

휴믹물질의 오존산화에 관한 기초연구

김은호* · 김영웅* · 손희종* · 장성호**

동아대학교 환경공학과 · 부산시 수질검사소* · 국립밀양산업대학교 환경공학과**

A fundamental study on ozone oxidation of humic substances

Eun-Ho Kim · Young-Ung Kim* · Hee-Jong Son* · Seong-Ho Jang**

Dept. of Environmental Eng. Dong-A Univ.

Pusan Water Quality Institute · Dept. of Environmental Eng. Miryang National Univ.***

Abstract

The purpose of this study were to research the characteristics of water variation adding humic acids to distilled water after ozonation. Upon investigating pH variation with contact time after providing distilled water+air, distilled water+ozone and distilled water+humic acid+air in reactor, it reduced after 60minute in inletting air and in spite of short contact time did suddenly in inletting ozone. TOC and UV-254 continued to increase with contact time of ozone and humic acids. NH_4^+-N did slowly increase or decrease after constant contact time of ozone, because NH_4^+-N was converted into NO_3^--N by ozone. T-N did suddenly increase after 90minute, but T-P did rarely fluctuate for total experiment. Total 30 species of organic matter were detected by GS/MSD, but 14 species did really tend to increase except for matter identified in distilled water and blank test. Humic acids generated aliphatic · aromatic hydrocarbon, alcohol and amine etc., and did various matters without inflow course of contaminants.

I. 서론

현재 우리 나라의 상수원으로는 대부분 하천수나 호수수를 이용하고 있다. 이러한 상수원수 중에는 식물 또는 토양 유기물로부터 유출되거나 인간의 활동으로 인한 오염을 통해 다양한 용존성 유기물이 수중에 존재하며, 대부분은 휴믹물질이라는 고분자 물질로 색깔로 인한 심미감과 광중위생에 미치는 잠재적 유해성 때문에 오래 전부터 수처리의 대상이 되어 왔다.

이런 용존성 유기물들은 기존 정수처리 공정에서 응집제와 소독제의 소모량을 증가시키고, 전이 금속과 소수성 유기물 함유¹⁾, 처리공정과 배수관망에서 미생물 재성장(Regrowth) 및 GAC(Granular Activated Carbon)의 수명 단축²⁾ 등과 같은 문제를 일으킬 수 있으며, 정수처리시 염소와 반응하여 THMs(Trihalomethanes), Haloacetonitriles, Halo-acid derivatives 및 chlorophenol 등과 같은 유해성 유기염소 화합물을 생성한다고 알려져 있으며, Schnoor 등은³⁾ Iowa river에 함유되어 있는 비휘

발성 유기물의 분자량 분포와 THM의 생성량을 조사하여 분자량 1,000~3,000 사이의 humic acid 및 fulvic acid로부터 그 생성량이 가장 많음을 확인한 바 있으며, 처리공정에서는 제거효과가 낮은 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 고도 정수처리 공정에서는 입상활성탄(GAC) 및 강한 산화력을 지닌 대체 산화제로서 오존을 이용하고 있다.

오존은 강한 산화력으로 이취미물질(Geosmin, 2-MIB, IBMP, IPMP), 난분해성 물질과 독성물질의 제거에 유용하게 이용되며, 생물학적 처리(BAC)의 효율을 높이기 위한 전처리 공정으로 사용되지만 낙동강과 같이 유기물이 많은 원수에 과다한 오존이 주입되면 수중의 유기물이 저분자화 또는 응집이 어려운 오존산화물로 변화하여 응집제의 소비가 많아지게 되며⁴⁾, 원수 중의 조류가 많이 증식되는 하절기의 경우 오존처리로 인해 조류의 세포내·외벽에 있는 유기물질(IOM, EOM)이 방출되어 이들 물질에 의하여 응집에 방해를 받는 것으로 알려져 있으며⁵⁾, 또한 오존처리에 의해서 새로운 소독부산물을 생성하는 문제점을 가지고 있다.

본 연구에서는 Humic acid를 오존으로 산화시켰을 때 생성되는 오존 부산물들과 용존성 유기물들의 특성변화를 관찰하여 휴믹 물질의 오존 산화시 유기물 거동에 대한 기초 연구를 목적으로 하였다.

II. 문헌연구

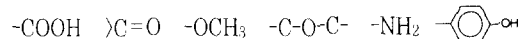
1. 휴믹산

휴믹물질은 식물성분들이 토양에서 분해·축합되고 수생생물에 의해 분해를 받아 형성되어서 자연계에 널리 존재하며, 도시에서 배출된 오염물, 즉, 하수처리수, 분뇨처리수, 산업폐수, 가정하수 등에서도 존재한다.

수중의 휴믹물질은 하천의 착색성분을 이루며, 하천수의 유기물질 중 40~50%를 차지하고 있고, 소수성(hydrophobicity)을 띠며, 산과 알칼리에 대한 분해도 및 분자량에 따라 fulvic acid, hymatomelanic acid, humic acid 등으로 분류한다.

