(HA),
Tridecane 1, Iodo	C ₁₃ H ₂₇ I(310.115)	E(HA),
Petatriacontane	C ₃₅ H ₇₂ (492.561)	E(HA),
Hexanedioic acid dioctyl ester	C ₂₂ H ₄₂ O ₄ (370.307)	B(HA), oxidants
Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀ (338.390)	E(HA),
Docosane-9-octyl	C ₃₀ H ₆₂ (422.483)	E(HA),
9-Tricosene	C ₂₃ H ₄₆ (322.358)	B(HA), pesticides
Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂ (352.405)	E(HA),
Phenol 2,2-methylene bis[6-(1,1-dimethylethyl)-4 ethyl]	C ₂₅ H ₃₆ O ₂ (368.27)	A(HA),B(HA), oxidants
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ (390.276)	A(HA),B(HA,AC),E(HA), pesticides, priority pollutants
Octacosane	C ₂₈ H ₅₈ (394.452)	E(HA),
2-Oxazolin-5-one 4 Benzylidene-2-p-tolyl	C ₁₇ H ₁₃ NO ₂ (263.094)	E(HA), oxidants
Hexacosane, 13-dodecyl		B(HA),

Operation time of BAC & AC samples : 20 days

Contact time of disinfectant : 24 hrs

Concentration of humic acid : 10 mg/L

BAC : biological activated carbon

AC : activated carbon

HA : water added with humic acid

A : Sample of acid fraction extracted with methylene chloride

B : Sample of base fraction extracted with methylene chloride

E : Sample extracted with diethyl ether

Table 7. Extractable Trace Organic By-products from BAC after Treatment of Water Added with Humic Acid by Fluidized Bed System Packed with BAC

Pollutants	Formula(MW)	Extract(Adsorbants) cf
Cyclotrisiloxane hexamethyl	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃ (222.055)	A,
Benzene,ethyl-	C ₆ H ₁₀ (106.078)	CA, pesticides,priority pollutants, oxidants
1H-Benzotriazole	C ₆ H ₅ N ₃ (119.048) B,	
1-Hexanol 2-ethyl	C ₈ H ₁₈ O(130.135)	A,pesticides
Benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂ (122.036)	A,drugs,pesticides
Heptane 2,6-dimethyl	C ₉ H ₂₀ (128.156)	A,oxidants
1,2 Benzisothiazole	C ₇ H ₅ NS(149.029)	A,
Benzothiazole,2-methyl	C ₈ H ₇ NS(149.029)	A,oxidants
Phthalic anhydride	C ₈ H ₄ O ₃ (148.015)	A, carbohydrates,pesticides
1(3H)-isobezofuranone	C ₈ H ₆ O ₂ (134.36)	A, carbohydrates,oxidants
Benzoic acid 4-(1,1-dimethylethyl)	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.099)	A,oxidants
Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ (200.177)	A,B, fatty acid and lipids
Benzophenone	C ₁₃ H ₁₀ O (182.072)	A,oxidants
Phenol 2,6 bis(1,1 dimethylethyl)-4-ethyl	C ₁₆ H ₂₆ O(234.197)	A,oxidants
1,2 Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methoxyethyl)ester	C ₁₆ H ₁₈ O ₆ (282.109)	B,oxidants
Phenol 2,6 bis(1,1 di methylethyl)-4-ethyl	C ₁₆ H ₂₆ O(234.197)	B,oxidants
Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (256.239)	A, fatty acid and lipids,pesticides
1,2 Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methoxyethyl)ester	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ (282.109)	A, carbohydrates,oxidants
Cyclopentane 1,1-[3-(2-cyclopentylethyl)-1,5 pentenediy]	C ₂₂ H ₄ O(304.312)	B,oxidants
Phenol 2,2-methylene bis[6-(1,1-dimethylethyl)-4 ethyl]	C ₂₅ H ₃₆ O ₂ (368.270)	A,B,CB, oxidants
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ (390.276)	A,B,CB, pesticides,priority pollutants,oxidants

