

오존처리에 의한 천연유기물질 변화 및 염소 소독부산물 전구물질 제어

손희종[†] · 노재순 · 김상구 · 강임석* · 이용두**

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부경대학교 환경공학과 · **제주대학교 환경공학과

(2005년 8월 16일 접수, 2005년 10월 27일 채택)

The Removal of Natural Organic Matter and Disinfection By-Product Precursor by Ozone

Hee-Jong Son[†] · Jae-Soon Roh · Sang-Goo Kim · Lim-Seok Kang* · Yong-Doo Lee**

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan · *Dept. of Environmental Engineering, Pukyong National University

**Dept. of Environmental Engineering, College of Ocean Sciences, Cheju National University

ABSTRACT : The purpose of this study was to find the transformation of organic matter as well as chlorine by product formation potential with ozone dosage. The removal percents of UV₂₅₄ and DOC were 23~65% and 2~15% and THMF and HAAF were 17~52% and 9~29% respectively at 0.5~3 mgO₃/mgDOC ozone dosage. The hydrophobic and transphilic organic matter were reduced to 37~68% and 35~64%, on the other hand the hydrophilic organic matter was increased to 40~49% at 0.5~3 mgO₃/mgDOC ozone dosage. The produced THMF and HAAF from the hydrophobic and transphilic organic matter were decreased greatly with increasing ozone dosage but these by products were increased in the hydrophilic matter. The produced THMF and HAAF per unit DOC were decreased and reactivity was reduced greatly with increasing ozone dosage. The removal rate of THMF per unit DOC was much higher than HAAF by ozone treatment. The Br-THMF per unit DOC was much more removed than chloroformFP per unit DOC with increasing ozone dosage. and The removal rate of TCAAFP per unit DOC was increased with increasing ozone dosage but TCAAFP was not affected by ozone treatment. Br-HAAF was decreased at 1 mgO₃/mgDOC ozone dosage but was not more removed above 1 mgO₃/mgDOC ozone dosage. Br-HAAF had lower removal effect than Br-THMF by ozone treatment. The optimal ozone dosage can be determined about 1 mgO₃/mgDOC by considering both disinfection by product formation and economical efficiency.

Key Words : NOM, Ozonation, DBPs Formation Potential, Optimal Ozone Dosage

요약 : 오존 투입농도 0.5~3 mgO₃/mgDOC에서 UV₂₅₄와 DOC가 각각 23%~65%, 2%~15%의 제거율을 나타내었고, THMF와 HAAF의 제거율은 오존 투입농도 0.5~3 mgO₃/mgDOC에서 각각 17%~52%, 9%~29%로 나타났다. 오존 투입농도에 따른 수중 천연유기물질의 특성변화를 조사한 결과, 소수성 및 반친수성 유기물질은 오존 투입농도 0.5~3 mgO₃/mgDOC에서 각각 37%~68%, 35%~64%의 제거율을 나타내었으며, 반면 친수성 유기물질은 40%~49%의 증가율을 보였다. 오존처리에 의한 천연유기물질 특성변화에 따른 염소 소독부산물 생성능 변화를 조사한 결과, 소수성 및 반친수성 유기물질에서 생성되는 THMF와 HAAF는 오존 투입농도가 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하였으나, 친수성 유기물질에서는 증가하는 경향을 나타내었다. 오존처리에 의한 단위 DOC당 THMF와 HAAF의 변화에서 두 물질 모두 오존처리에 의해 단위 DOC당 생성능의 감소를 보였고, 오존 투입농도가 증가할수록 반응성의 감소가 크게 나타났다. 그리고, 단위 DOC당 HAAF 보다는 THMF의 경우가 오존처리에 따른 제거율이 높은 것으로 조사되었다. 오존 투입농도별 천연유기물질 특성변화에 따른 단위 DOC당 THMF 및 HAAF 변화를 조사한 결과, 소수성, 반친수성 및 친수성 유기물질에서의 단위 DOC당 THMF 및 HAAF 모두 반응성이 감소하는 것으로 나타났다. Br-THMF와 chloroformFP에 대한 오존 투입농도별 제거특성은 Br-THMF의 경우 오존 투입농도에 따라 제거율 및 단위 DOC당 THMF 제거율이 chloroformFP 보다 월등히 높은 것으로 나타났다. 또한, Br-HAAF와 DCAAFP와 TCAAFP에 대한 오존 투입농도별 제거특성을 조사한 결과에서 TCAAFP는 오존 투입농도가 증가할수록 제거율 및 단위 DOC와의 반응성 감소율도 증가하였으나, DCAAFP는 오존처리 전·후로 제거율 및 단위 DOC와의 반응성에는 변화가 없었으며, Br-HAAF의 경우는 1 mgO₃/mgDOC 이상의 오존 투입농도에서는 제거율의 상승은 나타나지 않았고, Br-THMF에 비하여 오존처리에 의해 낮은 제거율을 나타내었다. 본 실험결과에서 소독부산물 생성능과 경제성을 고려하여 오존 투입농도를 결정한다면 1 mgO₃/mgDOC가 적정 오존 투입농도로 조사되었다.

주제어 : 천연유기물질, 오존처리, 소독부산물 생성능, 최적 오존투입율

1. 서론

상수원수의 수질은 정수처리시설의 설계 및 운전과 신기

술의 도입에 많은 영향을 미치고 있다. 일반적으로 상수원수는 그 수계의 지리적인 조건이나 주위환경에 따라 서로 다른 특성의 유기물질들을 함유하게 되며, 이런 유기물질들은 정수처리시 맛, 냄새, 색도를 유발하며, 응집제 소비량을 증가시키고,¹⁾ 급배수관망에서의 잔류염소 소비²⁾ 및 종속영양 박테리아에 대한 탄소 에너지원으로 공급되어 이들의 재생장

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4717

능을 증가^{3,4)}시킨다고 알려져 있다. 무엇보다도 상수원수에 존재하는 천연유기물질(natural organic matter, NOM)은 정수처리 공정에서 산화 및 살균제로 사용되는 염소와 반응하여 할로겐화된 소독부산물을 생성하며,⁵⁾ 생성된 소독부산물들의 대부분은 인체에 유해성을 가진다고 알려져 있다.^{6,7)} 일반적으로 염소처리에 의해서 발생하는 소독부산물들로는 trihalo-methanes(THMs), haloacetic acids(HAAs), haloacetonitriles(HANs), haloketones(HKs), chloral hydrate 및 chloropicrin 등이 있고,^{8,9)} 최근에는 염소처리에 의해 강한 돌연변이성을 가지는 MX(3-chloro-4-(dichloromethy)-5-hydroxy-2(5H)-furanone)라는 새로운 소독부산물 생성된다는 연구보고^{10~12)}도 있으며, 현재까지 알려진 소독부산물질들은 400여종 이상이며,¹³⁾ 분석기술의 발달로 새로운 염소 소독부산물의 종류는 계속적으로 증가하고 있는 추세이다.¹⁴⁾

