

재래식 정수처리 공정에서 수질계 휴믹물질의 구조 및 화학적 특성분석

김현철* · 유명진†

*한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터 · 서울시립대학교 환경공학부

(2004년 9월 20일 접수, 2004년 12월 3일 채택)

Structural and Chemical Characterization of Aquatic Humic Substances in Conventional Water Treatment Processes

Hyun-Chul Kim* · Myong-Jin Yu†

*Water Environment and Remediation Center, Korea Institute of Science and Technology

Department of Environmental Engineering, University of Seoul

ABSTRACT : Humic substances (HS) from raw and process waters at a conventional water treatment plant were isolated and extracted by physicochemical fractionation methods to investigate their characteristics. They are characterized for their functionality, chemical composition, and spectroscopic characteristics using FT-IR (Fourier transform infrared) and ¹H-NMR (proton nuclear magnetic resonance) spectroscopy. Humic fraction gradually decreased from 47.2% to 26.4% (from 0.97 to 0.54 mgC/L) through conventional water treatment processes. Concentration of phenolic groups in the HS fraction gradually decreased from 60.5% to 21.8% (from 12.2 to 6.0 μM/L as phenolic-OH) through water treatment. In the case of carboxylic groups, the concentration increased from 39.5% to 46.9% (from 7.9 to 10.6 μM/L as COOH) by pre-chlorination, but gradually decreased to 34.2% (9.4 μM/L as COOH) through sedimentation and sand filtration. From the results of the FT-IR and ¹H-NMR spectra of HS, the content of carboxylic groups increased and ratio of aliphatic protons to aromatic protons (P_{Al}/P_{Ar}) also increased through water treatment, which indicated the increase of aliphatic compounds.

Key Words : Humic Substances, Humification Degree, Aromaticity, FT-IR, ¹H-NMR

요약 : 한강을 상수원으로 하는 재래식 정수처리 시설의 각 단위공정으로부터 휴믹물질(HS; humic substances)을 분리하여 작용기 분포, 화학적 조성, FT-IR(Fourier transform infrared) 그리고 ¹H-NMR(proton nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 구조 및 화학적 특성을 평가하였다. HS의 농도분포는 정수처리 동안 47.2%에서 26.4%(0.97 mgC/L에서 0.54 mgC/L)로 단계적으로 감소하였다. HS 중 페놀기(phenolic groups)의 농도분포는 정수처리 동안 60.5%에서 21.8%(12.2~6.0 μM/L as phenolic-OH)로 점차 감소하였으며, 카르복실기(carboxylic groups)의 경우 전염소처리 이후 39.5%(7.9 μM/L as COOH)에서 46.9%(10.6 μM/L as COOH)로 증가하였지만 응집·침전 그리고 모래여과 이후 34.2%(9.4 μM/L as COOH)까지 단계적으로 감소하였다. 또한 원소분석과 FT-IR 및 ¹H-NMR 분석결과 정수처리 공정을 거치면서 카르복실기의 분율이 증가하고 방향족에 대한 지방족 양성자의 비(P_{Al}/P_{Ar})가 증가하는 것으로 조사되어 상대적으로 지방족 화합물의 물질분율이 증가하는 것을 확인하였다.

주제어 : 휴믹물질, 부식화도, 방향성, FT-IR, ¹H-NMR

1. 서론

자연환경계의 여러 상호작용의 결과로 생성되는 휴믹물질(HS; humic substances)은 다양한 크기와 화학적 구조를 갖는 유기물질의 복합체이며, 수변의 지질 및 지리적 환경에 의존적이고 생성환경에 따라 고유의 특성을 갖는다. 기존의 연구결과에 의하면 HS는 수환경에서 중금속에 의해 유발되는 독성을 감소시키고^{1,2)} 많은 유기 및 무기오염물질과 반응하여 이들 오염물질의 독성을 감소시킬 수 있는 반응성 화합물로 알려져 있다. 그러나 이와는 반대로 정수처

