

정수처리공정에서 조류유래 유기물질의 제거

박세진[†] · 차일권* · 윤태일**

서해연안환경연구센터 · *국립환경연구원 · **인하대학교 환경공학과

(2005년 1월 25일 접수, 2005년 3월 28일 채택)

Removal of Algogenic Organic Matter in Drinking Water Treatment Process

Se-jin Park[†] · Il-kwon Cha* · Tai-il Yoon**

Research Center for Coastal Environment of Yellow Sea · *Korea Institute of Science and Technology

**Department of Environmental Engineering, Inha University

ABSTRACT : Algae causes not only the eutrophication of lake, but also the deterioration of drinking water process. Especially, algogenic organic matters(AOM) are assumed as disinfection by-products(DBPs) precursors like humic and fulvic acids. In this study, it was investigated the characteristics changes of algogenic organic matter(AOM) by prechlorination and coagulation treatment. Evaluation of enhanced coagulation and applicability of UV oxidation process were also evaluated as the drinking water treatment system for the eutrophicated water source. Prechlorination was effective process for algae removal but caused releasing of dissolved organic matter(DOC) into water due to the destruction of algae's cell. In coagulation treatment with Fe(III) coagulant, reaction pH is an important factor for the removal of AOM and trihalomethanes(TMHS). At pH 5, removal efficiency of DOC and THMs were dramatically improved by 50% and 28%, respectively, in comparison with the conventional coagulation treatment at about pH 7. Photo-Fenton (UV/H₂O₂/Fe³⁺) process among the UV oxidations is the most effective system to remove AOM, but its removal efficiency was lower than that of enhanced coagulation treatment at pH 5.

Key Words : AOM, DBPs, Enhanced Coagulation, Prechlorination, UV Oxidations

요약 : 조류는 호소의 부영양화 현상을 발생시킬 뿐 아니라 전반적인 정수처리공정에 많은 문제를 야기 시키고 있다. 그 중에서도 조류 세포와 조류유래 유기물질(Algogenic Organic Matter; AOM)은 휴믹물질처럼 염소 소독 시 유해성 물질인 소독부산물질(Disinfection By-Products; DBPs)을 형성하는 전구물질이다. 본 연구는 전 염소처리와 응집공정에 의한 조류유래 유기물질의 제거특성 변화를 확인하였으며, 또한 부영양화된 호소수 처리 공정으로 철(III)을 이용한 고도응집공정과 UV산화 공정의 적용성을 평가하였다. 전 염소처리공정은 조류제거에는 효과적이지만 수중의 DOC(Dissoluble Organic Carbon)농도와 THMs(Trihalomethanes) 생성량을 증가시켰다. 응집실험에서는 응집 반응 pH가 조류유래 유기물질과 소독부산물질 제거에 있어 중요한 인자로 작용하였으며, 중성 pH에서 보다 낮은 반응 pH 5에서 DOC, THMs 제거율이 각각 50%와 28% 향상되었다. 조류유래 유기물질과 THMs제거에 있어 UV산화 공정을 적용한 결과, UV/H₂O₂/Fe³⁺ 공정이 가장 효과적이었지만, 반응 pH를 조정한 고도응집공정보다는 효과적이지 않았다.

주제어 : 조류유래 유기물질, 소독부산물질, 전 염소처리, 고도응집공정, UV산화공정

1. 서론

국내 용수원의 상당 부분을 차지하고 있는 호소수는 지속적인 산업 활동과 오수유입을 통해 유기물 및 영양염류가 지속적으로 축적됨으로써 호소 자정능력을 상실하여 부영양화 현상이 더욱 심화되고 있다. 이로 인해 한 계절에 국한되어 발생하는 조류의 대량번식이 연중내내 지속되고 있다. 조류의 대량증식은 2-MIB(2-methylisoborneol)와 Geosmin(trans-1, 10-dimethyl-trans-9, decanol)등의 체외호소분비로 맛과 냄새를 유발시키고, 독성물질인 Microcystin 등과

같은 독소를 생성하여 공중 보건상에 위협을 초래한다. 또한, 조류제거를 위한 일반적인 정수처리에서 조류의 낮은 비중과 높은 음전하, 조류유래 유기물질은 응집침전을 방해하여 플럭의 침강성을 악화시키고, 후속공정인 여과지 폐색을 유발하는 다양한 정수장애를 발생시키는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 또한, THMs과 같은 소독부산물의 주 전구물질은 자연수에 존재하는 휴믹물질로 알려져 있으나, 최근에는 조류와 조류유래 유기물질 또한 염소의 반응을 통해 THMs 등과 같은 각종 할로젠 화합물의 전구물질로 작용하며, 건강에 유해한 각종 소독부산물을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 이에 따라 조류에 의한 응집저해를 개선하기 위해 여러 방법들이 연구되고 있는데 전산화공정의 적용 이외에 응집공정에서의 교반조건의 변화와 새로운 응집제의 개발 등을 통하여 조류제거효율을 높이려는 연구가 진행 중이다.

[†] Corresponding author

E-mail: sejinpark157@hotmail.com

Tel: 032-874-7315

Fax: 032-874-7315

국내정수장의 경우, 일반적으로 조류가 대량번식 시 각 정수장에서는 전산화 처리를 강화하고 있으며, 특히 염소와 오존의 과다사용과 함께 응집제 투입량도 증가시키고 있는 실정이다. 특히, 조류제거를 위한 과도한 산화제 투입은 조류 세포벽 파괴로 조류내부의 유기물질인 Intercellular Organic Matter (IOM)과 조류의 독성성분이 함께 수중으로 용출되어 수돗물의 수질에 해를 미치며, 정수처리공정을 더욱 더 고도화시켜 정수비용을 증가하는 요인이 되고 있다.^{4,5)} 그러므로 기존 정수처리공정에서 조류와 조류유래 유기물질을 효과적으로 제거하기 위한 연구가 절실히 요청된다. 소독/소독부산물을 제어하기 위한 고도응집개념이 보편화되면서 국내에서도 응집공정을 이용한 용존성 유기물의 제어 뿐만 아니라 조류제어에 대한 연구가 최근 시작되고 있다. 이러한 고도응집공정의 적용 시 alum계 무기응집제에 비해 철염계의 무기응집제가 보다 높은 제거효율을 보이는 것으로 보고하고 있으며,^{6,7)} 또한 alum계 무기응집제가 알츠하이머의 病原으로 알려지면서 대체 응집제로 철의 사용을 권고하고 있다.⁸⁾ 그러나 현재 국내의 응집공정, 특히 정수공정에서의 철염계 무기응집제의 사용은 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 철(III) 응집제를 이용한 고도응집공정을 통한 조류유래 유기물질과 소독부산물질 제거효과와 전염소공정이 소독부산물 형성과 여과공정에 미치는 영향을 평가해 보았다. 또한 고도산화 중 UV산화공정이 조류 제거 및 THMs 형성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 대상원수