Operation time of BAC & AC samples : 40 days

Concentration of humic acid : 10 mg/L

BAC : biological activated carbon

A : Sample of acid fraction extracted with methylene chloride

B : Sample of base fraction extracted with methylene chloride

CA : Control sample of acid fraction extracted with methylene chloride

CB : Control sample of base fraction extracted with methylene chloride

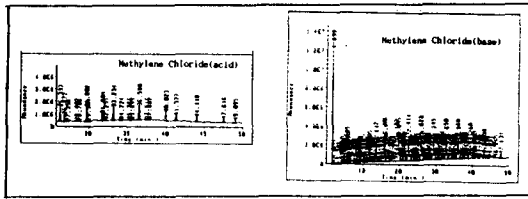


Fig. 11. Total ion current mass chromatogram of extracts by methylene chloride(acid,base) from BAC after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system packed with BAC

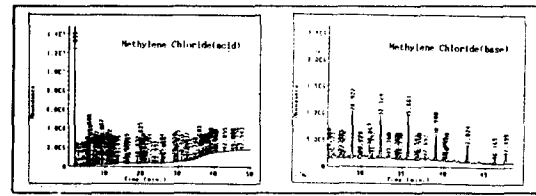


Fig. 12. Total ion current mass chromatogram of extracts by methylene chloride(acid,base) from AC after treatment of water added with humic acid by fluidized bed system packed with AC

Table 8. Extractable Trace Organic By-products from AC after Treatment of Water Added with Humic Acid by Fluidized Bed System Packed with AC

Pollutants	Formula(MW)	Extract(Adsorbants) of
1H-Benzotriazole	C ₆ H ₅ N ₃ (119.048)	CA,CB,oxidants
Hexanoic acid		A,
Phthalic anhydride		C ₈ H ₄ O ₃ (148.015)
		carbohydrates,pesticides
Phenol,[1,1-dimethyl		A,
2,6-Piperidinedione		A,
Cyclohexanol,1-ethyl-2,2-dimethyl		A,
Dodecanoic acid	C ₁₂ H ₂₄ O ₂ (200.18)	A,B,
		fatty acid and lipids
Benzoic acid		A,drugs,pesticides
1,4-Hexadiene,2,3,4,5-tetramethyl		A,
1,2Benzenedicarboxylic acid,bis(2-methoxyethyl)ester		
	C ₁₆ H ₁₈ O ₆ (282.109)	A,CB,
		carbohydrates,oxidants
Phenol 2,2-methylene bis[6-(1,1-dimethylethyl)-4 ethyl		
	C ₂₅ H ₃₆ O ₂ (368.270)	A,B,CA,
		oxidants
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄ (390.276)	A,B,CB,
		pesticides,priority pollutants,oxidants

Operation time of BAC & AC samples : 40 days

Concentration of humic acid : 10 mg/L

AC : activated carbon

A : Sample of acid fraction extracted with methylene chloride

B : Sample of base fraction extracted with methylene chloride

CA : Control sample of acid fraction extracted with methylene chloride

CB : Control sample of base fraction extracted with methylene chloride

물질을 파악한 결과 산화제류, 살충제류, 특정 유해물질류, 약제류, 탄수화물류, 지질과 지방류 계통의 성분물질이 파악되었고 활성탄 흡착제중의 미량 유기오염물질도 산화제류, 유도제류, 탄수화물류, 살충제류, 지질과 지방류, 약제류, 특정 유해물질류의 성분인 오염물질이 파악되었다(Table 7.8).

4.고찰

음용수 관리의 궁극적인 목적은 인간의 건강을 유지하고 증진시키는데 있다. 그러므로 앞으로 유독성 환경 오염물질의 수계 배출이 더욱 증가될 것이 예상되므로 음용수중의 유독성 환경 오염물질에 대한 관리대책이 보다 철저하게 수립되어야 할 것이다.