리시설이나 배수시스템 내에서 미생물의 성장을 가능하게 할 뿐만 아니라^{3,4)} 상수처리시 소독공정에 투입된 염소와 반응하여 발암물질로 알려진 소독부산물(DBPs; disinfection by-products)을 생성시키는 전구물질이 되는 것으로도 알려져 있다.^{5,6)} 이처럼 정수처리시 여러 가지 부정적 영향을 미치는 전구물질로 작용하는 HS는 이화학적 수분석, 분광학적 분석, 물리·화학적 분리 등의 많은 방법에 의해서 구조가 연구되어 왔으며, 이러한 연구결과로부터 환경 내에서 HS의 작용이 각각의 구조와 밀접하게 연관되어 있음을 알 수 있다.

지금까지 국외에서는 HS의 분자구조 중 특히 방향족유기탄소의 함량에 초점을 맞추어 다양한 분석기법을 이용한 특성분석이 오래 전부터 연구되어왔으며, 최근에는 국내에

† Corresponding author
E-mail: myong@uos.ac.kr
Tel: 02-2210-2431

Fax: 02-2244-2245

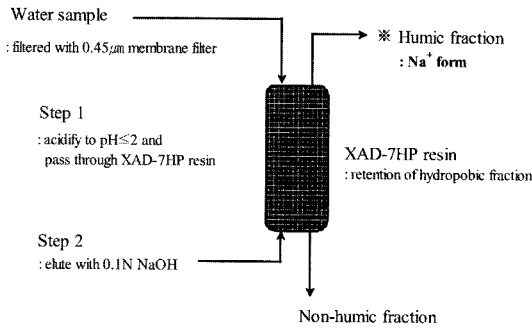


Fig. 1. Isolation methods of humic and non-humic fractions from water sample.

서도 생성지 특성을 고려하여 대상원수로부터 HS를 분리하고 구조 및 화학적 특성분석을 위하여 국외에서 사용하고 있는 방법과 유사한 방법을 이용한 연구가 진행되어왔다.^{7,8)} 이와 같이 복합적인 화학적 구성으로 인하여 성분분석이 어렵지만 자연수의 특성에 있어서 중요한 역할을 하는 HS의 특성분석이 반드시 이루어져야만 하며, 복잡한 HS의 구조를 자세히 파악하기 위해서는 한외여과,⁹⁾ 멤브레인여과,¹⁰⁾ 생물여과,¹¹⁾ 산도측정,¹²⁾ 방향성의 측정¹³⁾ 그리고 여러 종류의 분광학적 분석¹⁴⁾과 질량분석기법¹⁵⁾ 등을 활용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 한강을 상수원으로 이용하는 재래식 정수처리공정의 각 단위공정으로부터 용존유기탄소 화합물의 가장 중요한 구성성분인 HS를 분리하여 수처리에 따른 HS의 거동과 구조 및 화학적 특성을 밝히기 위한 다양한 분석방법을 적용해보고자 하였다. 이에 작용기 분포, 화학적 조성, FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy) 그리고 ¹H-NMR(proton nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 구조 및 화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. HS의 분리 및 추출

Thurman과 Malcolm이 수행했던 방법을 이용하여 다양한 시료수로부터 HS를 분리하고 추출하였다.¹⁶⁾ 유리칼럼(ID: 3 cm)에 XAD 수지(Amberite XAD-7HP, Rohm & Haas Co., France)를 10 cm까지 채우고 20 L의 시료수를 10~15 mL/min의 유량으로 칼럼에 통과시켰으며, 유출수를 비휴믹 성분(non-humic fraction)으로 분류하였다. 수지층에 흡착된 휴믹성분(humic fraction)을 용리하기 위해서 0.1 N-NaOH를 사용하였으며, 그 다음 양이온 교환수지(Amberite IRC-50, Rohm & Haas Co., France)를 이용하여 용액 중에 Na⁺ 이온을 H⁺ 이온으로 치환시킨 다음 동결건조하여 고히의 휴믹물질(HS; humic substances)을 얻었다. HS의 분리과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 분석