휴믹산은 염기(base)에는 용해성이나 산(acid)과 ethyl alcohol에는 불용성을 띠며, 10,000이상의 분자량(AMW, Appearance Molecular Weight)을 가진 고분자 유기산이다.

휴믹물질의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나 카르보닐기, 알콜기, 수산화기, 카르복실기, 케톤기, 메톡실기, 에스테르기, 아미노기, 페놀기를 가진 방향족 화합물로 알려져 있다⁶⁾.



아래의 Fig. 1은 Trussell이 제안한 휴믹산의 추

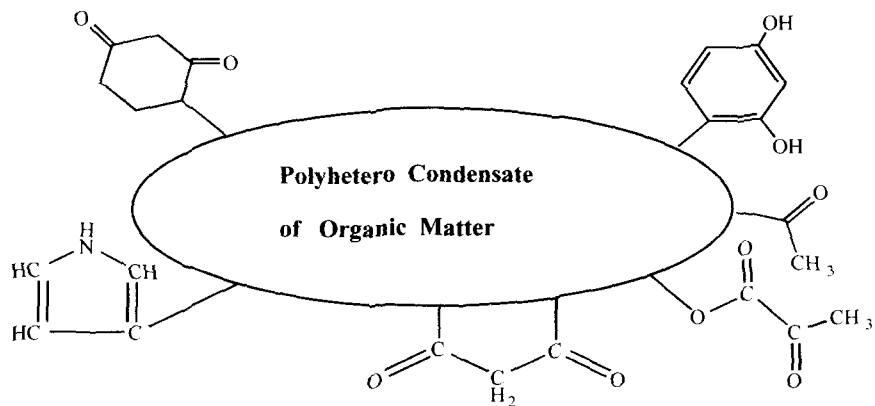


Fig. 1. General tentative structure of Humic acid

정구조식⁷⁾을 나타낸 것이다.

pH<1에서 침전하는 물질을 휴믹산, 침전하지 않는 물질을 후루보산이라 부르고, 천연수를 대상으로 할 경우, 통상 이것을 엄밀히 구별하지 않는다.

휴믹산을 함유한 물을 이온교환수지에 통과시키면 음이온교환수지에 불가역적으로 흡착하여 교환 기능을 저하시키며, 지하수 중의 Fe⁺²의 공기산화를 방해시켜 철염과 알루미늄 응집제를 사용하는 경우에도 큰 영향을 끼친다⁶⁾. 오존처리에 의해 수 중의 Humic substance 그 자체는 분자구조가 변화하고, 극성(polarity)이 증가하여 친수성(hydrophilicity)이 커지며, 활성탄의 흡착성능은 저하된다고 알려져 있다⁸⁾.

2. 오존의 특성

오존은 산소원자 3개로 결합되어 있으며, 결합

각은 116.8°, O-O의 결합거리는 1.278Å이다. 오존은 Fig. 2과 같이 4가지의 공명구조를 가지고 있다. 오존은 1,3-쌍극자반응, 친전자반응 및 친핵성 반응체로 작용한다. 또한 오존 기체는 옅은 청색이며, 액체는 흑청색, 고체는 어두운 청색을 나타낸다. 특유의 냄새를 가지고 있으며, 공기중에서 2.0 μl/L만 존재하여도 감지가 가능하고 인체에 해를 줄 수 있다. 오존은 불소 다음으로 산화력이 강하며, 산화·환원전위는 산성쪽에서 2.07V, 알칼리성에서는 1.24V이다.

3. 오존의 반응기전

오존은 물속에서 기질과 직접적으로 반응하지만 염기성 영역에서는 기질과 반응하기에 앞서 자기 분해되어 ·OH radical과 같은 산화제를 형성한다.

오존의 유기물과 반응성은 일반적으로 불포화

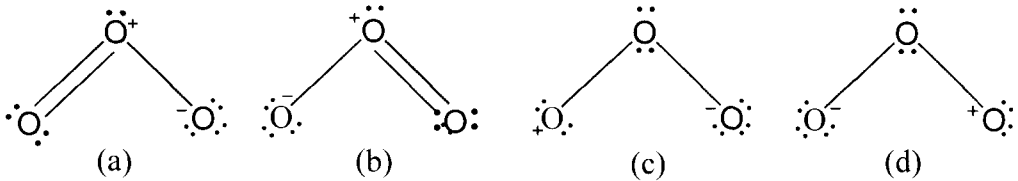


Fig. 2. Resonance hybrid of the four canonical forms in ozone molecules.