본 실험에서는 부영양화 된 호소수의 수질을 모사하기 위해 연구소 내에 위치한 유효저수량 2,300 m³, 평균수심 0.7 m, 최대수심 1.1 m, 체류시간 28 day 정도인 인공호소수를 모델원수로 사용하였다. 시료 채취는 조류의 bloom현상이 심각하게 발생하는 이른 봄에서 여름(3월~7월)동안 채취한 호소수를 사용하였으며, 원수의 특성을 Table 1에 요약하였다.

Table 1. Characteristics of raw water

Parameter	Unit	Raw water(Average)
Chlorophyll-a	mg/m ³	98
Temperature	℃	20.5
pH		8.43
Turbidity	NTU	23
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	102.5
UV ₂₅₄	l/cm	0.045
DOC	mg/L	6.15
T-N	mg/L	7.91
T-P	mg/L	0.21

2.2. 재료 및 장치

인공호소수 내의 조류성상과 조류유래 유기물질의 특성을 확인하기 위한 조류 배양실험에 이용한 배양조는 지름 25 cm, 높이 30 cm, 5 L 용량의 삼각플라스틱 반응조를 이용하였으며, 배양조는 온도조절과 오염을 방지하기 위해 인큐베이터 내부에 설치하였다. 광원은 인큐베이터 내부 상부에 2개의 형광등을 설치하여, 반응조 중심부에서의 조도가 2500 Lux가 되도록 조절하였다. 조내의 온도는 25±1℃로 유지하였고, 광주기는 16 : 8 (light : dark)로 설정하였으며, 조내부에 조류의 침전을 방지하기 위해 40 rpm의 속도로 교반기를 사용하여 교반시켰다. 반응조로 이물질의 유입을 방지하기 위해 bio-steristopper를 사용하였다. 인공배양에 사용된 조류는 인공호소에 존재하는 자연조류이며, 호소 내 조류성장에 필요한 영양염류가 충분히 존재하기에 호소 원수와 동물성 플랑크톤과 조류를 제거한 여과수를 1 : 4 비율로 35 day동안 인공 배양하였다.

전 염소처리는 취수장에서 정수장의 급속 혼화지까지의 도달시간을 기준으로 접촉시간을 결정하였으며, 통상 40 min에서 60 min 정도가 소요됨에 따라 본 실험에서는 60 min으로 정하였다. 사용된 염소는 차아염소산나트륨 NaOCl (Aldrich, 10~12%, 42405-4) 원액을 4 mg/mL로 희석하여, 투입량을 2, 4, 6, 8, 10 mg/L의 나누어 각각 투입 후 60 min간 반응 시켰다.

응집·침전 실험에서는 사각 2 L jar(Gator's Jar)를 사용하였으며, 응집실험에 사용된 응집제는 철염계 응집제인 FeCl₃·6H₂O(Aldrich, 97%, 10025-77-1)을 사용하였다. 응집제는 사용 전 0.25 M의 stock solution으로 조제 후 4℃ 이하의 暗所에 보관되었으며, 철 이온의 수화를 억제하기 위해 1% HCl(Aldrich, 37%, 25814-8)을 투입하고 4주 이상 경과된 stock solution의 경우 폐기하였다. 실제 실험에서 응집제 투입량은 5, 25, 50, 75, 100 mg/L를 투입하였다. 급속 및 완속 혼합의 교반조건을 각각 180 rpm과 40 rpm로 교반시간을 3 min과 30 min으로 하였다. 완속교반 후 침전시간은 30 min이었고 침전 후 상등액과 상등액을 0.45 μm membrane을 이용하여 여과한 여액에 대하여 필요한 분석을 실시하였다.

여과실험은 회분식 dead-end filtration으로 수행하였으며, 전 염소처리와 응집의 각각 조건에서 얻은 상등수를 이용하여, 0.5 atm의 압력을 유지하며 투과수의 부피를 시간에 따라 측정하였다.

본 연구에 사용된 UV 산화장치는 25 W low pressure Hg lamp (mercury pressure 0.667~13.3 N/m²)로서, 0.425 ampere에서의 출력은 1 m 거리에서 253.7 nm가 대략 90%, 그 외 184.9 nm가 10% 정도 발생되며, 반응기는 직경 9 cm, 높이 49 cm이고, UV lamp는 직경 2.2 cm의 석영관으로 보호되어 있다. 반응기의 총 부피는 3.1 L이며 석영관 부피는 0.7 L로 반응기 유효 용적은 2.4 L로 구성되어 있다. 반응기 내 대상 원수의 혼합을 위하여 3 L/min 용량의 순환 펌프를 연결하여 입자의 침전과 약품의 국부 분산을 최소화하였다.