일반적으로 살균목적으로 음용수 소독이 실시될 경우 음용수중의 미량 중금속이나 합성 유독성물질은 제거되지 않는다. 따라서 음용수 소독생성물을 제거시키기 위한 고도의 음용수 처리가 요구된다.

음용수의 정수처리에서 사용되는 각종 수처리제 및 산화제 또는 소독제의 종류 및 양에 따른 유해 불순물에 의해 미량 오염물질이 생성될 수 있으나 그 유해 부산물의 농도는 무해수준 이하이어야 한다. 따라서 음용수의 보건학적인 안전성에 관한 평가가 요구된다.

음용수 소독 미량 유기오염물질 생성에 대한 생물활성탄의 억제효과를 파악한 본 연구의 결과를 고찰하면 다음과 같다.

생물활성탄과 활성탄 처리수의 염소소독에 따른 THMs 생성억제효과는 90 % 정도 감소시켰고, 오존과 이산화염소 소독은 no disinfection 량 및 측정 오차를 고려하면 THMs이 거의 생성되지 않았다.

부식물 첨가시료수를 대상으로 생물활성탄 처리수를 염소, 오존, 이산화염소로 처리시킨후 미량 유기오염물질의 생성을 보면 오존처리가 가장 생성이 적었고 염소처리가 가장 많았으며 생물활성탄 처리수가 활성탄 처리수보다 미량 유기 오염물질을 적게 생성시켰다. 따라서 생물활성탄 처리는 음용수의 위해성을 제거시키는데 효과적이라고 할 수 있겠다.

음용수중의 미량 유기 오염물질은 아주 농도가 낮기 때문에 음용수중의 미량 오염물질에 대한 직접적인 건강 피해는 보고된 것은 없다.

그러나 음용수의 안전성 평가는 음용수중에 존재하는 유해화학물질을 확인하고 그 양을 측정하여 사람이 평생 그 음용수를 마시고 살 경우 유해물질에 의한 질병발생 가능성을 평가하므로써 이루어 진다.

본 연구에서 부식물 첨가시료수의 생물활성탄 처리수의 염소, 오존 및 이산화염소 소독에 따른 미량 유기오염물질의 생성은 대조시료와 정성적으로 비슷하였고, 주로 부식물과 소독제와의 작용으로 생성되는 ester류, phthalate류 및 anhydride류, aromatic 및 aliphatic 화합물 등이었다(Liao *et al.*, 1982).

부식물은 높고 낮은 분자 무게에 따라 분류할 수 있는데 더 가벼운 부식물은 더 무거운 부식물보다 훨씬 더 낮은 소수성기를 가질 수 있으며, 지방산, 당류, 하이드록시산, 다당질류, 배당체류 및 많은 다른 화합물의 작용산물로 구성되어 있다. 조사에 의하면 토양의 부식물원은 vanillin으로 lignins으로부터 생성되는바 75-80 %의 aldehyde 성분이 발견 되었으며, p-hydroxy-benzaldehyde와 syringaldehyde로 phthalates와 vanillin과 관련된 물질이었다(McCreary, 1981 ; Josephson, 1982). 미국 10개 도시의 수도수중에서 활성탄-유기용매추출법에 따른 미량 오염물질 조사연구에서 파악된 오염물질의 종류는 약 120여종으로 밝혀졌으며 그들은 농약류, 화학약품류, PVC의 가스제류, 염소소독후의 생성물 등이었다(Coleman, 1980).