국내 주요 상수원수에서 염소 소독부산물 생성능을 조사한 Kim 등의 연구¹⁵⁾에서는 염소 소독부산물 생성능 중 THMs 생성능이 39~66%, HAAs 생성능이 6~42% 정도를 차지하는 것으로 조사되었으며, 국내 4대강 유역에 위치한 정수장들을 대상으로 최종 처리된 정수에 함유되어 있는 염소 소독부산물 함량을 조사한 연구¹⁶⁾에서는 염소 소독부산물들 중 THMs와 HAAs가 차지하는 비율이 69~79%로 나타나 이들 두 종류가 차지하는 비율이 매우 높은 것으로 보고하고 있으며, 이들 두 물질들은 인체에 암을 유발할 가능성이 있는 물질로 분류되어 있다.^{6,17)}

오존처리는 고도정수처리 공정의 일종으로 오존 단독 또는 생물활성탄(biological activated carbon: BAC) 공정과 함께 적용되고 있으며, 오존은 수중에 함유된 미량유해물질이나 이취미 물질의 산화, 병원성 미생물 사멸, 염소 소독부산물 생성 제어 및 BAC 공정의 부착 박테리아에 대한 생분해 가능한 유기탄소원의 공급 등이 목적이다.

본 연구에서는 부산시의 상수원수로 이용되고 있는 낙동강 하류의 매리지역 원수를 사용하여 1일 300 m³을 처리하는 pilot-plant의 급속 모래여과 처리수에 대하여 오존 투입농도별 유기물질의 성상변화와 함께 염소 소독부산물 생성능의 변화를 고찰하였으며, 오존을 염소 소독부산물 제어의 목적으로 사용할 경우 가장 경제적인 투입농도도 함께 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 시료수 성상

실험에 사용된 시료수는 낙동강 매리 원수를 1일 300 m³ 규모로 정수처리하는 pilot-plant의 급속 모래여과 처리수를 이용하였다. 본 실험에서는 모래여과 처리수 중의 용존유기물질의 농도를 높이기 위하여 rotary evaporator(R205, Büchi, Germany)를 사용하여 30℃에서 4배 정도 농축하여 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 농축수(concentrated sand filtered water: CSF)의 성상을 Table 1에 나타내었다. 농축된 여과

Table 1. Water quality characteristics of sample used in this study

Item	Water quality	
		CSF
DOC	(mg/L)	5.24
hydrophobic(HPO)	(mg/L)	1.85
transphilic(TPI)	(mg/L)	1.07
hydrophilic(HPI)	(mg/L)	2.32
UV ₂₅₄	(cm ⁻¹)	0.08736
SUVA	(m · mg/L) ⁻¹	1.67
pH	(-)	6.8
Br	(µg/L)	55

수의 유기물 농도는 DOC가 5.24 mg/L였고, 이 중 소수성 유기물질(HPO)이 1.85 mg/L, 반친수성(TPI)이 1.07 mg/L, 친수성(HPI)이 2.32 mg/L로 조사되었다. 또한, 농축수 중의 bromide(Br) 농도가 55 µg/L 정도 함유되어 있는 것으로 나타났다.

2.1.2. 오존 접촉실험

실험에 사용된 오존 접촉조의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 오존 접촉조는 10 L 용량으로 시료수를 오존 접촉조에 채운 후 오존을 연속적으로 접촉시키는 semi-batch 식이다. 오존 반응조의 재질은 아크릴이며 impeller는 오존의 부식성에 대비하여 SUS-316L로 제작하였다. 오존 접촉조는 직경 10 cm, 높이 150 cm이며, 기·액접촉반응의 효율을 높이기 위해 하부에 원형 diffuser를 설치하여 주입되는 오존을 효과적으로 산기시켰다. 연결 tube는 부식 및 오존과의 반응을

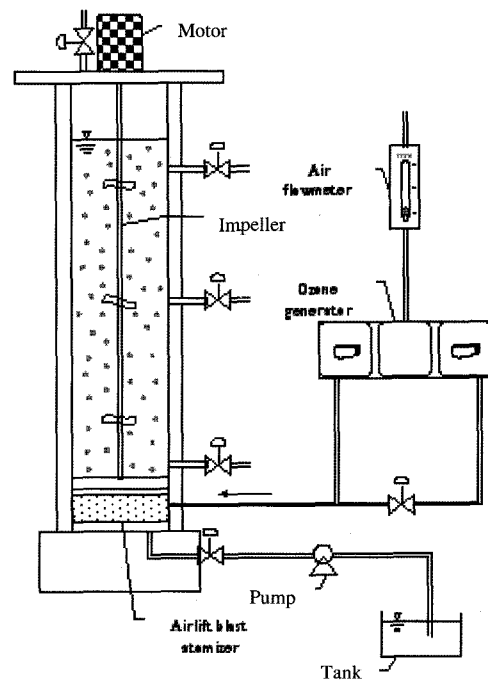


Fig. 1. Schematic diagram of ozonation apparatus.

고려하여 실리콘 tube를 사용하여 가능한 짧게 연결하였다. 오존 발생장치는 OZAT[®] CFS-1A(Ozononia, Swiss)를 이용하였으며, 발생된 오존 양은 오존 모니터(PCI Ozone & Control System Inc., U.S.A.)에 자동적으로 산정되어 표시된다. 오존 접촉시간은 20분으로 고정하여 실험하였으며, 투입된 오존 농도는 수중의 DOC 농도비로 1~3 mgO₃/mgDOC였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 유기물질 특성분석

원수 중에 함유된 용존성 유기물질 측정을 위해 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 후 그 여액을 사용하여 UV-Vis spectrophotometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)와 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)를 사용하여 UV₂₅₄와 DOC를 분석하였다. 또한, SUVA(specific ultra-violet absorbance)는 DOC 농도와 UV₂₅₄값을 이용하여 직접 계산하였다.

유기물질 분류(fraction)는 XAD-8과 XAD-4 수지(Supelco, U.S.A.)를 이용하였으며, 수지를 사용하기 전에 0.1 N-NaOH 용액과 0.1 N-HCl 용액을 사용하여 충분한 세척과정을 거친 후, 내경 1.5 cm, 높이 30 cm의 LC용 유리컬럼(Spectra/Chrome aqueous column, Spectrum Chromatography, U.S.A.)에 충전시켜 3차 증류수, 0.1 N-NaOH, 0.1 N-HCl을 사용하여 컬럼의 유출수가 0.2 mg/L 이하로 될 때까지 2차 세척을 하여 실험에 사용하였다.^{18,19)} 컬럼에서의 유기물 분류시 시료수의 pH를 2 이하로 하였으며, 컬럼 통과유속은 정량펌프(Cole-Parmer, U.S.A.)를 사용하여 4 mL/min으로 일정하게 하였다. XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 소수성 물질(hydrophobic fraction)로 분류하였으며, XAD-8 수지를 통과하여 나온 유출수를 다시 XAD-4 수지로 통과시켜 통과하여 나온 유출수를 친수성 물질(hydrophilic fraction), XAD-4 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 반친수성 물질(transphilic fraction)로 분류하였다.