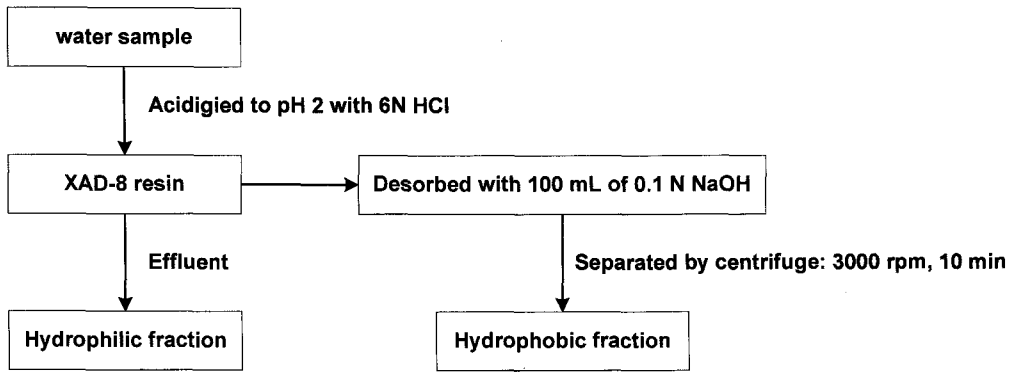


Fig. 1. Analytical procedure for organic matter fractionation.

2.3. 분석방법

유기물의 성상별 분류를 위해 본 실험에서는 Amberlite XAD-8(Supelco, Superlite XAD-8) 수지를 이용한 유기물의 극성분포를 확인하였다. 실험 전 XAD 수지는 0.1 N NaOH 로 5일, methanol 1일, diethylether 1일, acetonitrile 1일, methanol로 1일간 soxhlet 추출에 의해 전처리를 실시하였다.⁹⁾ 수지를 통한 흡착은 칼럼에 의해 수행되었는데, 칼럼의 크기는 내경 2 cm, 높이 30 cm로 제작된 유리 컬럼에 수지를 20 cm 충전 후 유량 5 mL/min으로 시수를 통과시켰다. Fig. 1에 XAD-8 수지를 통한 유기물의 분류과정을 도식화하였다.

조류로부터 유래하는 체외유기물 EOM(Extracellular Organic Matter)측정¹⁰⁾은 polysaccharide와 protein을 측정하였으며, polysaccharide는 standard solution으로 glucose를 사용하여 Dubois Method를 적용하였고, protein은 standard solution으로 BSA(Bovine Serum Albumin)를 사용하여 Hartee-Lowry Method를 적용하였다. 측정은 UV spectrometer를 이용하였으며 Polysaccharide는 490 nm, protein은 650 nm 에서 각각 측정하였다.

THMFP(Trihalomethane formation potential)의 측정방법은 Standard Method¹¹⁾를 따랐으며, 시료는 phosphate buffer 를 이용하여 pH 7.0±0.2로 조정하고 유리 염소(free chlorine)가 3~5 mg/L로 존재하도록 NaOCl(Aldrich, 10~12%, 42405-4)을 주입한 후 7일간 25±2°C의 incubator에 저장하였다. 시료 중 잔류하는 염소는 sodium thiosulfate 용액을 이용하여 제거되었다. THMs의 추출은 liquid-liquid extraction method에 의하여 42 mL의 시료에 대하여 3 mL의 pentane(Aldrich, THM grade)을 이용하였으며, 검량선은 BF, BDCM, CDBM, CF 각각에 대하여 작성하고 각 농도의 합을 총 THMs 농도로 이용하였다. Internal standard로써 1,1,2-trichloroethane을 주입하여 매 실험에 대한 결과 값의 보정을 실시하였다. 2 µg의 추출액은 Gas-chromatography electron capture detector (GC-ECD 5890, Hewlett Packard)에 주입하여 측정하였으며, 측정에 사용된 컬럼은 DB-5(0.32 mm ID×30 m fused silica capillary)이며 N₂를 carrier gas로 이용하였다. 측정 간 컬럼의 온도는 초기 3분간 35°C, 100°C까지 15°C/min, 160°C까지 20°C/min, 200°C까지 10°C/min로 승온하

고 1분간 200°C로 유지하였다. Detector의 온도는 250°C로 유지되었으며 유량은 100 mL/min였다.

전 염소, 응집처리 및 UV산화 등 반응 처리수는 pH, turbidity, chlortophyll-a, DOC, UV₂₅₄, alkalinity 등이 측정되었으며, 미국 Standard Methods와 수질공정 시험방법¹²⁾에 준하여 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조류유래 유기물질의 특성

조류에서 유래되는 유기물질 및 소독부산물인 THMs의 변화를 조류 성장에 따라 확인하기 위해 부영양화된 호수에서 채취한 자연조류를 35일간 인공배양 하였다. Chung 등^{2,13)}은 조류의 성장에 따른 생질량의 농도변화를 Chlorophyll-a 농도로 나타낼 수 있다고 하였다. Fig. 2는 조류의 성장추세를 배양기간에 따른 조류농도를 Chlorophyll-a 및 DOC, UV₂₅₄로 나타낸 것이다.

배양초기 Chlorophyll-a농도 14.63 mg/m³은 배양 7일까지는 지체 현상을 보이다가, 그 이후 급격히 증가하여 배양 21일에는 234.9 mg/m³로 나타났다. 그러나 배양 21일 이후에는 서서히 감소하여 배양 35일 201 mg/m³으로 감소하는 현상이 나타났다. 이로써 조류의 성장이 지체기, 지수정상기, 정체기, 감쇠기로 구분되는 미생물의 성장곡선과 유사한 경향을 보임을 확인하였다.¹⁴⁾ 배양기간 중 조류의 우점

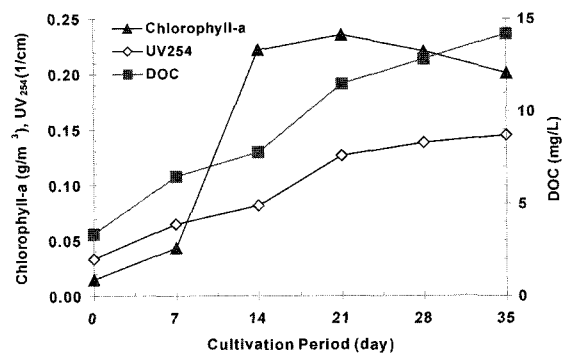


Fig. 2. Variations of chlorophyll-a, UV₂₅₄, and DOC during the algae cultivation.