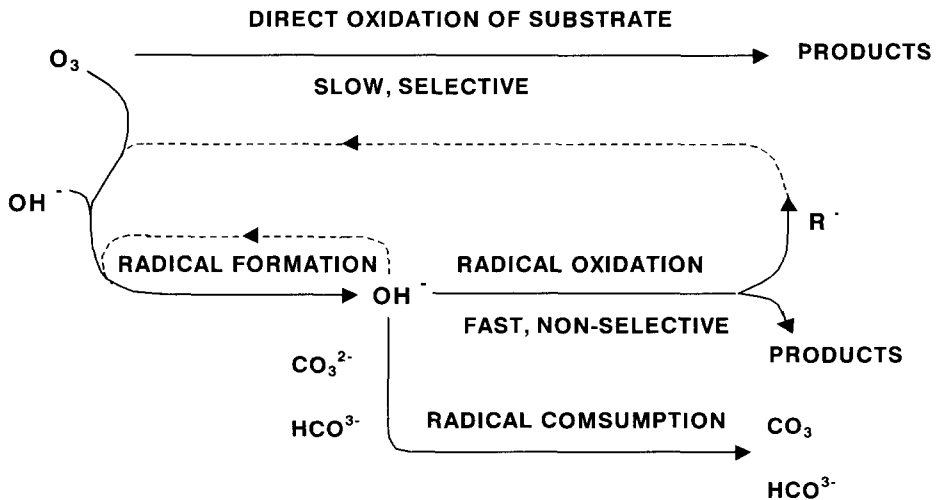


Fig. 3. Reaction pathways of ozone.

결합을 가지는 올레핀계나 아세틸렌계화합물, 단환·다환 방향족화합물 등과 반응이 용이하며, 또한 탄소-질소 이중결합, 에테르, 알데히드 등의 산소함유화합물, 그외 아민류의 친핵성 분자 등과 뛰어난 반응성을 가진다.

오존은 기질과 직접 반응하는 직접반응과 오존분해반응에 의해 형성된 ·OH radical에 의한 간접반응으로 구분¹³⁾할 수 있으며, 반응기전에 따라 쌍극자, 친전자 및 친핵성 반응¹⁰⁾으로 구분할 수 있다.

직접반응은 물속에 존재하는 유기물이 오존분자와 직접 반응하여 일차 중간생성물을 형성시키며, 이러한 일차 중간생성물질들은 다시 오존과 선택적으로 반응하여 다른 산화생성물 또는 최종생성물로 전환된다. 이들 유기물과 오존의 직접반응은 pH 조건에 크게 좌우되며 오존의 자기분해가 잘 일어나지 않는 산성영역에서 일어난다¹¹⁾.

간접반응은 한계 pH값 이상에서 기질과 반응하기에 앞서 자기분해되며, 한계 pH값은 11¹²⁾로 보고있다. 이때 생성된 자유라디칼(free radical)은 중요한 산화제로 연쇄반응의 운반체로서 작용하므로 간접반응은 자유라디칼의 존재 유·무에 크게 좌우된다.

·OH 라디칼은 오존분자에 비해 비선택적으로 반응하나 ·OH 라디칼 자체의 높은 산화·환원전위에 의해 매우 짧은 시간에 방향족과 불포화탄화수소, 지방족알코올 또는 포름산과 같은 용질과 매우 빠르게 반응한다.

오존과 유기물이 직·간접적으로 반응하면 유기물의 구조를 변형시켜 최종적으로 간단한 물질을 형성한다. 가장 일반적인 메카니즘은 오존과 유기물이 결합 Ozonide를 생성시킨 후 알데히드와 단순유기물로 분해되는 것이다. 오존과 유기물의 반응속도에 영향을 주는 인자는 pH, 온도, 압력, 유기물 종류 및 오존주입량, radical scavenger 등이며, 이중 직·간접적으로 유기물과 반응을 하여 제거속도에 영향을 미치는 pH가 가장 중요한 인자가 된다.

III. 실험 및 방법

1. 장 치

본 연구에서 사용된 오존접촉조는 Fig. 4에 나타난 바와 같으며, 조용량 30L의 Bench scale로 water-

jacket이 설치되어져 있다. 재질은 투명아크릴이며, 오존의 부식성에 대비하여 impeller는 SUS 316L로 제작하였다.

오존접촉조는 직경 18cm, 높이 100cm이며, 기액 접촉반응의 효율을 높이기 위해 저부에 원형 Diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰다. 연결 Tube는 부식 및 오존과의 반응을 고려하여 실리콘 tube를 사용하였으며, 가능한 짧게 연결하였다.

반응기 상단에는 Off gas 배출구를 설치하였으며, 미반응 상태로 배출되는 오존가스는 오존파괴조를 거치면서 약 250℃에서 열분해되어 파괴된다.

오존발생장치(Ozonizer, EO-302, Okano works, Japan, sources oxygen, density 1%이상)는 무성 corona 방전방식으로 Air compressor로 공기를 주입하여 오존을 발생시킨 후, 유량계로 접촉조내로 주입되는 오존량을 조절하여 사용하였으며, 이때 산소유입량은 2.55m³/hr로 하였다.

2. 실험 및 분석방법

시관 휴믹산(Wako Pure Chemical Co Ltd.) 1g을 증류수 20ml에 녹여 20분간 초음파로 Sonication 후 정치시키면 침전물을 형성하나 여과과정 없이 전량을 20L의 증류수(Milli-Pore, 3차 증류수)와 함께 오존반응조에 투입하여 Impeller로 5분간 충분히 혼합시킨 후 실험하였다.