2.2.2. 소독부산물 생성능

THM 생성능(THM formation potential: THMFP)과 HAA5

생성능(HAAFP)은 시료수에 24시간 후의 유리잔류염소 농도가 1.5±0.2 mg/L가 되도록 염소를 주입하여 항온배양기에서 24시간 동안 반응시켰다. 염소와 24시간 반응시킨 후 잔류염소에 의한 추가적인 염소 소독부산물들의 생성을 억제하기 위해 인산(1+10)로 pH를 2 이하로 낮추고 Na₂SO₄를 사용하여 잔류염소를 제거한 후 분석하였으며, 24시간 이내로 분석이 불가능한 경우에는 4℃ 냉장고에서 보관하였다가 분석하였다.

염소 소독부산물에 대한 분석은 THMFP의 경우 headspace auto-sampler(HP 7694, Hewlett-Packard, U.S.A.)가 부착된 GC/ECD(5890 Series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하여 분석하였으며, HAA5FP는 USEPA Method 552.2²⁰⁾에 근거하여 GC/μECD(6890 Series II, Agilent, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

오존 투입농도에 따른 수중의 천연유기물질 및 소독부산물 전구물질의 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 오존 투입농도별 UV₂₅₄의 변화에서는 오존투입 농도 0.5 mgO₃/mgDOC에서 23% 정도의 제거율을 보였으며, 오존투입 농도가 1, 1.5, 3 mgO₃/mgDOC로 증가할수록 UV₂₅₄ 제거율도 각각 52%, 59% 및 65%로 증가하는 것으로 나타났다.

오존투입 농도에 따른 수중의 DOC 농도변화는 오존 투입농도 0.5 mgO₃/mgDOC에서 2% 정도의 제거율을 보였으며, 오존 투입농도가 1, 1.5, 3 mgO₃/mgDOC로 증가할수록 DOC 제거율도 각각 6%, 12% 및 15%로 증가하는 것으로 나타났으나, UV₂₅₄의 제거율에 비해 월등히 낮은 것을 알 수 있다. 이는 UV₂₅₄는 수중의 탄소 이중결합과 같은 불포화 결합 및 방향족 물질들의 함량을 나타내는 지표로 오존산화에 의해 탄소 이중결합 이상의 탄소 결합들이 끊어져 탄소 단일결합과 같은 저분자 물질들로 전환되었기 때문이며, 수중 유기탄소들의 완전 산화에 의한 감소는 아니다. 그러므로 DOC가 여전히 수중에 높은 농도로 존재하여 오존처리에 의한 수중 DOC의 완전산화율은 매우 낮은 것을 알 수 있다.

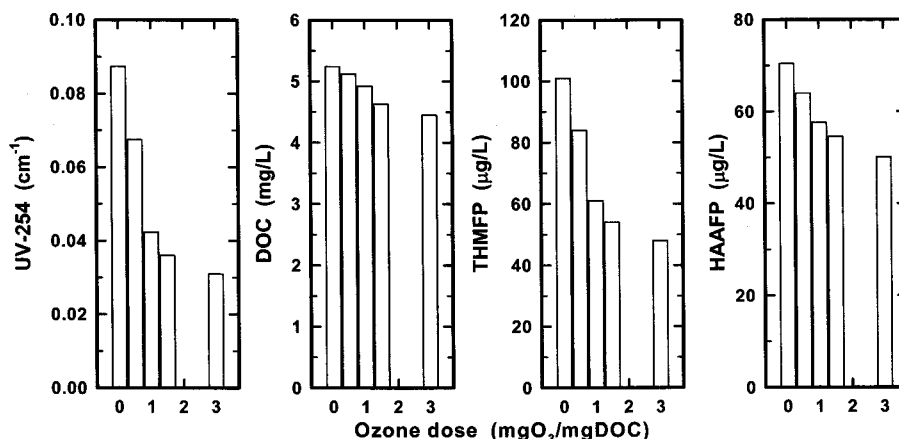


Fig. 2. Percent reduction in UV₂₅₄, DOC, THMFP and HAA5FP of CSF water under various ozone dosages.

오존 투입농도에 따른 소독부산물 전구물질들의 변화(Fig. 2)에서는 0.5 mgO₃/mgDOC의 오존 투입농도에서 THM 생성능은 17%, HAA5 생성능은 9% 정도의 제거율을 나타내었고, 오존 투입농도를 1, 1.5, 3 mgO₃/mgDOC로 증가시킬수록 오존에 의한 THMFMP 및 HAA5FP의 제거율도 각각 40%와 18%, 47%와 22% 및 52%와 29%로 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 특히, THM 생성능의 경우는 오존을 1 mgO₃/mgDOC의 농도로 투입하였을 경우 0.5 mgO₃/mgDOC 농도로 오존을 투입하였을 경우보다 제거율이 23% 정도 상승하는 것으로 나타났으며, 더 높은 오존 투입농도에서는 제거율이 증가하는 경향은 보였으나 제거율의 상승폭은 크게 나타나지 않았다. 이런 결과는 오존 처리에 의한 UV₂₅₄의 제거 경향과 거의 유사하게 나타나고 있다. Owen 등²¹⁾과 Kim 등²²⁾의 연구에서도 오존처리에 의해 DOC의 감소에 비해 UV 흡광도와 THM 생성능의 감소폭이 훨씬 높다고 보고하고 있으며, Galapate 등²³⁾은 Minaga 호수수를 오존처리한 결과 3 mgO₃/mgDOC의 오존 투입농도에서의 DOC, UV₂₅₄ 및 THM 생성능의 제거율이 각각 16%, 72% 및 43%로 나타나 오존 처리에 의한 DOC의 제거율에 비해 UV₂₅₄와 THM 생성능에 대한 제거율이 월등히 높은 것으로 보고하였다.

오존 투입농도에 따른 수중 천연유기물질의 특성변화를 Fig. 3에서 조사하였다. 오존 투입농도에 따른 소수성(hydrophobic, HPO) 유기물질의 농도변화를 보면 오존 투입 전 초기 농도가 1.85 mg/L에서 오존 투입농도를 0.5, 1, 1.5, 3 mgO₃/mgDOC로 증가시킬수록 소수성 유기물질의 농도도 각각 1.17, 0.82, 0.68 및 0.6 mg/L로 감소되어 오존에 의한 제거율이 37%~68%로 나타났다. 이런 경향은 반친수성(transphilic, TPI) 유기물질의 경우에서도 관찰되었으며, 0.5~3 mgO₃/mgDOC의 오존 투입농도에서 35%~64%의 제거율을 나타내었다. 반면에 친수성(hydrophilic, HPI) 유기물질은 초기 농도 2.32 mg/L에서 오존을 0.5, 1, 1.5, 3 mgO₃/mgDOC로 투입할수록 3.25, 3.64, 3.54 및 3.46 mg/L로 증가하는 경향을 보였으며, 초기농도에 비해 무려 40%~49%의 증가율을 보였다.