종은 녹조류인 *Scenedesmus quadricauda*였으며, 이는 본 실험에 사용된 인공호소 원수에 존재하는 조류의 우점종과 같았다. 용존성 유기물질의 간접적인 지표인 UV₂₅₄와 DOC의 경우, 배양기간에 따른 Chlorophyll-a 생성량 추세와는 다르게 배양 초기보다 조류의 지수성장기부터 유기물질의 생성량이 크게 증가하는 것으로 나타났다. 이는 조류로부터 유래하는 용존성 유기물질의 농도가 조류의 성장단계에 따라 변화하고 있음을 시사하며, Chlorophyll-a를 기준으로 하는 조류 생질량 당 유기물 농도(DOC)는 지체기와 지수성장기 각각 0.23, 0.15 mg/g으로 높은 비율을 나타내다가 정체기와 감쇠기에는 0.05 mg/g과 0.07 mg/g의 비율을 나타내었다. 본 연구의 대상원수인 인공호소 원수의 경우, 조류 생질량 당 유기물 농도는 0.06 mg/g으로 정체기와 감쇠기에 가까운 것으로 판단된다.

용존성 유기물질이 조류에서 생성되는 유기물질임을 확인하기 위해 조류배양기간에 따른 EOM의 주 성분인 polysaccharide와 protein 생성량과 소독부산물인 THMs 생성량의 변화를 측정하였다. Fig. 3에서와 같이 polysaccharide와 protein 생성량은 배양기간에 따른 유기물 생성량과 비슷한 경향으로 증가하고 있으며, polysaccharide의 경우 전체 EOM에 60% 이상을 차지하는 것으로 나타나, 수중에 존재하는 용존성 유기물질의 일부 또는 상당부분이 조류에 의해 생성되는 다양한 대사생성물로서 세포 밖으로 분비된 것으로 판단된다.

또한 T-THMs 생성량은 조류의 성장추세, 즉 Chlorophyll-a 농도 추이와 유사한 결과를 보이는 반면, S-THMs는 DOC와 UV₂₅₄ 농도 변화와 같은 경향을 나타내었다. S-THMs의 경우 지체기와 지수성장기에는 총 THMs 생성량의 40~60%의 생성량을 보이다가 정체기와 감쇠기의 경우 70% 이상의 높은 생성량을 나타내었다. 이는 정체기와 감쇠기 조류 유래 대사생성물의 증가로 인한 용존성 유기물질의 증가량과 일치되는 결과를 보이고 있다. 따라서 조류에 의한 THMs의 발생 억제를 위해서 조류유래 용존성 유기물질의 제거가 중요함을 확인할 수 있었다. 또한 용존성 유기물(DOC)의 특성분석을 통해, 친수성 성분 45.4%, 소수성 성분 54.6%로

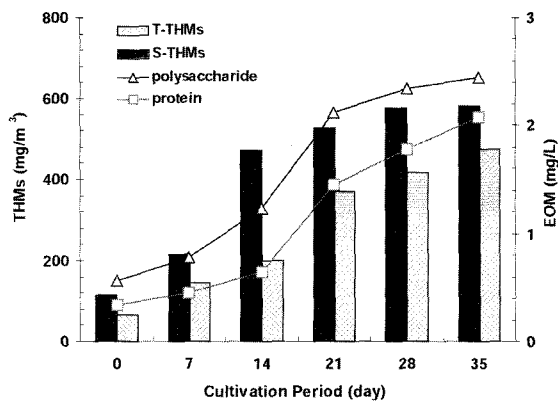


Fig. 3. Variations of THMFP and EOM during the algae cultivation.

친수성과 소수성 성분이 비슷한 경향으로 나타났으며, 친수성 성분의 대부분이 polysaccharide에 해당하는 것으로 나타났다. 이는 조류에서 발생하는 EOM의 주성분이 polysaccharide라는 결과와 일치하며, 호소수 유기물 성상별 분류에서 친수성 성분의 비율이 소수성 성분과 비슷한 비율로 나타난다는 보고와도 일치하고 있다.¹⁵⁾

3.2. 철 응집에 의한 조류 및 용존유기물질의 제거

응집공정에서 철 주입량에 따른 조류 및 유기물제거에 미치는 영향을 확인하기 위해 응집·침전 후 상등수의 Chlorophyll-a와 탁도, 0.45 μm membrane filter로 여과한 처리수의 UV₂₅₄와 DOC를 측정하였으며, 소독부산물인 THMs 생성량을 측정하였다.

응집제 주입량에 따른 Chlorophyll-a와 탁도 제거효율(Fig. 4)은 5 mg/L, 저농도의 철 주입량에서 Chlorophyll-a와 탁도 제거율은 각각 82.2%, 86.0%로 높은 제거효율을 얻었으며, 5 mg/L 이상의 철 응집제 주입량에서는 제거율에 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 일반적인 정수공정, 즉 중성 pH에서 적정 응집제량으로도 Chlorophyll-a와 탁도를 충분히 제거할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 UV₂₅₄와 DOC의 경우, 철 응집제 5 mg/L을 주입했을 때 Chlorophyll-a와 탁도의 높은 제거율과는 다르게 유기물 제거율은 각각 4.5%와 3.2%로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 이것은 낮은 농도의 철 응집제 주입량에서는 조류유래 유기물질인 AOM이 Fe(III)과의 용해성 킬레이트를 형성하여 AOM의 높은 음전하도에 의해 불용성 침전물을 생성하지 못하고 응집을 저해하기 때문으로 판단되며, 철 응집제 주입량 50 mg/L에서 30% 이상의 유기물 제거가 가능한 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 원수의 경우 Chlorophyll-a 100 mg/m³ 이상으로 높은 조류밀도를 가지는 부영양호소로 THMs 생성량은 179.3 μg/L로 매우 높은 농도를 나타냈다. THMs 생성량은 응집제 주입량이 증가할수록 감소하고 있지만, 철 응집제 100 mg/L 주입 시 생성되는 THMs 농도 104.7 μg/L는 소독부산물 규제치 농도인 80 μg/L를 만족시키지 못하고 있다. 따라서 고농도의 조류분포 시 일반적인 정수공정으로 유기물과 소독부산물인 THMs 제거에는 미흡한 것으로 판단된다.