HS 중 페놀기(phenolic groups)와 카르복실기(carboxylic groups)를 분리하기 위해서 제2차 아민 약염기[~N(CH₃)₂]

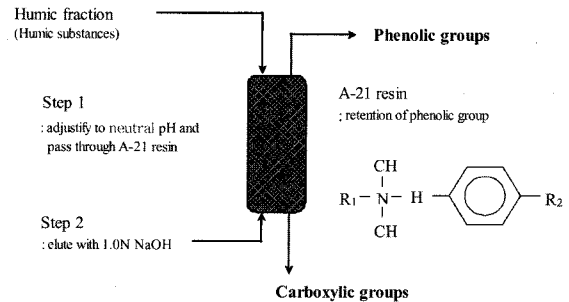
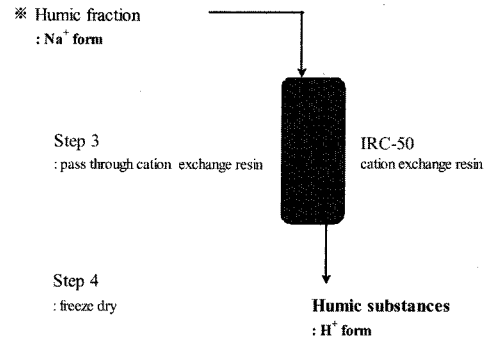


Fig. 2. Isolation process of carboxylic and phenolic groups from humic fraction.

수지(Amberlyst A-21, Rohm & Haas Co., France)를 사용하였다.¹⁷⁾ 수지의 중성질소와 HS 용액 중 페놀작용기와의 강력한 상호작용에 의해서 중성 pH에서 수지층을 통과한 HS 용액은 페놀기를 거의 함유하지 않게 된다. 따라서 칼럼유출수를 카르복실기로 분리하였으며, 작용기 분리과정을 Fig. 2에 나타내었다.

한편, H⁺로 치환된 HS 용액을 동결건조하여 얻은 HS 분말에 대하여 구조 및 화학적 특성을 파악하기 위해서 원소분석과 분광학적 분석을 실시하였다. 원소분석기(EA1108 CHNS/O Mode, Fisons Instrument, Italy)를 이용하여 대상시료 중 탄소, 수소, 질소, 황 그리고 산소의 함량을 분석하였으며, 추출된 HS를 스캔하여 IR 스펙트럼을 구하였다. KBr(FT-IR Grade, Aldrich Co., USA)과 HS를 대략 100:1의 비율로 혼합하여 페널을 만들어 IR 분광기(Infinity Gold 60AR, Thermo Mattson, USA)로 분석하였다. 또한 HS의 ¹H-NMR 스펙트럼을 얻기 위하여 NMR 분석기(Avance 400, Bruker, Germany)가 사용되었다. 대략 50 mg의 HS 분말을 0.5 mL의 중수(D₂O)에 녹인 후 10 mm NMR cell에 담아 양호한 신호대 잡음비(S/N ratio)의 스펙트럼을 얻기 위해 25°C의 온도에서 약 2×10³번의 주사신호(FIDs; free induction decays)가 더하여졌으며, 4.8 ppm에서 기준인 D₂O peak를 잡았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. HS의 분리와 거동

전염소처리, 급속약품혼화와 플록형성, 침전, 모래여과, 후염소 소독 등의 공정으로 구성되어 있는 서울시의 G 정

수장(GWTP; G Water Treatment Plant)을 대상으로 단위공정별로 HS를 분리하여 거동을 조사하였으며, 한강원수(2.055 mgC/L)와 처리공정수로부터 분리된 휴믹성분과 비휴믹성분의 분율을 용존유기탄소(DOC; dissolved organic carbon) 농도를 기준으로 조사하여 Fig. 3에 나타내었다.