따라서, 오존처리에 의해 소수성과 반친수성 유기물질들의 농도는 감소한 반면, 친수성 유기물질들의 농도는 증가한 것으로 나타났다. 이런 경향은 오존 투입농도가 증가할수록 더욱 분명하게 나타나고 있다. 이것은 오존처리에 의해 소수성과 반친수성 유기물질들이 친수성 물질로 전환되어서 나타난 결과²⁴⁾로, Westerhoff 등²⁵⁾은 여러 가지 원수를 사용하여 오존처리에 의한 NOM의 구조적 변형에 대해서 연구한 결과, 방향족 탄소의 함유량이 높은 원수일수록 NOM의 구조적인 변화가 많이 일어났다고 보고하고 있다. 또한, 소수성 유기물질 중에서도 주로 방향족 구조를 가지는 물질들만 오존에 의해 구조적인 변화를 일으키고, 주로 탄소 이중결합과 반응하여 carboxyl과 carbonyl 화합물을 형성하며, 그 결과 유기물질의 극성(polarity)이 증가하여 소수성 성질은 감소하고 친수성 성질이 증가한다고 보고하였다. 앞의 Fig. 2에서 UV₂₅₄의 감소율이 월등히 높은 이유도 오존과 방향족

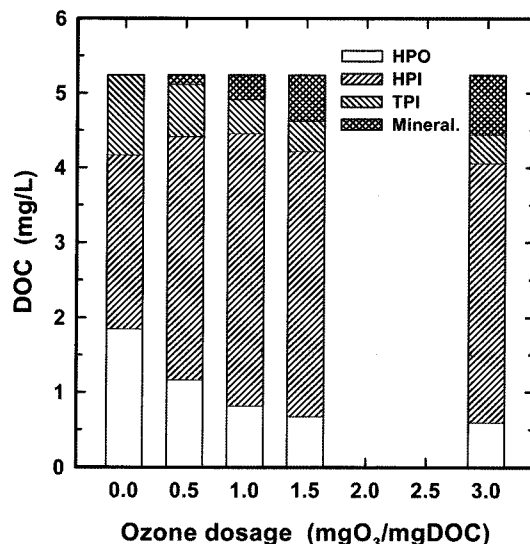


Fig. 3. The variations of the hydrophobic, hydrophilic and transphilic fractions of CSF water under various ozone dosages.

구조를 지닌 물질들과의 선택적 반응의 결과로 판단되었다.

그리고, 1.0 mgO₃/mgDOC 이상의 오존 투입농도에서 소수성 및 반친수성 유기물질 농도가 별로 감소하지 않는 반면에 친수성 유기물질의 농도는 줄어드는 특이한 현상이 나타났다. 이런 현상은 총량적인 개념에서 보면 쉽게 오존에 의해 완전산화되어 무기화(mineralization)되었을 것이라고 추측은 가능하나 어떠한 메커니즘에 의해서 무기화가 일어나는지는 규명하기 힘들다. 그러나 Fig. 3에서 적정 오존 투입농도까지의 오존투입은 소수성과 반친수성 유기물질을 친수성 유기물질로 전환시키지만 적정 오존 투입농도, 즉 본 연구에서는 본 실험에 사용된 시료수에 한하여 1 mgO₃/mgDOC의 농도를 적정 오존 투입농도로 보며, 그 이상의 오존 투입농도에서는 친수성 유기물질을 산화하는데 오존이 소모되어 수중 유기물질의 완전산화에 오존이 소모되는 것으로 나타났다. 이는 무기화(Mineral.)되는 DOC의 양을 보아도 알 수 있다. 1 mgO₃/mgDOC의 오존 투입농도까지는 0.32 mg/L의 DOC가 무기화된 것으로 나타났으며, 투입농도가 3 mgO₃/mgDOC로 증가되면서 0.79 mg/L의 DOC가 무기화된 것으로 조사되었다.

Reckhow와 Singer²⁶⁾는 오존처리에 의해서 수중의 NOM이 무기화되지 않더라도 THM과 HAA 전구물질들의 파괴가 일어난다고 보고하여 오존의 사용목적은 수중 NOM의 완전 산화에 의한 제거가 아닌 유기물질의 성장이나 구조적 변화를 유발시켜 소독부산물 전구물질들의 제거가 가능토록 하는 것으로 보고하고 있다. 본 실험결과에서 소독부산물 생성능과 경제성을 고려하여 오존 투입농도를 결정한다면 1 mgO₃/mgDOC가 적정 오존 투입농도로 평가된다.

오존 투입농도별 천연유기물질 특성변화에 따른 염소 소독부산물 생성능 변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 오존 투입농도별 천연유기물질 특성변화에 따른 THM 생성능의 변

화를 나타낸 Fig. 4에서 소수성 유기물질의 경우는 오존 처리 전 초기 THM 생성능 59 $\mu\text{g/L}$ 에서 오존 투입농도를 1과 3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 로 증가시킬수록 THM 생성능도 각각 22, 15 $\mu\text{g/L}$ 로 감소되었고, 제거율은 63%와 75%로 나타났다. 또한, 반친수성 유기물질의 경우도 초기 22 $\mu\text{g/L}$ 에서 오존 투입농도를 1, 3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 로 증가시킬수록 THM 생성능도 각각 7.8, 6 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났고, 제거율도 65%와 73%로 오존 투입을 증가에 비례하여 증가하였다. 반면, 오존처리에 따른 친수성 유기물질에서의 THM 생성능 변화는 1 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 의 농도로 오존처리시 초기 20 $\mu\text{g/L}$ 에서 31.2 $\mu\text{g/L}$ 로 증가되어 56%의 증가율을 보였으나, 3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 농도로 오존을 처리하였을 경우에는 THMFP가 27 $\mu\text{g/L}$ 로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서, 오존처리에 의해 소수성과 반친수성 유기물질에서의 THM 생성능은 오존 투입농도에 비례하여 큰 폭으로 감소하였고, 친수성 유기물질에서는 증가하는 경향을 나타내었다.