반응조 내의 잔류오존농도를 0.7mg/L로 유지하여 오존접촉 시간별(0~210분간)로 pH, T-N, T-P, NH⁴⁺-N, NO³⁻-N, DOC와 UV-254를 측정하였다.

DOC와 UV 254는 0.45µm cellulose ester membrane filter(ADVANTEC MFS, Inc.)와 GF/C filter(Whatman)로 여과한 후 그 여액으로 측정하였으며, 모든 실험은 수질오염 광정시험법¹³⁾과 일본상수도 시험법¹⁴⁾, Standard Meth ods¹⁵⁾에 준하여 분석하였으며, 수중의 잔류오존농도는 CHEMetrics Inc.의 ozone kit를 사용하여 측정하였다.

공시험이나 오존접촉 후 시료에 함유된 유기물이나 생성물질에 대하여는 GC/MSD를 이용하여 분석·확인하였다.

실험에 사용된 분석기기들과 분석조건을 아래

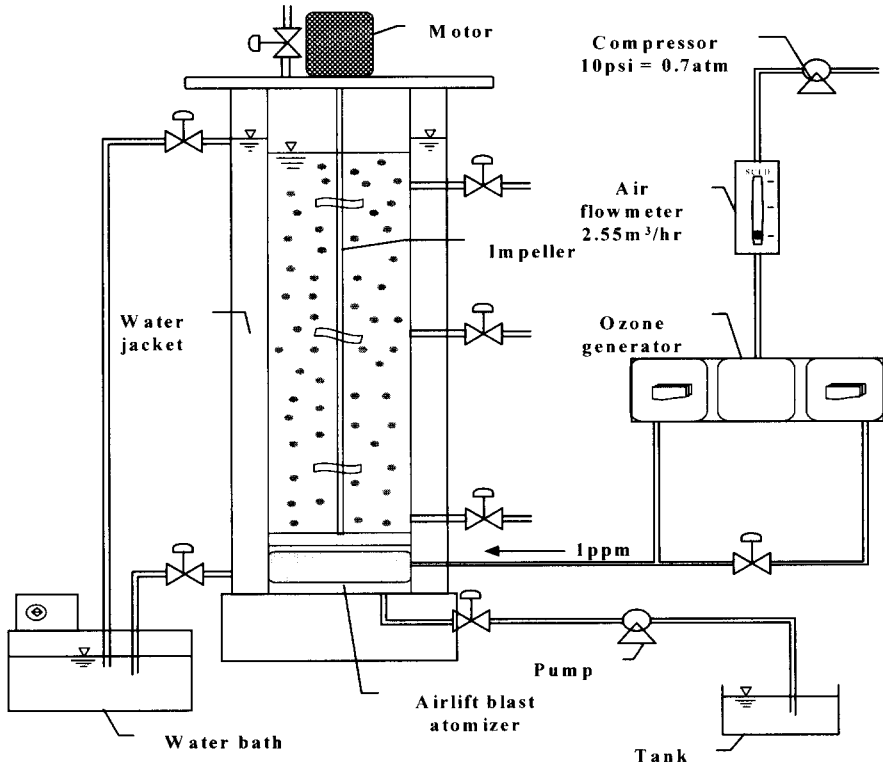


Fig. 4. Ozonation apparatus.

Table 1.에 나타내었으며, Table 2.는 본 연구에 나타낸 것이다.
 사용된 GC/MSD와 Purge & Trap의 분석조건을

Table 1. The analytical Instruments & Methods

Item	Analytical instruments	Analytical methods
pH	pH meter ORION 720A	Electrometric method
UV-254	UV VIS HP 5482A	Spectrophotometry [254nm]
TOC	TOC Sievers 800	UV/Persulfate oxidation
T-N	UV VIS HP 5482A	Spectrophotometry [220nm]
T-P	UV VIS HP 5482A	Spectrophotometry [710nm]
NH4+-N	UV VIS HP 5482A	Indophenol method Spectrophotometry [640nm]
NO3--N	Waters ILC-1	Ion Chromatography
VOCs	GC/MSD Varian saturn 2000	EI mode

Table 2. Analytical conditions of the GC/MSD and the Purge & Trap

GC/MSD	
GC	varian Star 3400CX
MSD	Varian Saturn 2000
	EI mode
Column	DB 5MS, 60m * ID 0.25mm * 0.25 μ m
Oven Temp.	Hold 10min,
	1st rate 5 $^{\circ}$ C to 150 $^{\circ}$ C
	2nd rate 4 $^{\circ}$ C to 250 $^{\circ}$ C
Purge & Trap	
	Tekmar LSC 3000 Purge and Trap Concentrator
	Purge Time 8min
	Trap : # J (VOCARB 4000)
	Desorb 4min (260 $^{\circ}$ C), Bake 5min. (260 $^{\circ}$ C)

IV. 결과 및 고찰

1. pH 변화

증류수를 넣고 Air만 산기시킨 경우와 오존만 산기시킨 경우, 그리고 휴믹산을 투입한 증류수에 오존을 접촉시킨 경우의 접촉시간 별 pH의 변화를 Fig. 5에 각각 나타내었다.