본 연구에서 파악된 오염물질을 실험동물에 경구투여했을때 반치사농도(LD50)를 조사해 보면 1,2 benzenedicarboxylic acid bis(2methoxyethyl)ester, 7,900 mg/kg ; 1,2 benzenedicarboxylic acid butyl 2- methylpropyl ester, 8,000 mg/kg ; hexanedioic acid dioctyl ester, 9,110 mg/kg 및 bis(2-ethyl hexyl)phthalate, 30,600 mg/kg으로 아주 높았고, 대조시료에서는 propanetriol, 20 mg/kg이상 ; dedecanoic acid, 131±5.7 mg/kg ; 1-Hexanol 2-ethyl, 12.46mg/kg ; 1,2 benzisothiazole, 93±3 mg/kg으로 낮았고, benzothiazole,2-methyl, 180 mg/kg ; phthalic anhydride, 4,020 mg/kg ; benzoic acid, 735 mg/kg ; benzoic acid, 2,530 mg/kg ; heptane 2,6-dimethyl, 3,200 ppm/4h 및 benzophenone, 2,895 mg/kg으로 높았다(Sweet, 1987).

특히 생물활성탄중의 흡착된 유기물질은 박테리아에 의한 생물학적인 산화로 종류가 더 다양하였고, 그

구조도 비교적 짧은 포화쇄상이나 가지달린 구조이었다

본 연구결과에 의한 제한점 및 제언은 다음과 같다.

첫째, 부식물 첨가시료수의 생물활성탄 처리수의 소독에 따른 미량 유기오염물질 생성은 농도가 10 mg/L인 부식물 첨가시료수를 대상으로 하였으므로 본 연구 결과를 음용수 관리에 적용시킬 경우 관련요인들을 고려해야 한다.

둘째, 파악된 미량 유기오염물질은 GC/MSD분석에 의거 성분만을 파악하였으므로 표준물질에 의한 확인 및 농도의 정량에 관한 분석이 필요하다.

셋째, 생물활성탄 흡착제층의 오염물질은 박테리아의 종류에 따라 달라지므로 박테리아의 생존기간에 따른 흡착제층 미량 오염물질의 생성 및 소멸에 관한 거동연구가 요구된다.

넷째, 앞으로 상수원수의 성분에 따른 음용수 소독에 의한 미량 무기 및 유기 오염물질의 생성 및 그 위해성 평가에 관한 연구가 요망된다.

5.결 론

부식물 첨가시료수(10 mg/L)를 대상으로 유동층 연속실험장치에 의한 생물활성탄 및 활성탄 흡착처리수에 염소,오존 및 이산화염소 소독을 실시하여 THMs 및 미량 유기오염물질 생성을 gas chromatography(GC)와 gas chromatography/mass selective detector(GC/MSD)로 측정하여 음용수 소독 미량 유기오염물질의 생성에 대한 생물활성탄의 흡착제거 특성을 파악한 결과는 다음과 같다.

1. 염소소독에 따른 생물활성탄 및 활성탄 처리수의 THMs 생성억제 효과는 90 % 정도 감소하였다.
2. 생물활성탄 처리수의 염소, 오존, 이산화염소 소독에 따른 미량 유기오염물질의 생성량은 오존 소독이 가장 적었고, 염소소독이 가장 많았으며 이때 생성된 미량 유기오염물질은 부식물 첨가시료수와 소독제와의 작용으로 생성되는 ester류, phthalate류 등이었다.
3. 생물활성탄이 미량 유기오염물질을 흡착 분해시키는데 활성탄보다 우수한 분해제거 특성을 나타내었다.