오존 투입농도별 천연유기물질 특성변화에 따른 HAA5 생성능의 변화를 나타낸 Fig. 5에 나타내었다. HAA5 생성능과 Fig. 4의 THM 생성능을 비교하였을 경우, 오존 투입 전 초기 발생량이 THM 생성능의 경우는 소수성 유기물질에서 가장 높게 나타났으나, HAA5 생성능은 친수성 유기물질에서 가장 높게 나타나 천연유기물질 특성에 따른 초기 생성능의 차이만 있을 뿐 오존 투입농도별로 생성능의 증감 변화는 거의 유사하게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 3에 나타난 것과 같이 오존 투입에 따른 천연유기물질의 성상이 변화하여 야기된 결과로, 친수성 유기물질의 경우는 오존 투입농도가 증가할수록 HAA5 생성능이 증가하는 경향을 보였으며, 소수성과 반친수성 유기물질에서는 오존 투입농도에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다.

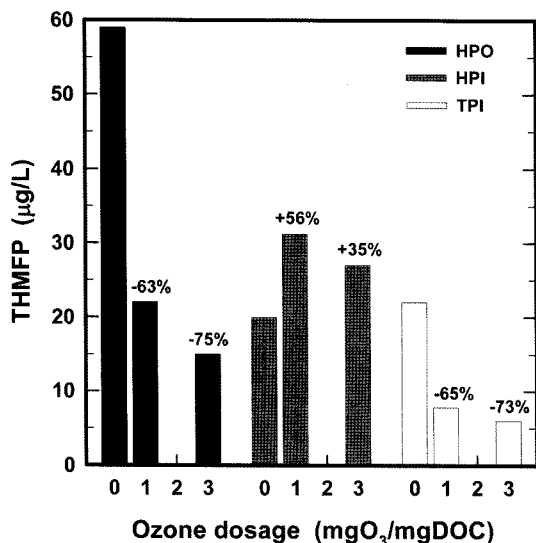


Fig. 4. The variations of the hydrophobic, hydrophilic and transphilic fractions for THMFP of CSF water under various ozone dosages.

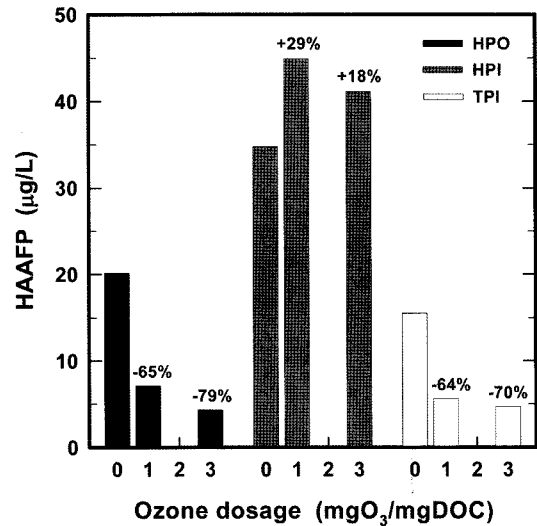


Fig. 5. The variations of the hydrophobic, hydrophilic and transphilic fractions for HAA5FP of CSF water under various ozone dosages.

오존 투입농도별 천연유기물질에서의 단위 DOC당 THM 및 HAA5 생성능에 대한 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 오존 투입농도별 단위 DOC당 THM 생성능 변화에서는 초기 19.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 에서 1, 3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 의 농도로 오존을 투입하였을 경우 단위 DOC 당 THM 생성능은 각각 12.4 및 10.8 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 나타나 36%와 44%의 오존에 의한 제거율을 나타내었다.

오존처리에 따른 단위 DOC당 HAA5 생성능 변화에서는 1, 3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 의 농도로 오존을 투입하였을 경우, 단위 DOC당 HAA5 생성능은 초기 13.4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 에서 11.7 및 11.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 감소하였으며, 제거율은 12.9%와 16.2%의 감소율을 보였다.

따라서, 오존처리에 의한 단위 DOC당 THM과 HAA5 생성능의 변화는 THM 및 HAA5 생성능 모두 오존처리에 의해 단위 DOC당 생성능의 감소를 보였고, 오존 투입농도가 증가할수록 감소되는 비율이 증가하는 것으로 조사되었다. 그리고, 단위 DOC당 HAA5 생성능 보다는 THM 생성능의 경우가 오존처리에 따른 제거율의 상승폭이 훨씬 큰 것으로 조사되었다.

오존 투입농도별 천연유기물질 특성변화에 따른 단위 DOC당 THM 및 HAA5 생성능의 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 오존 투입농도에 따른 천연유기물질 각 구성성분별 단위 DOC당 THM 생성능 변화에서는 앞의 Fig. 4에 나타난 바와 같이 소수성과 반친수성 유기물질에서 발생하는 THM 생성능의 감소로 인하여 단위 DOC당 THM 생성능에 대한 결과도 주로 이들 두 물질에서 많은 감소율을 보였다. 또한, 친수성 물질의 경우는 오존처리에 의해 THM 생성능은 증가하였으나 단위 DOC당 THM 생성능은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 이는 오존처리에 의해 생성되는 THM 생성능의 증가분 보다 친수성 유기물질의 DOC 증가량이 더욱 높게 나타나서 발생된 결과로 판단되었다.

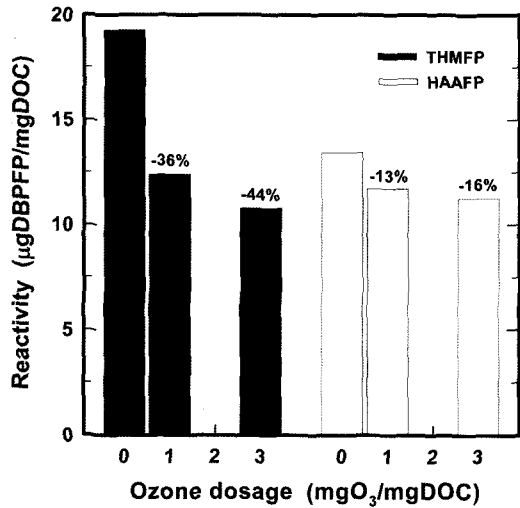


Fig. 6. The variations of the THMF/DOC and HAA5FP/DOC of CSF water under various ozone dosages.

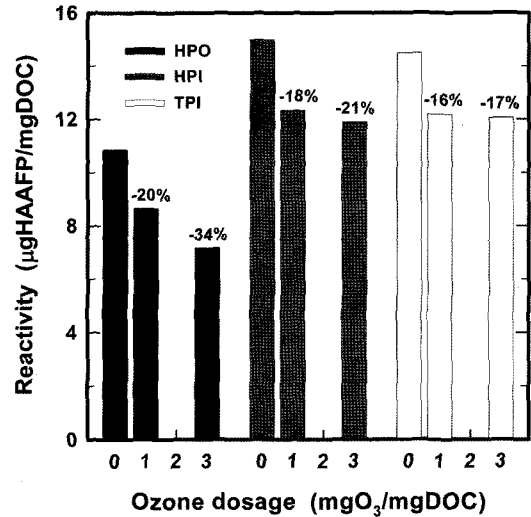


Fig. 8. The variations of the hydrophobic, hydrophilic and transphilic fractions for HAA5FP/DOC of CSF water under various ozone dosages.