Air만 산기시킨 경우에는 접촉시간 60분까지 pH의 변화는 조금 감소하는 경향을 나타내어 aeration만으로도 pH가 저하되는 것이 확인되었으며, 이는 공기를 aeration시킬 때 CO₂가 증류수에 용해되어서 탄산이온으로 유리되어 약간의 pH 감소현상을 나타낸 것으로 보여진다.

증류수에 오존을 산기시킨 경우에는 air만 공급한 경우와 달리 오존접촉 초기부터 pH가 지속적으로 낮아지는 결과를 보였으며, 휴믹산을 섞은 증류수에 오존을 접촉시킨 경우에는 pH가 초기에 6.2에서 오존접촉 210분 후에는 3.4까지 저하되었으며, 이는 휴믹산 내의 카복실산 산도(carboxylic acidity)와 페놀 산도(phenolic acidity) 같은 산성 관능기에 포함되어 있는 H가 오존에 의해 공격을 받음으로써 H⁺이온이 떨어져 나와 pH가 산성 영역으로 이동한다고 사료된다.

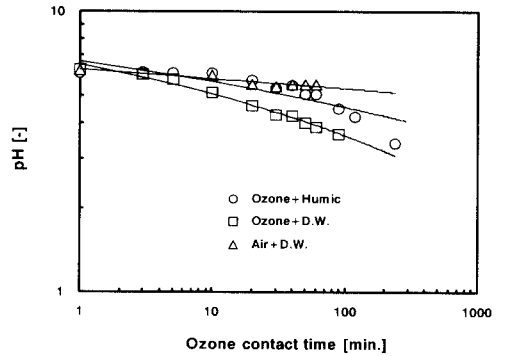


Fig. 5. Variation of pH with ozone contact time.

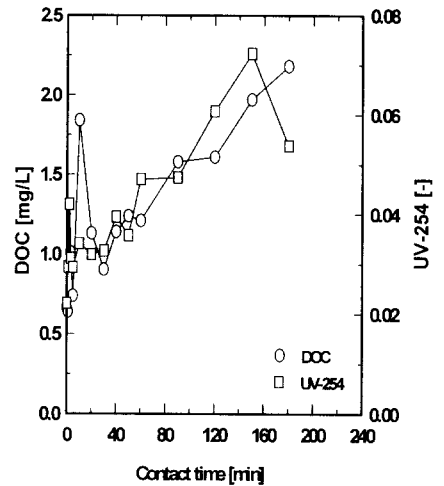


Fig. 6. Variation of DOC and UV 254 with ozone contact time.

2. 오존과 유기물의 산화

2-1. DOC와 UV 254 변화

증류수에 휴믹산 1g을 첨가하여 반응조에 넣고, 시료의 잔류오존농도를 0.7mg/l로 유지시키면서 오존을 접촉시켜 접촉시간에 따른 DOC와 UV 254의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

앞 절의 pH 변화로 생성 부산물이나 유기물 함량의 증감변화를 직·간접적으로 확인할 수 있는 DOC와 UV 254는 오존과의 접촉시간에 비례하여

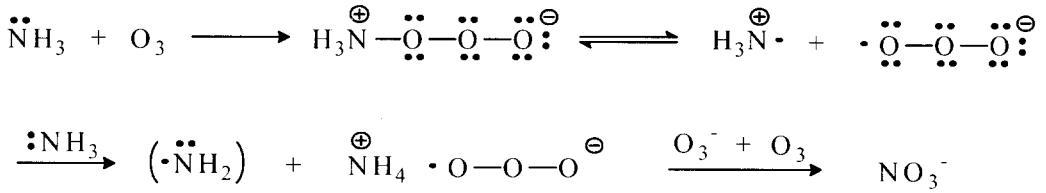


Fig. 7. Ozonation of ammonia.

지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

이는 휴믹산 분자내의 수많은 포화탄화수소나 관능기 등이 오존에 의해 쪼개어지면서 저분자화 및 단핵화되면서 다량의 부산물들을 생성시키고 있음을 알 수 있다.

UV 254가 오존접촉시간 180분 후부터 급격히 감소하는 것은 오존에 의해 생성된 불포화탄화수소들이 포화탄화수소로 단핵화(depolymerization)된 것으로 판단된다.

2. 2. NH₄⁺-N와 NO₃⁻-N 변화

휴믹산은 여러 가지 관능기를 많이 가지고 있는데, 이들 관능기 중 특히 오존과의 반응성이 뛰어난 것이 질소화합물이다. 휴믹산의 아미노기(-NH₂)는 오존과 접촉하면 산화되어 결과적으로 니트로기(-NO₂)나 질산성질소로 전환된다. Hoigne¹⁶⁾ 등은 이러한 오존산화과정을 Fig. 7.과 같이 모식화하였다.