휴믹성분은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 정수처리 동안 47.2%(0.97 mgC/L)에서 26.4%(0.54 mgC/L)로 단계적으로 감소하였으며, 비휴믹성분의 경우 모래여과 이전까지 52.8%(1.09 mgC/L)에서 55.3%(1.14 mgC/L)로 증가하다가 모래여과 이후 48.2%(0.99 mgC/L)로 감소하였다. 따라서 정수처리 동안 HS가 많이 제거되어 최종 모래여과수의 농도에서도 약 1/2배 정도로 낮아지는 것으로 조사되었으며, 전체 용존유기탄소 중 비휴믹성분의 상대적인 분율이 점차 증가하는 것으로 나타났다.

3.2. HS의 작용기 분포

GWTP의 정수처리 단위공정으로부터 분리된 HS에 대하여 페놀기와 카르복실기의 구성비를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 원수로부터 분리된 HS의 각 작용기의 몰농도(molar concentration)를 기준으로 페놀기는 정수처리 동안 60.5%에서 21.8%(12.2~6.0 μM/L as phenolic-OH)로 단계적인 감소추세를 나타내었으며, 카르복실기의 경우 전염소처리 이후 39.5%(7.9 μM/L as COOH)에서 46.9%(10.6 μM/L as COOH)로 증가하였지만 응집 및 침전 그리고 모래여과 이후 34.2%(9.4 μM/L as COOH)까지 단계적으로 감소하였다.

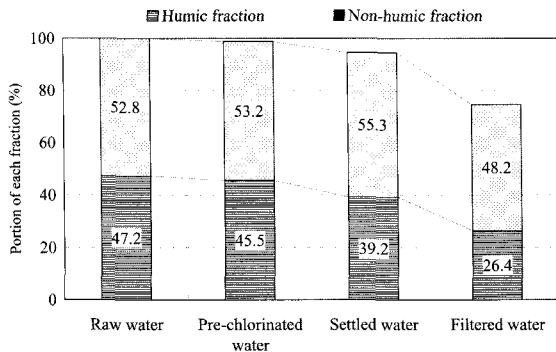


Fig. 3. Distribution of humic and non-humic fractions isolated from raw and process waters at GWTP.

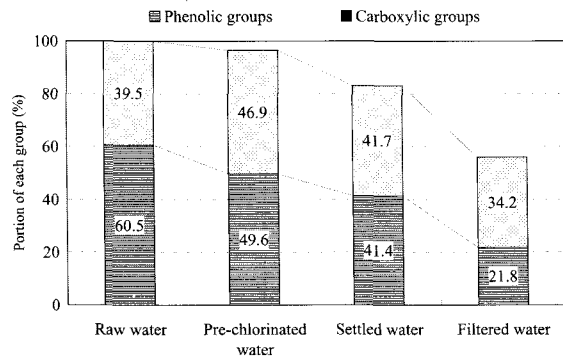


Fig. 4. Composition of functional groups of HS isolated from raw and process waters at GWTP.

또한 전염소처리시 페놀기의 함량이 감소하고 카르복실기의 함량이 증가하는 것은 HS 분자의 친전자성 구조(electrophilic structure) 및 C=C와 같은 불포화 결합을 하고 있는 부분에 대한 염소의 공격 때문이며, 일부 무기물화되는 불완전산화와 저분자화 현상이 공존하는 것으로 판단된다. 이를 전체 용존유기탄소 화합물에 대한 염소의 화학반응으로 생각해 볼 때 전염소처리에 의해서 각각 증가되고 감소된 카르복실기와 페놀기는 응집공정에서 알루미늄산화물과 착물을 형성함으로써 제거되고 특히 모래여과시에는 여과층에 여류된 일부 수산화알루미늄 플록(floc)에 이들 작용기를 포함하는 용존유기물질의 흡착능이 증가하여 모래여과 과정에서 카르복실기 및 페놀기의 농도분율이 많이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