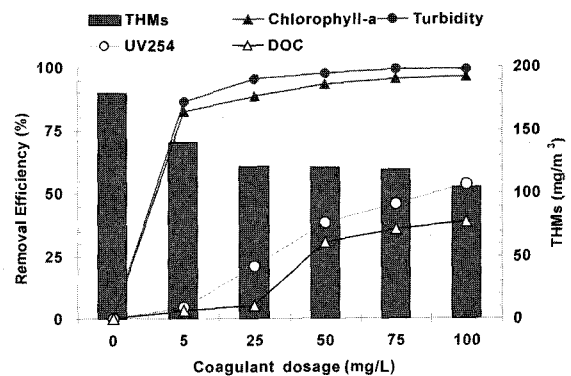


Fig. 4. Effects of coagulant dosage on algae and AOM removal.

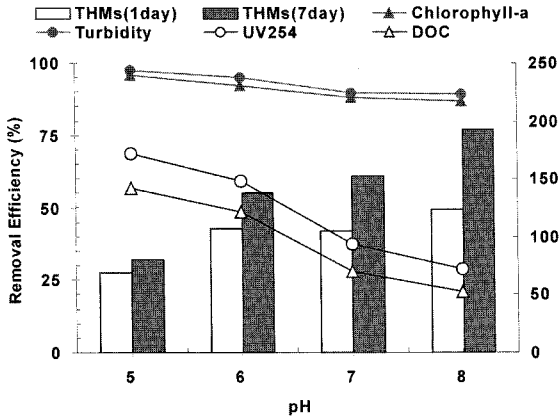


Fig. 5. Effects of coagulation pH on algae and AOM removal.

pH의 변화는 수중의 철의 수화속도와 유기물의 음전하도를 변화시켜 응집공정에 큰 영향으로 작용한다.¹⁶⁾ 또한 유기물과 THMs제거에 있어 철 주입량 실험으로 반응 pH가 큰 영향으로 작용하므로 응집반응에 미치는 pH의 영향을 확인하기 위해 반응 pH를 5~8 범위로 일정하게 조절하면서, 응집·침전한 상등수의 Chlorophyll-a와 탁도를 측정하였으며, 또한 유기물질의 간접적인 지표인 UV₂₅₄와 DOC 및 소독부산물인 THMs생성량을 측정하였다(Fig. 5).

철 주입량 실험에서 저농도의 응집제 주입시 조류유래 유기물질인 AOM이 Fe(III)과의 용해성 킬레이트를 형성하여 응집을 방해하기에 반응 pH의 영향 실험에서 철 응집제의 농도 25 mg/L로 고정하였다. 반응 pH 감소에 따라 Chlorophyll-a와 탁도 제거율은 큰 변화를 보이지 않는 것으로 나타났으나, 반응 pH에 따른 UV₂₅₄와 DOC제거율은 반응 pH가 감소할수록 UV₂₅₄와 DOC제거율이 크게 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 이때, 최적 반응 pH는 5이며 UV₂₅₄와 DOC제거율이 각각 68.7, 57%로 가장 높은 제거율을 보여주었다. 이는 박 등¹⁷⁾의 용존 유기물질제거를 위한 철 응집공정에서의 최적 반응 pH와 일치된 결과를 보여준다. 반응 pH의 영향에서 pH 5~6까지는 UV₂₅₄와 DOC 제거율이 비슷하지만, pH 6 이상에서는 급격한 제거율 감소를 볼 수 있는데, 이는 강한 음전하를 띠고 있는 조류의 전하가 pH 5~6사이에서 protonation에 의한 중화와 함께, 수중에 존재하는 용존성 철이온에 의해 전하가 효과적으로 중화됨으로서 응집 효과가 증가되기 때문이다. 또한, pH 6.5 이상에서는 용존성 철의 농도가 가장 낮으며, 철의 주이온종인 Fe(OH)₃에 의한 흡착반응이 매우 제한적으로 일어나기 때문으로 판단된다.¹⁸⁾ 반응 pH의 증가에 따라 1, 7days의 THMs 생성량은 UV₂₅₄와 DOC제거율과 비슷한 경향으로 증가하며, THMs 생성량은 염소와의 반응기간이 증가할수록 다소 증가하는 경향을 보였다.²⁾ 반응 pH 5에서 1, 7days THMs의 생성량은 69와 79.8 µg/L로 가장 낮게 생성되었으며, 이것은 소독부산물질의 전구물질인 AOM, 즉 용존성 유기물이 반응 pH를 조정된 응집실험에서 상당히 제거되었기 때문으로 판단된다.

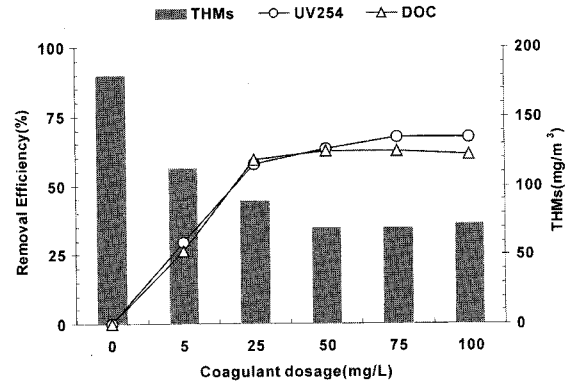


Fig. 6. Effects of coagulant dosage at pH 5 on THMs, UV₂₅₄, and DOC.

Fig. 6은 유기물질과 소독부산물질 제거에 있어 응집 최적 pH 5에서, 응집제 주입량에 따른 UV₂₅₄와 DOC제거율과 THMs생성량을 확인하였다.

UV₂₅₄와 DOC의 경우, 5 mg/L의 낮은 농도의 응집제 주입량에서도 각각 29.3, 26.4% 제거율로 전형적인 응집공정보다 25% 높은 제거율을 나타내며, 철 주입량 25 mg/L에서는 UV₂₅₄와 DOC 제거율이 약 60%로 높은 제거율을 보이고 있으므로 유기물 제거에 있어 반응 pH의 영향이 크게 작용하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 조류가 번성한 부영양화 호수수를 전형적인 정수공정으로 처리 시 용존 유기물질과 소독부산물인 THMs를 제거하기 위해서는 적정 반응 pH와 응집제량을 조정함으로써 보다 경제적인 유기물과 THMs제거가 가능할 것으로 판단된다.