오존접촉시간에 따른 NH₄⁺-N와 NO₃⁻-N의 농도 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 오존접촉시간이 길어질수록 농도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 접촉시간 90분 이상에서 NO₃⁻-N의 농도가 급격히 증가하고 NH₄⁺-N의 농도는 120분에서 최고 농도를 나타내다가 변화없이 일정한 경향을 나타내는 것을 볼 수 있다. 오존접촉시간이 90분 이상 경과하게 되면 NH₄⁺-N의 산화속도가 급격히 증가하여 생성되는 NH₄⁺-N가 모두 NO₃⁻-N로 산화됨으로서 더 이상의 NH₄⁺-N 농도는 변화를 보이지 않았으며, 이는 오존접촉에 의해서 유기물질이 어느 수준까지 무기화(無機化, Mineralization)하여 안정화하는데 효과가 있으며¹⁷⁾, 丹保 등¹⁸⁾은 펄프폐수, 하수방류수, 광산폐수 등을 시료수로 하여 오존처리 후의 수질변화를 검토한 결과 수중 유기성분의 무기화가 일어나며, 동시에 총 유기성분 중 난분해성

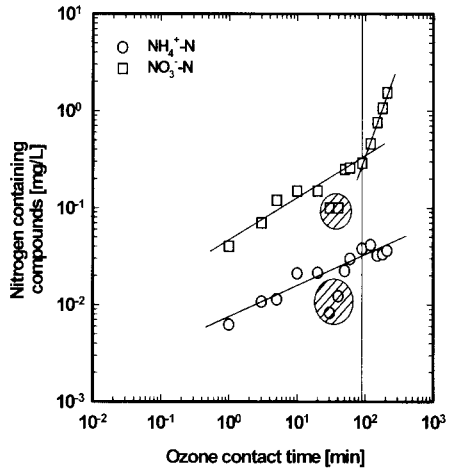


Fig. 8. Variation of NH₄⁺-N and NO₃⁻-N with ozone contact time.

유기성분의 비율이 감소하였다고 보고한 바 있다.

2-3. T-N, T-P 변화

오존접촉시간에 따른 T-N과 T-P의 농도 변화를 Fig. 9.에 나타내었다. T-N은 오존접촉시간 60분 후부터 변화하기 시작하여 90분까지는 일정농도를 유지하였으나 90분 이후부터는 증가 경향이 뚜렷하게 나타났다.

이는 NH₄⁺-N와 NO₃⁻-N가 지속적으로 증가하는 경향이 동반하여 나타나다가 오존접촉시간 90분 이후부터 NH₄⁺-N 증가량 둔화현상과 동시에 NO₃⁻-N가 급격히 증가되고 있어 이때부터 NH₄⁺-N가 NO₃⁻-N로 전환되는 산화제거반응 때문으로 사료되어진다. 따라서 상수 처리시 NH₄⁺-N의 농도가 높은 겨울철에는 오존접촉시간을 늘이는 것이 NH₄⁺-N의 제거효율을 높이는데 유리하다고 판단된다.

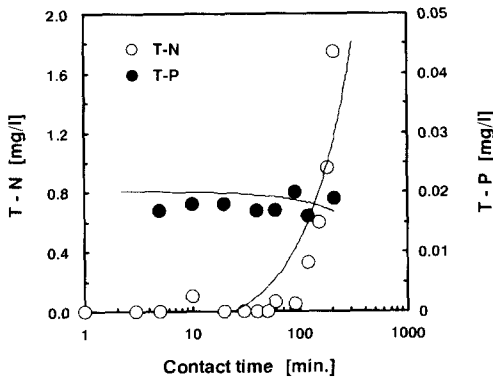


Fig. 9. Variations of T-N and T-P with ozone contact time.

T-P의 경우에는 오존접촉시간에 따라 큰 변화 없이 0.016~0.020mg/L 정도의 일정한 경향을 나타내며, PO4-P의 경우에도 오존접촉시간 210분까지 검출되지 않았다.

이는 인성분이 다미량 잔류하는 양 외에는 휴믹산에 함유되어 있지는 않은 것으로 판단된다.

3. 오존에 의해 생성된 부산물 조사

Table 3은 오존에 의해 생성 또는 제거된 유기물을 확인하기 위하여 증류수와 Humic acid를 섞은 공시험용액, 그리고 오존접촉 시간별로 시료를 sampling하여 GC/MSD와 Purge & Trap을 사용하여 분석한 결과, 확인된 부산물의 종류를 나타내고 있으며, Table 5는 오존접촉 시간별로 생성물질의 증감변화를 나타내고 있다.

Humic acid는 210분까지 오존을 접촉시키도 계속해서 DOC 및 이온성 물질의 농도가 증가하고 있으며, 그 분해 부산물 또한 종류가 다양하게 조사되었다.

조사된 자료에서는 총 30종의 유기물이 검출되었으나 증류수와 blank test에서 밝혀진 물질을 제외하면 실제 증감변화를 보이는 물질은 14종으로 확인되었다.