본 연구는 1990년도 한국 학술진흥재단 지방대 중점연구비의 지원으로 이루어 졌습니다.이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- 권숙표, 1983, 상수중의 유독염소계 화합물의 생성과 독성에 관한연구, 연세대 환경공해연구소.
- 김동민, 1988, 폐수처리, 청문각, 455p.
- 보사부령 제891호, 1991, 음료수 수질기준.
- 옥치상, 1987, 유동층 생물활성탄법에 의한 병원폐수의 고도처리, 고신대 학논문집, 15, 433-442.
- 옥치상 등, 1989, 염소 및 이산화염소에 의한 상수의 소독처리, 대한환경 공학회지, 11(2), 27-36.
- 옥치상, 1990, 음용수 소독제의 안전성에 대하여, 수도심포지엄 논문집, 18, 269-282.
- 옥치상, 정용, 1991, 염소 및 이산화염소 소독에 따른 음용수의 안전성에 관한 비교연구, 1991, 한국수질보전학회지, 5, 110-118.
- 연세대 환경공해연구소, 1990, 음용수의 안전성관리를 위한 수질기준.
- 정 용, 1987, 이산화염소(ClO₂,Chlorine Dioxide)에 의한 상수소독효과, 수도, 40, 1-11.
- 정 용, 1989, 유독성 폐수의 보건학적 문제와 관리, 연세대학교.
- Adams, C.E,Jr, Ford,D.L., Eckenfelder, W.W,Jr, 1981, Development of design and operational criteria for wastewater treatment, Envir on Press Inc.
- APHA-AWWA-WPCF, 1989, Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed.
- Buck, J.D., Cleverdon, R.C., 1960, The spread plate as a method for enumeration of marine bacteria, Linnol Oceanogr. 75-80.
- Coleman W.E., et al., 1980, Identification of organic compounds in a mutagenic extract of a surface drinking water by a computerized gas chromatography/Mass spectrometry system(GC/MS/COM), Environmental Science & Technology, 14(5), 576-588.
- Coleman W.E., et al., 1984, Gas chromatography/Mass

- spectroscopy analysis of mutagenic extracts of aqueous chlorinated humic acid. A comparison of the byproducts to drinking water contaminants, *Environ.Sci.Technol.*, 18(9), 674-681.
- Crouch, E.A.C., Wilson, R., Zeise, L, 1983, The risk of drinking water, *Water Resources Research*, 19 (6), 1359-1375.
- Holliday, D.W., et al., 1978, Biodegradation of phenolic waste liquors in stirred-tank, packed-bed, and fluidized-bed bioreactors, *Journal WPCF*, 11, 2573-2589.
- Jeris, J.S., Owens, R.W., Hickey, R.H., 1977, Biological fluidized-bed treatment for BOD and nitrogen removal, *Journal WPCF*, 39(5), 816-831.
- Joklik, W.K., Amos, D.B., Willett, H.P., 1984, Zisser microbiology. Korean student Ed.(8Ed), 595-613pp.
- Josephson, D., 1982, Humic substances, *Environ.Sci. Technol.*, 16(1).
- Katz, J., 1980, Ozone and chlorine dioxide technology for disinfection of drinking water, Noyes Data Corporation.
- Li, A.Y.L., DiGiano, F.A., 1983, Availability of sorbed substrate for microbial degradation on granular activated carbon, *Journal WPCF*, 59(4), 392-399.
- Liao, W. et al, 1982, Structural characterization of aquatic humic material, *Environ Sci Technol*, 16(7), 403-410.
- Lucas, S.V., 1985, GC/MS analysis of organics in drinking water concentrates and advanced waste treatment concentrates, U.S.EPA Report, NTIS no. PB 85-128213.
- Masschelein, W.J., 1982, Ozonization manual for water and wastewater treatment, John Wiley & Sons Ltd.
- McCreary, J.J., Snoeyink, V.L., 1981, Reaction of free chlorine with humic substances before and after adsorption on activated carbon, *Environmental Science & Technology*, 15(2), 193-197.
- Oulman, C.S., 1980, The Logistic curve as a model for carbon bed design, *Journal AWWA*, 50-53.
- Rook, J.J., 1974, Formation of haloforms during chlorination of nature waters, *Water Treatment Examin.*, 23(2), 234-243.
- Schnare, D.W., 1979, Extraction of organic matter in water — the Carolina method, *Journal WPCF*, 51(10).
- Sweet, D.V., 1987, Registry of toxic effects of chemical substances. US dept of health and human services.