3.3. 전염소처리 및 UV산화가 조류유래 유기물제거에 미치는 영향

전 염소처리는 조류의 불활성화 및 후속하는 응집공정에서 응집효율을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 조류제거에 있어 염소 주입량의 영향을 알아보기 위해 원수의 pH를 조정하지 않고 염소 2~10 mg/L로 주입하여 1 hr 반응시킨 후 Chlorophyll-a를 측정하였으며, 이때의 수중 DOC농도와 염소주입에 따른 UV₂₅₄와 THMs 변화를 나타내었다. Table 2에서 원수의 Chlorophyll-a농도 98 mg/m³이 염소 주입량 4 mg/L에서는 21.78 mg/m³로 급격한 감소 현상을 보이며 6 mg/L에서는 10.67 mg/m³로 약 90%가 제거되었다. 이것은 전염소처리가 부영양화된 호수수의 문제점인 조류제거에 있어 상당히 효과적임을 알 수 있다. 하지만, DOC의 경우 염소 주입량이 증가할수록 Chlorophyll-a농도가 감소하는 현상과는 달리 초기 6.41 mg/L의 DOC농도가 염소 주입량 8 mg/L일 때는 7.92 mg/L로 수중의 DOC농도가 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 조류제거를 위한 과량의 산화제를 주입 시, 조류 세포가 파괴되면서 조류내부 유기물질(IOM)이 용출되어 수중의 DOC 농도가 증가함을 확인할 수 있다.⁴⁾

유기물 중 방향족 화합물(aromatic compound)의 지표인 UV₂₅₄는 염소 주입량이 증가할수록 감소하고 있지만, 소독

Table 2. Effects of chlorine dosage on algae and AOM removal

Chlorine dose(mg/L)	0	2	4	6	8	10
UV ₂₅₄ (1/cm)	0.04596	0.04124	0.04060	0.03992	0.03933	0.03990
DOC (mg/L)	6.41	6.92	7.02	7.24	7.92	7.84
Chlorophyll-a (mg/m ³)	98	66	21	10	8	8
T-THMs (mg/m ³)	179.3	175	181	187	189	194
S-THMs (mg/m ³)	123.5	132.2	138.6	143.6	157.4	160.5

Table 3. Conditions of prechlorination and coagulation treatments

	Raw	A	B	C	D	E
Chlorine dosage(mg/L)	-	6	6	-	6	-
Coagulant dosage(mg/L)	-	-	25	25	25	25
pH	8.14	8.25	5.02	5.05	7.14	7.12

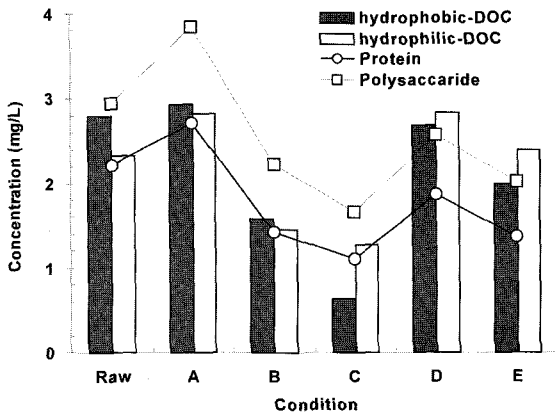


Fig. 7. Effect of various prechlorination and coagulation treatment on characteristics of DOC and EOM.

부산물인 THMs는 원수 179.2 µg/L이 염소 2 mg/L를 주입한 경우를 제외하고 염소 주입량에 따라 증가하였다. 자연수 중 소독부산물질의 주 전구물질인 방향족 화합물의 감소에도 불구하고, 염소 주입량에 따른 소독부산물질의 증가는 과도한 산화제 주입에 따른 조류 세포의 파괴로 인해 수중의 용존성 유기물질을 증가시키는 한편, 비록 낮은 THMs 생성잠재성을 가지는 지방족 화합물(aliphatic compound)이라 할지라도 그 농도를 급속히 증가시킴으로서 결국 총 THMs의 생성량을 증가시키게 되는 것으로 판단된다.

전 염소처리 및 응집공정에서의 유기물 특성별 특성을 파악하기 위해, 전 염소처리 및 응집·침전한 처리수의 상등수를 0.45 µm membrane filter로 여과하여, XAD-8 수지를 이용한 유기물 특성별 분류를 실시하였다. Table 3은 각 실험의 조건을, Fig. 7은 전 염소처리와 응집에 따른 유기물의 특성변화를 나타낸 것이다.

먼저 전 염소처리의 경우(A) 원수에 비해 DOC농도가 증가함을 나타내고 있는데 이는 전술한 바와 같이 조류 세포 내의 유기물질이 용출되었기 때문으로 판단된다. 특히, 전 염소처리에 의해 용출된 유기물의 특성에서 소수성 성분은

54.6%에서 54.2%로 감소하였지만 친수성 성분은 45.2%에서 45.8%로 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 전 염소처리와 응집의 각 조건에서의 유기물 제거에 있어서는, 응집만으로 처리한 경우(C, E)가 염소처리한 후 응집(B, D)보다 더 제거효율이 높았다. 특히, 반응 pH 5 응집조건(C)에서 잔류하는 유기물성분 중 소수성 성분비율은 33%인 반면에 친수성 성분은 67%로 친수성 성분이 응집에 의해 잘 제거가 되지 않는 성분임을 확인할 수 있었다. 따라서 조류제거를 위한 전 염소처리에 따른 DOC의 증가, 특히 응집이 상대적으로 어려운 친수성 성분의 DOC가 증가하여, 최적 응집제 주입량의 증가요인이 되거나 응집공정 후 DOC농도를 증가시키는 요인이 된다. 전 염소처리와 응집의 각 조건에서 조류유래 유기물질 AOM의 주성분이 polysaccharide와 protein의 농도는 전 염소처리 조건(A)에서 polysaccharide와 protein 농도가 가장 높았고, 반응 pH를 5로 조정된 응집조건(C)에서 가장 낮은 농도를 보이고 있다.