이중 Humic acid를 증류수에 첨가하였을 때 8종이 확인되었으며, 오존접촉 1분 후 1종, 5분 후 1종, 60분 후 3종, 180분 후 1종이 새로 생성되었다. 생성부산물 14종 중 4종은 unknown 물질로

확인되었고, 10종의 생성부산물에 대한 구조식을 Table 4에 나타내었다.

특이한 것은 접촉시간에 따라 소멸되었던 물질이 다시 생성되는 경우가 여러 차례 나타났으며, 생성물질을 구분해 보면 지방족·방향족 탄화수소류, 알코올류, 아민류 등이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 오염물질의 직접적인 유입정보를 가지지 않고서도 다양한 종류의 물질이 생성 가능함을 알 수 있다.

V. 결 론

본 연구에서는 시판 휴믹산을 증류수에 첨가하여 오존접촉 후의 수질변화 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

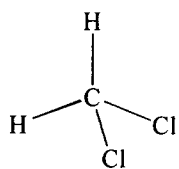
1. 반응조내에 증류수+Air, 증류수+오존, 증류수+휴믹산+오존을 공급한 세 가지 경우 반응시간에 따른 pH 변화를 살펴보면 Air만 공급한 경우에도 소폭의 pH 감소현상을 관찰할 수 있었으며, 증류수+휴믹산+오존의 경우에도 접촉시간 210분까지 지속적으로 pH가 6.2에서 3.4까지 감소하였다.
2. 유기물의 증감변화를 직·간접적으로 측정할 수 있는 DOC와 UV₂₅₄는 오존과 휴믹산의 접촉 반응시간에 따라 지속적으로 증가하였다.
3. 오존접촉 일정시간 이후부터 NH₄⁺-N의 증가량이 둔화하거나 감소현상이 나타났는데 이는 오존에 의해 NH₄⁺-N가 NO₃⁻-N로 전환되었기 때문으로 여겨진다.
4. T-N의 농도는 오존접촉 90분 이후부터 급격한 증가추이를 보였으며, T-P의 농도는 오존접촉 210분 동안 거의 변화가 없었다.
5. GC/MSD로 확인한 유기물은 총 30종이 검출되었으나 증류수와 공시험에서 밝혀진 물질을 제외하면 실제 증감변화를 보이는 물질은 14종으로 확인되었다. 그 중 4종은 unknown 물질이며, 2-methoxy-2-methylpropane 외 9종의 부산물이 확인되었다.

Table 3. Identification of compounds and mass spectra

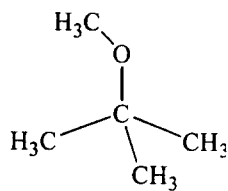
No	Compound Name	Mass Ion	Misc.
1*	Unknown	56', 68, 79, 91, 105	
2*	Cyclohexane(1, 1-dimethylethyl)	57', 68, 82	556-61-6
3*	Dichloromethane	49', 51, 83, 85	
4*	2, 6-Dimethyl-2-Octanol	43, 57, 59'	556-61-6
5*	Propane, 2-methoxy, 2-methyl	43, 57, 73'	
6	Chloroform	47, 49, 83', 85, 87, 118*	
7*	2-Butanol, 3-methoxy	43, 56, 57, 59'	
8*	2-Piperidone	99'	
9	Dichlorobromomethane		
10	Toluene		
11	Dibromochloromethane		
12	Xylene		
13	Xylene		
14	Xylene		
15	Gamma-terpinene	77, 93', 121, 136*	
16*	2, 4, 6-Trimethylbenzene	77, 105', 120	
17*	Unknown		
18*	Unknown		
19	Unknown		
20	3-Nonen-1-ol	41, 55', 68, 95, 109, 124	
21	Unknown		
22*	Unknown		
23*	3-Tetradecyne	55, 67', 81, 95, 109	60212-32-0
24*	Camphene	53, 67, 79, 93', 121, 136	79-92-5
25	Unknown		
26	Unknown		
27	Unknown		
28	Unknown		
29*	Ethanone, 1, 1-(1, 4-phenylene)bis-	91, 103, 119, 147', 162	1009-61-6
30	Cyclodecanecarbonitrile	83, 95', 109, 149, 163, 193*	69300-13-6

* : New product (Molecular Ion)

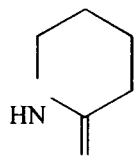
Table 4. Ozonation by-products of humic acid



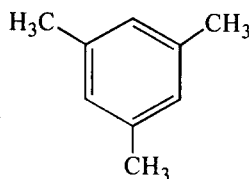
Dichloromethane



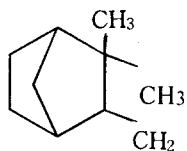
2-methoxy-2-methyl propane (MTBE)