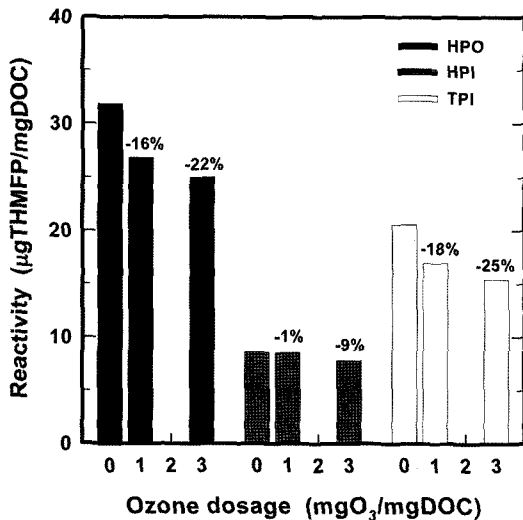


Fig. 7. The variations of the hydrophobic, hydrophilic and transphilic fractions for THMF/DOC of CSF water under various ozone dosages.

오존 투입농도에 따른 천연유기물질의 각 구성성분별 단위 DOC당 HAA5 생성능 변화(Fig. 8)의 경우도 오존 투입농도가 증가할수록 모든 구성성분들에서의 반응성 감소가 나타났다. 특히, 친수성과 반친수성 유기물질들에 비해 소수성 유기물질에서의 단위 DOC당 HAA5 생성능의 감소폭이 큰 것으로 조사되었다. 손 등²⁷⁾은 낙동강 원수를 이용하여 정수처리 공정별로 수중의 천연유기물질 특성과 소독부산물 생성능 변화를 조사한 결과, 전오존과 후오존 처리수에서의 단위 DOC당 THM 생성능은 친수성 유기물질에서는 증가하는 것으로 나타났으나, 소수성 유기물질의 경우는 감소하는 것으로 조사되었다. 또한, 단위 DOC당 HAA5 생성능의 조사 결과에서는 친수성 유기물질의 경우 소폭으로 감소하는 경향을 보였고, 소수성 유기물질에서는 30% 정도의 감소율을 나타내었다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다.

또한, 외국의 경우, Owen 등²⁸⁾과 Sinha 등²⁹⁾은 소수성 물질에서 THM과의 반응성이 일반적으로 크게 나타나는 반면, HAA의 경우에는 친수성 물질과 소수성 물질과의 차이는 크지 않은 것으로 보고하였으며, Chae³⁰⁾는 친수성 물질에서 보다 소수성 물질에서 THMF 및 HAAFP의 반응성이 높다고 보고하였다. Liang과 Singer³¹⁾는 동량의 탄소로 비교하였을 때 친수성 유기탄소 보다 소수성 유기탄소에서 더 많은 HAAs가 생성된다고 보고하여 HAA에 대한 반응성은 이전의 연구들과 본 연구와는 다른 결과를 보여주었다.

THM 생성능 구성종들 중 bromide(Br⁻)의 영향을 받는 종(Br-THMF)들과 받지 않는 종(chloroformFP)에 대한 오존 투입농도별 변화특성을 Fig. 9에 나타내었다. 유기물과 염소와의 반응시 bromide의 영향을 받지 않는 chloroform의 경우, 초기농도 73 µg/L에서 1, 3 mgO₃/mgDOC의 오존처리에 의해 50, 41.5 µg/L로 감소하여 각각 32%, 43%의 제거율을 보였다. 또한, 단위 DOC당 chloroform 생성능의 감소율은 1, 3 mgO₃/mg DOC의 오존 투입농도에서 27%와 33%로 나타났다.

염소와 반응시 Br⁻의 영향을 받아 브롬화 반응(bromination)에 의해 THM으로 생성되는 물질들의 경우는 초기농도 28 µg/L에서 1, 3 mgO₃/mgDOC의 농도로 오존처리시 11, 6.5 µg/L로 감소되었고, 제거율은 각각 61%, 77%로 나타났다. 또한, 단위 DOC당 Br-THM 생성능의 감소율은 1, 3 mgO₃/mg DOC의 오존 투입농도에서 58%와 73%로 나타나 bromide의 영향을 받지 않는 chloroform 보다 월등히 높은 반응성의 감소를 나타내었다. 이는 오존처리에 의해서 수중의 bromide(Br⁻)가 오존과 반응하여 무기 오존부산물인 bromate(BrO₃⁻)의 형성에 소모되어서 수중에는 상대적으로 Br⁻ : DOC 비가 낮아진다. 따라서, THM 생성능 구성종 중에서 브롬화 반응에 의해 생성되는 종(Br-THMF)의 농도가 감소되는 것으로 판단되었다.

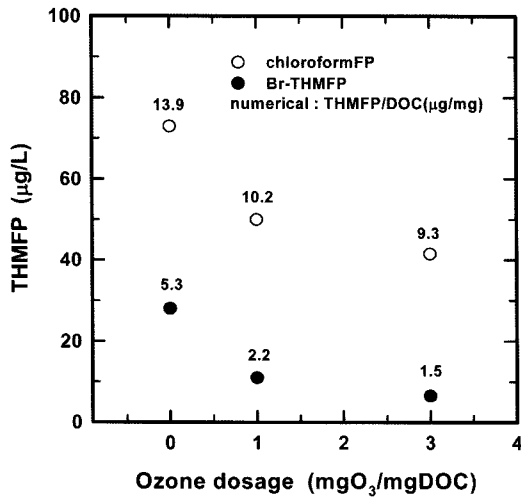


Fig. 9. The variations of THMFP of CSF water under various ozone dosages.

HAA5 생성능 구성종들 중 bromide의 영향을 받아 브롬화 반응에 의해서 생성되는 종(Br-HAAFP)들과 dichloroacetic acid(DCAA)와 trichloroacetic acid(TCAA) 같이 bromide의 영향을 받지 않는 종들에 대한 오존 투입농도별 변화특성을 Fig. 10에 나타내었다. 염소와 반응시 bromide의 영향을 받지 않는 DCAA 생성능과 TCAA 생성능의 경우를 보면 TCAA 생성능은 1과 3 mgO₃/mgDOC의 오존 투입농도에서 23%와 45%의 제거율을 나타내었고, 단위 DOC당 TCAA 생성능의 경우는 18%, 36%의 반응성의 감소를 보였다. 그러나 DCAA의 경우는 오존처리 전·후로 DCAA 생성능과 단위 DOC당 DCAA 생성능 모두 거의 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다.