전 염소처리가 여과공정에 미치는 영향을 확인하기 위해, 각 실험조건에서의 상징액을 이용하여 회분식 dead-end filtration으로 여과실험을 수행하였다. 0.5 atm의 압력을 유지하며 투과수의 부피를 2시간에 따라 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

먼저 응집 반응 pH의 영향에서는, 반응 pH를 조정하지 않은 조건(E)의 여과속도는 0.215 mL/sec인 반면에, 반응 pH 5로 조정된 응집조건(C)의 여과속도는 0.286 mL/sec로 여과속도가 향상되었다. 여과속도에 있어 전 염소처리의 영향을 살펴본 결과, 전 염소처리 후 응집조건(B)의 여과속도는 0.227 mL/sec로 나타낸 반면 반응 pH 5 응집조건(C)의 여과속도는 0.286 mL/sec로 응집조건에서 여과 속도가 더 향상되었다. 두 조건의 실험에서 잔류하는 탁도가 각각 0.44, 0.43 NTU로 입자성 물질이 상당부분 제거되었기 때문에 여과속도를 감소시키는 물질은 잔류하는 용존성 유기물질임으로 판단된다. Wonho 등¹⁹⁾은 AOM의 불완전한 산화반응에 의해 생성된 중간 산화생성물들은 그들의 분자량에 근거하여 볼 때, nanofiltration 또는 reverse osmosis membrane의 surface fouling과 ultrafiltration과 microfiltration 등의 여과공정

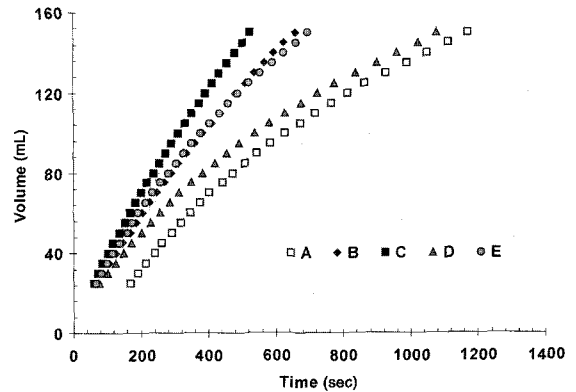


Fig. 8. Filtration velocity comparison under different treatment conditions.

의 internal pore fouling을 초래할 수 있음을 지적한 바 있으며, 본 실험에서 전 염소처리공정은 조류 세포를 파괴시켜 조류 내 유기물질이 수중으로 용출되고, 불완전한 산화 생성물을 잔류시켜 막의 internal pore fouling을 초래함으로써 여과속도에 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단된다.

조류유래 유기물과 소독부산물질제거에 있어 UV산화의 적용이 가능한지를 검토하기 위해 UV 및 UV/H₂O₂ 산화와 UV/H₂O₂/Fe³⁺ 산화와 응집공정을 결합시킨 photo-Fenton 실험을 실시하였다(Fig. 9). 주입된 철 주입량과 반응 pH는 응집반응에서와 같은 25 mg/L 및 pH 5에서, H₂O₂ 주입량은 예비실험을 통해 THMs생성에 영향을 미치지 않으면서 효과적인 UV산화가 이루어지는 농도 0.1 mM로 고정하여 산화반응 실험을 수행하였다.

UV단독과 UV/H₂O₂를 결합한 공정에서는 오히려 DOC와 THMs생성량이 증가하였다. 또한 UV산화 공정실험에서 UV/H₂O₂/Fe³⁺를 결합시킨 공정이 유기물과 THMs제거에 가장 효과적이었지만 반응 pH를 조정한 응집공정보다는 효과적이지 않았다. 이와 같은 현상은 자외선과 과산화수소의 반응에 의한 산화반응의 경우, 효과적인 조류 세포의 파괴와 방향족 화합물의 산화는 가능하나 THMs의 또 다른 전구물질인 지방족 유기물질의 지속적인 분해가 이루어지지 않기 때문으로 판단된다. UV/H₂O₂/Fe³⁺를 결합시킨

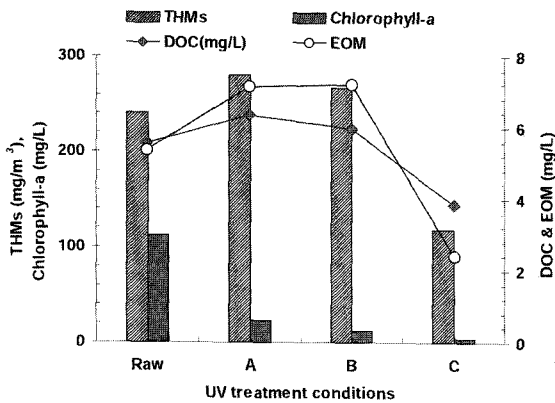


Fig. 9. Effects of various UV oxidation condition on algae and AOM removal.

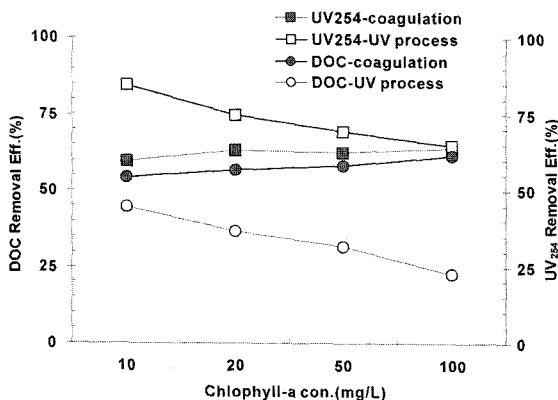


Fig. 10. Effects of chlorophyll-a concentration on UV/H₂O₂/Fe³⁺ and coagulation process.