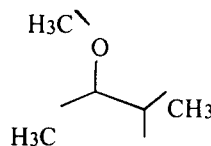
2-piperidine



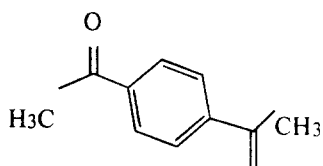
2,4,6-trimethylbenzene



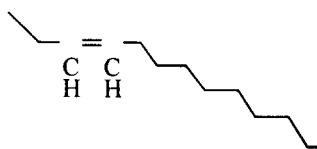
Camphene



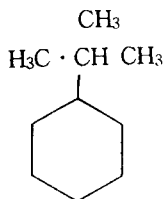
3-methoxy-2-butanol



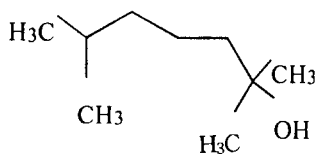
1,1-(1,4-phenylene)bis-ethanone



3-tetradecyne



1,1-dimethylethyl cyclohexane



2,6-dimethyl-2-octanol

Table 5. Variation of identified compounds with ozone contact time

C.T D.C	D.W	0	1	3	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180	210
	1	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○
2	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	×	×
3	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	○	×
5	↓	○	○	○	○	↓	↓	↓	×	⊕	○	○	○	⊕	⊕	○
6	○	○	○	○	○	○	○	○	△	↓	×	×	×	×	×	×
7	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	○	×	×	×	○	×
8	×	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
9	○	○	○	○	○	○	△	△	↓	↓	×	×	×	×	×	×
10	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×	×	×	×
11	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×
12	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
13	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
14	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
15	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	↓	×	×	×	↓
16	×	×	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
17	×	×	×	△	↓	↓	×	×	×	×	↓	↓	×	↓	↓	×
18	×	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
19	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	↓	↓	↓
20	△	△	△	○	○	○	△	△	↓	↓	○	○	△	↓	↓	↓
21	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
22	×	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	↓	×	↓	×	×	×
23	×	△	△	△	○	○	△	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
24	×	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	○	△	△	○
25	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
26	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
27	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	↓	×	×	×	×	×
28	↓	↓	↓	↓	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
29	×	↓	↓	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	△	○	○	△	△	△	△	△	↓	↓	○	△	△	△	△	○

- D.W : distilled water
- × : Disappearance
- ○ : a large quantity

- D.C : detected compounds
- ↓ : Trace
- ⊕ : Increment

- C.T : ozone contact time
- △ : a small quantity

6. 휴믹산에 의해 생성되는 물질을 구분해 보면 지방족·방향족 탄화수소류, 알코올류, 아민류 등으로 확인되어 오염물질의 유입경로를 거치지 않고도 다양한 종류의 물질이 생성·가능함을 알 수 있다.

References

1. Randtke Stephen J., "Coagulation of natural organic matter", An overview of the science and U.S. practice. pp 155~163.
2. Bouwer, E.J., and P. Crowe, "Assesment of biological process in drinking water treatment", J. AWWA. 80(9) pp. 82~93, (1988)
3. J. L. Schnoor et al. : J. AWWA, 13, 1134, (1979)
4. Becher, W.C. and C.R. O'Melia, "The effect of ozone on the coagulation of turbidity and TOC", Proc. 12th OWC, pp. 505~516, (1995)
5. 眞柄泰基 外, "藻類の生産する有機物の凝集阻害に關する基礎的研究", 日本水道協會, Vol. 55, No. 4, pp. 33~39, (1986)
6. 化學同人, "フミン酸", 日本分析化學會北海道支部編 水の分析(第4版), pp. 330~333, (1993)
7. Trussel, R.R. and Umphres, M.d., "The formation of trihalomethanes", J. AWWA. Vol 70, pp. 604, (1978)
8. 河相好孝 外, "オゾン活性炭併用處理による有機ヘロクソン化合物生成抑制に關する基礎的研究", 第35回 全國水道研究講演集, 日本水道協會, pp. 450~452, (1984).
9. B. Langlais, D. A. Reckhow, and D. R. Brink, "Ozone in water treatment application and engineering", AWWAKF Cooperative Report, Lewis Publisher, Chelsea, Mich., 190~213, (1991).
10. P.S. Bailey, "Ozonation in organic chemistry", Vol. I, II, Academic press, New York, (1978).
11. Masschelein, W.J., "Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment", John Wiley & Sons, pp. 57~62, (1982).
12. Hoigne, J., "Rate constant of reaction of ozone decomposition and reaction with organic in water I ", Watr. Res., Vol. 17, pp. 103~187, (1987)
13. 환경처, "수질오염 공정시험방법", (1991).
14. Standard Method, 19th edition, (1995).
15. 金南天, 李辰河 共譯, "일본 상수시험 방법", 동화기술, (1993)
16. Hoigne and H. Bader, "Ozone oxidation", Environ. Sci. Technol. Vol. 12, p. 79(1978)
17. 藤原啓助 外, "パ イロシトフ ラントを用いた 橋川原水中の 微量有機物 高度處理實驗 (II)", 日本水道協會, Vol. 56, No. 5, pp. 14~24, (1987).
18. 丹保憲仁 外, "水中有機成分の オゾン酸化と生物分解成", 下水道協會雜誌, Vol. 19, No. 216, pp. 43~52, (1982).