브롬화 반응에 의해 생성되는 HAA 종(Br-HAAFP)들의 경우는 오존 투입농도 1 mgO₃/mgDOC에서 제거율이 36% 정도로 나타났으나 그 이상의 오존처리에 의해서 제거율의 상승은 나타나지 않았으며, 브롬화 반응에 의해 생성되는 THM 구성종(Br-THMFP)들에 비하여 낮은 제거율을 나타내었다. 이런 현상은 오존처리에 의해서 bromide가 오존과 반응하여 bromate 뿐만 아니라, 수중의 천연유기물질과 반응하여 bromoform, bromoacetic acid, dibromoacetonitrile 등 여러 종류의 유기성 브롬화 오존부산물들을 생성한다고 알려져 있다.³²⁾ 따라서, 실제로 염소와 NOM과의 산화반응에 의한 결과가 아닌 NOM과 오존과의 반응에서 이미 생성된 물질들에

의한 영향일 가능성이 있다. Huang 등³³⁾은 시판하는 humic acid(유기 탄소원), bromide, 암모니아 및 여러 종류의 유기 질소원을 여러 가지 조합으로 수중에 일정 농도씩 첨가시켜 인위적으로 조제한 합성원수를 사용하여 여러 조합들에 따라 염소 소독부산물 생성실험을 한 결과 수중의 bromide의 농도에 따라 THM이나 HAA의 구성종에 많은 변화가 있었다고 보고하고 하였다. 따라서, 이러한 현상에 영향을 미칠 수 있는 요인은 다음의 3 가지로 나타낼 수 있다.

- (1) 오존처리에 의해 수중에 존재하는 THM 전구물질들이 다른 물질들로 전환되어, 즉, 소수성과 반친수성 물질이 친수성 물질로 전환되어 THM 전구물질의 농도감소와 HAA5 생성능 전구물질의 농도 증가에 따른 결과
- (2) 오존에 의해 수중의 bromide 농도의 감소로 인한 bromide와의 THM 및 HAA 전구물질들과의 경쟁적 반응의 결과
- (3) 오존에 의해 생성된 유기성 브롬화 오존부산물들의 영향

(1)~(3)의 영향들이 복합적으로 작용하여 나타난 결과이며, 앞으로 수중의 천연유기물질과 bromide 및 잔류염소와의 수화학 반응에 의한 보다 정확한 메카니즘 규명에 대한 상세한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 사료되었다.

Table 1에는 Fig. 3~Fig. 8의 내용을 간략히 요약하여 나타내었다.

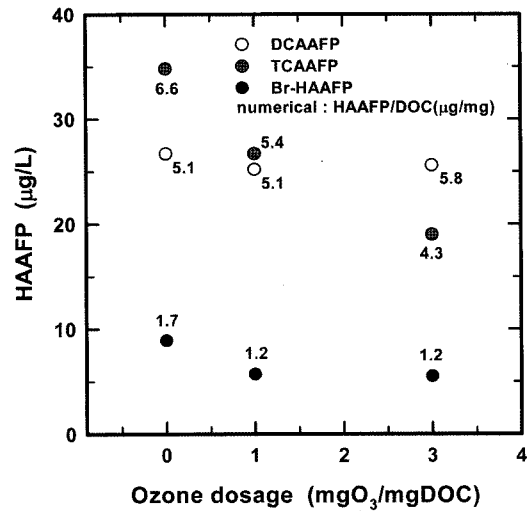


Fig. 10. The variations of HAA5FP of CSF water under various ozone dosages.

Table 1. The variation of DBPFP and their reactivity for NOM fractions

O ₃ dose (mgO ₃ /mg DOC)	Hydrophobic					Transphilic					Hydrophilic				
	DOC (mg/L)	THMFP (µg/L)	THMFP/DOC (µg/mg)	HAAFP (µg/L)	HAAFP/DOC (µg/mg)	DOC (mg/L)	THMFP (µg/L)	THMFP/DOC (µg/mg)	HAAFP (µg/L)	HAAFP/DOC (µg/mg)	DOC (mg/L)	THMFP (µg/L)	THMFP/DOC (µg/mg)	HAAFP (µg/L)	HAAFP/DOC (µg/mg)
0	1.85	59	31.9	20.1	10.9	1.07	20	20.6	15.5	14.5	2.32	22	8.6	34.8	15.0
1	0.82	22	26.8	7.1	8.7	0.46	31	17.0	5.6	12.2	3.64	8	8.6	44.9	12.3
3	0.60	15	25.0	4.3	7.2	0.39	27	15.4	4.7	12.1	3.46	6	7.8	41.1	11.8

4. 결론

본 연구에서는 pilot-plant의 급속 모래여과 처리수에 대하여 오존 투입농도별 유기물질의 정상변화와 함께 염소 소독 부산물 생성능의 변화를 고찰하였으며, 염소 소독부산물 제어시의 경제적인 오존 투입농도를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 오존 투입농도에 따른 천연유기물질과 소독부산물 전구물질에 대한 제거율을 살펴본 결과, 오존 투입농도 0.5~3 mgO₃/mgDOC에서 UV₂₅₄와 DOC는 각각 23%~65%, 2%~15%의 제거율을 나타내었으며, 염소 소독부산물 전구물질의 경우 오존 투입농도 0.5~3 mgO₃/mgDOC에서의 THMFP와 HAA5FP의 제거율은 각각 17%~52%, 9%~29%로 나타났다.

2) 오존 투입농도에 따른 수중 천연유기물질의 특성변화를 조사한 결과, 소수성 및 반친수성 유기물질은 오존 투입농도 0.5~3 mgO₃/mgDOC에서 각각 37%~68%, 35%~64%의 제거율을 나타내었으며, 반면 친수성 유기물질은 40%~49%의 증가율을 보였다.

3) 오존 투입농도에 따른 천연유기물질 특성변화에 따른 염소 소독부산물 생성능 변화를 조사한 결과, 소수성 및 반친수성 유기물질에서 생성되는 THMFP와 HAAFP는 오존 투입농도가 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하였으나, 친수성 유기물질에서는 증가하는 경향을 나타내었다.

4) 오존처리에 의한 단위 DOC당 THMFP와 HAAFP의 변화에서 두 물질 모두 오존처리에 의해 단위 DOC당 생성능의 감소를 보였고, 오존 투입농도가 증가할수록 반응성의 감소가 크게 나타났다. 그리고, 단위 DOC당 HAAFP 보다는 THMFP의 경우가 오존처리에 따른 제거율이 높은 것으로 조사되었다.

5) 오존 투입농도별 천연유기물질 특성변화에 따른 단위 DOC당 THMFP 및 HAAFP 변화를 조사한 결과, 소수성, 반친수성 및 친수성 유기물질에서의 단위 DOC당 THMFP 및 HAAFP 모두 반응성이 감소하는 것으로 나타났다.