공정의 경우 보다 강력한 산화 반응과 응집반응의 참여에 의해 보다 낮은 DOC와 THMs생성량을 보였으나, 산화반응에 의해 생성된 중간 생성물의 경우 친수성성분의 유기물 비율이 높고, 저분자량 유기화합물로 변화됨으로서, 응집반응에 제거율이 감소된 것으로 판단된다.²⁰⁾

Fig. 10은 Chlorophyll-a농도에 따른 응집과 UV/H₂O₂/Fe³⁺ 결합한 공정에서 UV₂₅₄와 DOC 제거율을 나타낸 것이다. UV/H₂O₂/Fe³⁺ 결합한 공정의 경우, Chlorophyll-a농도가 증가할수록 UV₂₅₄와 DOC제거율이 감소하였다. 이와 같은 현상은 고농도의 조류를 전 염소처리과정에서 발생하는 현상과 유사하게 조류 세포의 파괴로 인해 수중의 유기물이 증가하였기 때문이다. 하지만, 응집의 경우 Chlorophyll-a 농도와 상관없이 UV₂₅₄와 DOC제거율이 일정한 현상이 보였다. 이로서 산화반응에 의해 생성된 친수성의 저분자량 유기물화합물의 증가에 의해 응집반응에 의한 제거율이 크게 감소될 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

조류배양 실험을 통해, 부영양화 된 호소수의 조류번성이 조류유래 유기물질에 의해 THMs생성량과 수중의 용존성 유기물질 농도변화에 크게 기여할 수 있으며, 이는 조류의 성장단계에 따라 각기 다른 영향을 보였다. 조류가 대량번식한 호소수의 처리에 있어 Chlorophyll-a와 탁도 제거율은 DOC 및 THMs의 제거율과 직접적인 상관관계를 보이지 않았으며, 이는 조류유래 유기물질의 제거가 DOC와 THMs의 제거에 가장 중요한 인자임을 확인할 수 있었다. 응집반응의 경우, 반응 pH를 약산성(pH 5)으로 조정된 경우, 낮은 농도의 철 주입량에서도 DOC와 THMs제거율을 크게 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 전 염소처리공정과 UV산화 공정의 경우, 산화반응에 의한 조류 세포의 파괴를 유도하고, 이들의 불완전한 산화는 친수성 저분자량의 지방족 유기화합물 농도를 급격히 증가시키며, 이들 화합물의 존재는 응집반응을 저해함으로써 수중의 DOC농도와 THMs생성을 가중시킬 수 있음을 확인하였다.

사 사

본 논문은 서해연안환경연구센터로부터 연구비 지원을 받아 수행되었으며, 서해연안환경연구센터에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- Bernhardt, H., Hoyer, O., Lusse, B., and Schell, H., "Investigation of algae born organic substances and their effect on water treatment," *proceedings of the Japanese-German Workshop on waste Water and Sludge treatment*, 583~637(1982).

2. Chung, P. G., "The effect of algae on THM formation," *J. KSWQ.*, **10**(3), 243~256(1994).
3. 이철우, 정철우, 한승우, 강임석, "산화와 응집공정을 이용한 조류제거," *대한환경공학회지*, **23**(9), 1527~1536(2001).
4. Plummer, J. D. and Edzward, J. K., "Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae," *Water Sci. Technol.*, **37**(2), 49~55(1998).
5. Kenefick, S. L., Hrudey, S. E., Peterson, H. G., and Prepas, E. E., "Toxin release from microcystis aeruginosa after chemical treatment," *Water Sci. Technol.*, **27**(3), 433~440(1993).
6. Crozes, G., White, P., and Marshall, M., "Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs," *J. Am. Water Works Assoc.*, **11**, 21~35(1993).
7. 황보봉형, 김정숙, 한승우, 강임석, "정수공정 개선을 위한 Al(III)염계 응집제와 Fe(III)염 응집제의 비교," *대한환경공학회지*, **20**(7), 1005~1014(1998).
8. Gauthier, E., Fortier, I., Courchesne, F., Pepin, P., Mortimer, J., and Gauvreau, D., "Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease," *Environ. Res.*, **84**(3), 234~246(2000).
9. Thurman, E. M., Wershqw, R. L., Malcom, R. L., and Pinckney, D. J., "Molecular size of aquatic humic substance," *Org. Geochem.*, **4**, 27~35(1982).
10. Zhang, X., Bishop, P. L., and Kinkle, B. K., "Comparison of extraction method for quantifying extracellular polymers in biofilms," *Water Sci. Technol.*, **39**(7), 211~218(1999).
11. APHA, AWWA and WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Ed., APHA, Washington, DC.,(1998).
12. 환경부 고시 제 96-32호, 수질환경공정시험법(1996).
13. Nigel, D. G., Valerie, E. W., Roger, P., and Jia, Q. J., "The significance of algae as trihalomethane precursors," *Water Sci. Technol.*, **37**(2), 83~89(1998).
14. 윤상린, "응집과 여과를 이용한 조류의 초고속 제어에 관한 연구," *한국물환경학회지*, **18**(2), 221~228(2002).
15. Fogg, G. E., "The extracellular products of algae," *Marine Biol. Ann. Rev.*, **4**, 195(1966).
16. Cheng, W. P. and Chi, F. H., "A study of coagulation mechanisms of polyferric sulfate reacting with humic acid using fluorescence-quenching method," *Water Res.*, **36**(18), 4583~4591(2002).
17. 박세진, 이형술, 윤태일, "황산반토를 이용한 응집공정에서 용존성 휴믹산 제거의 주요 메카니즘 평가," *대한환경공학회지*, **24**(9), 1005~1014(1998).
18. Krasner, S. M. and Amy, G., "Jar-test evaluation of enhanced coagulation," *J.-Am. Water Works Assoc.*, **87**(10), 93~107(1995).
19. Wonho, S., Varadarajan, R., Bruse, E. K., and Mas-soud, P., "Nanofiltration of natural organic matter with H₂O₂/UV pretreatment: fouling mitigation and membrane surface characterization," *J. Membr. Sic.*, **241**, 143~160(2004).
20. 박세진, "철을 이용한 응집 및 촉매 산화반응을 통한 Humic Acids 제거에 대한 연구," *인하대학교 환경공학과 박사학위논문*(2003).