6) Br-THMFP와 chloroformFP에 대한 오존 투입농도별 제거특성을 조사한 결과, Br-THMFP가 오존 투입농도에 따라 제거율 및 단위 DOC당 THMFP 제거율이 bromide의 영향을 받지 않는 chloroformFP 보다 월등히 높은 것으로 나타났다. 또한, Br-HAAFP와 bromide의 영향을 받지 않는 종인 DCAAFP와 TCAAFP에 대한 오존 투입농도별 제거특성을 조사한 결과에서 TCAAFP는 오존 투입농도가 증가할수록 제거율 및 단위 DOC와의 반응성 감소율도 증가하였으나, DCAAFP는 오존처리 전·후로 제거율 및 단위 DOC와의 반응성에는 변화가 없었으며, Br-HAAFP의 경우는 1 mgO₃/mgDOC 이상의 오존 투입농도에서는 제거율의 상승은 나타나지 않았고, Br-THMFP에 비하여 오존처리에 의해 낮은 제거율을 나타내었다.

7) 본 실험결과에서 소독부산물 생성능과 경제성을 고려하여 오존 투입농도를 결정한다면 1 mgO₃/mgDOC가 적정 오존 투입농도로 조사되었다.

참고문헌

- White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., and Singer, P. C., "Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance," *J. Am Water Works Assoc.*, **89**(5), 64~77(1997).
- LeChevallier, M. W., Cawthon, C. D., and Lee, R. G., "Inactivation of biofilm bacteria," *Appl. Environ. Microbiol.*, **54**, 2492(1988).
- LeChevallier, M. W., Schulz, W., and Lee, R. G., "Bacterial nutrients in drinking water," *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**(3), 857~862(1991).
- Lehtola, M. J., Miettinen, I. T., Vartiainen, T., and Martikainen, P. J., "Changes in content of microbially available phosphorus, assimilable organic carbon and microbial growth potential during drinking water treatment processes," *Water Research*, **36**, 3681~3690(2002).
- Rook, J. J., "Formation of haloform during chlorination of natural waters," *Water Treat. Exam.*, **23**, 234~243(1974).
- Zavaleta, J. O., Hauchman, F. S., and Cox, M. W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 95~117(1999).
- Craun, G. F., Bull, R. J., Clark, R. M., Doull, J., Grabow, W., Marsh, G. M., Okun, D. A., Regli, S., Sobsey, M. D., and Symons, J. M., "Balancing chemical and microbial risks of drinking water disinfection. part I. benefits and potential risks," *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, **43**, 192~199(1994).
- Singer, P. C., Obolensky, A., and Greiner, A., "DBPs in chlorinated North Carolina drinking water," *J. AWWA.*, **87**(10), 83~92(1995).
- Krasner, S. W., "Chemistry of disinfection by-product formation," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 27~52(1999).
- Xu, X., Zou, H., and Zhang, J., "Formation of strong mutagen [3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone] MX by chlorination of fractions of lake water," *Water Research*, **31**(15), 1021~1026(1997).
- Kronberg, L., "Water treatment practice and the formation of genotoxic chlorohydroxyfuranones," *Water Sci. & Technol.*, **40**(9), 31~36(1999).
- Chen, Z., Yang, C., Lu, J., Zou, H., and Zhang, J., "Factors on the formation of disinfection by-products MX, DCA and TCA by chlorination of fulvic acid from lake sediments," *Chemosphere*, **45**, 379~385(2001).

13. Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julkunen, P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavaleta, J., Rief, J., and Tardiff, R., "Disinfection by-products in drinking water: critical issues in health effects research," *Environ. Health Perspect.*, **105**(1), (1997).
14. Richardson, S. D., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), 666~684(2003).
15. Kim, J., Chung, Y., Shin D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., and Lee, D., "Chlorination by-products in surface water treatment process," *Desalination*, **151**, 1~9(2002).
16. Lee, K. J., Kim, B. H., Hong, J. E., Pyo, H. S., Park, S. J., and Lee, D. W., "A study on the distribution of chlorination by-products in treated water in Korea," *Water Research*, **35**(12), 2861~2872(2001).
17. Xu, X., Mariano, T. M., Laskin, J. D., and Weisel, C. P., "Percutaneous adsorption of trihalomethanes, haloacetic acids and halo ketones," *Toxicology and Applied Pharmacology*, **184**, 19~26(2002).
18. Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **15**(4), 463~466(1981).
19. Leenheer, J. A., "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters," *Environ. Sci. Technol.*, **15**(5), 578~587(1981).
20. U.S.EPA National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Method 552.2., Cincinnati, Ohio.,(1995).
21. Owen, D. M., Amy, G. L., Chowdhury, Z. K., Paode, R., McCoy, G., and Viscosil, K., "NOM characterization and treatability," *J. AWWA.*, **87**(1), 46~63(1995).
22. Kim, W. H., Nishijima, W., Shoto, E., and Okada, M., "Competitive removal of biodegradable dissolved organic carbon in ozonation-biological activated carbon," *Water Sci. & Technol.*, **35**, 147~153(1997).
23. Galapate, R. P., Baes, A. U., and Okada, M., "Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential," *Water Research*, **35**(9), 2201~2206(2001).
24. Marhaba, T. F., Van, D., and Lippincott, R. L., "Changes in NOM fraction through treatment: a comparison of ozonation and chlorination," *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 249~266(2000).
25. Westerhoff, P., Debroux, J., Aiken, G., and Amy, G., "Ozone-induced changes in natural organic matter(NOM) structure," *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 551~570(1999).
26. Reckhow, D. A., and Singer, P. C., "Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation", In *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Jolly, R. L., Bull, R. J., Davis, W. P., Katz, S., Roberts, M. H., and Jacobs, V. A.(Eds), Lewis Publisher, Chelsea, Mich.,(1985).
27. 손희중, 노재순, 박은주, 황영도, 신관세, 강임석, 주기재, "고도정수처리 공정에서의 천연유기물질 특성변화 및 소독부산물 전구물질의 제거특성 평가," *대한환경공학회지*, **24**(12), 2075~2087(2002).
28. Owen, D. M., Amy, G., and Chowdhury, Z. K., *Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability*, Denver, Colo., AWWARF and AWWA (1993).
29. Sinha, S., Amy, G., and Sohn, J., "Reactivity of NOM in forming chlorinated DBPs," *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Atlanta(1997).
30. Chae, S., "Evaluation of drinking water treatment processes focusing on NOM removal and DBP formation," *Proceedings of IWA World Water Congress*, Melbourne, Australia(2002).
31. Liang, L. and Singer, P. C., "Factors influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes under controlled chlorination conditions," *Proceedings of AWWA WQTC*, Nashville, TN.,(2001).
32. Richardson, S. D., Thruston, A. D., Caughran, T. V., Chen, P. H., Collette, T. W., and Floyd, T. L., "Identification of new ozone disinfection by-products in drinking water," *Environ. Sci. & Technol.*, **33**, 3368~3377(1999).
33. Huang, W. J., Chen, L. Y., and Peng, H. S., "Effect of NOM characteristics on brominated organics formation by ozonation," *Environment International*, **29**, 1049~1055(2004).