많은 작용기들로 구성되어있는 복잡한 HS의 구조적 특성상 페놀기와 카르복실기를 정량적으로 분석하기 위해서 이온교환수지를 이용하는 방법은 작용기가 일부 중복되는 등의 문제로 인하여 각각의 작용기를 정확히 정량할 수 없는 한계가 있는 것으로 알려져 있지만 그러나 A-21 수지를 이용하여 분리된 각각의 분율은 앞선 실험방법에서 언급하였던 바와 같이 각각의 작용기를 대표할 수 있어 실험자료를 보완적으로 해석하는데 유용한 자료로 볼 수 있다.

3.3. 원소 분석

조사대상 HS의 C, H, N, O 등 원소함량을 측정하여 H/C, N/C 그리고 O/C 등의 조성비를 조사하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 공정수로부터 분리된 HS의 탄소분율이 40.37~46.60%의 범위로 조사되었고 정수처리 공정을 거치면서 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 침전수로부터 분리된 HS(SHS)의 경우 탄소의 분율이 40.37%로 가장 낮은 것으로 조사되었다.

원소분석은 HS의 특성을 파악하기 위한 가장 단순하고 중요한 수단 가운데 하나이며, 특히 H/C, N/C 그리고 O/C 등과 같은 원소비(molar ratio)를 조사함으로써 HS의 구조적 특성을 알아볼 수 있다. Steelink¹⁸⁾의 연구결과에 따르면 대부분의 토양과 수중에 존재하는 HS의 H/C 몰비(molar ratio)는 1.0 부근이며, 부식화도(humification degree)가 낮은 경우 1.3 이상의 값을 나타내는 것으로 보고된 바 있다.

Table 1. Elemental composition and molar ratios for fractionated HS from raw and process waters at GWTP

Sample	Elemental composition (wt%)				Molar ratio		
	C	H	N	O	H/C	N/C	O/C
RHS ^a	46.60	5.46	0.81	47.13	1.406	0.015	0.759
CHS ^b	45.65	5.39	0.73	48.23	1.416	0.014	0.792
SHS ^c	40.37	4.79	0.46	54.39	1.424	0.010	1.010
FHS ^d	44.85	5.27	0.45	49.43	1.409	0.009	0.827

^{a,b,c,d}HS extracted from raw water, pre-chlorinated water, settled water and filtrated water at GWTP, respectively.

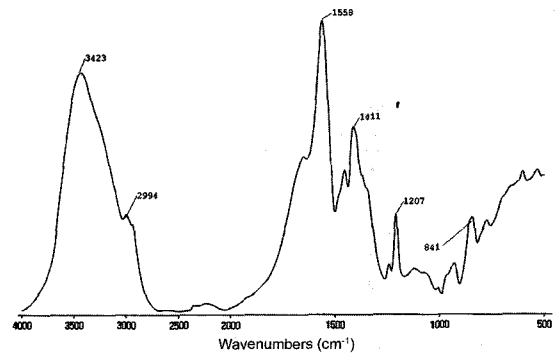
부식화도는 자연계에 존재하는 유기물질의 중합반응(polymerization)을 통해 생성되는 HS의 응축정도를 나타내며, 원소분석의 경우 HS의 H/C 몰비가 낮을수록 상대적으로 높은 부식화도를 의미한다. 각 HS의 H/C 몰비는 1.406~1.424의 범위로 조사되어 HS의 분자는 탄화수소 구조인 지방족 작용기를 많이 포함하고 있는 것으로 나타났다.

또한 토양 및 수중에서 분리된 휴믹산(HA; humic acid)과 펄빅산(FA; fulvic acid)의 N/C 몰비는 일반적으로 0.033~0.056와 0.018~0.022로 보고된 바 있으며,¹⁷⁾ 조사대상 HS의 N/C 몰비는 0.009~0.015의 값을 나타내어 유기적으로 결합된 영양원소의 함량이 상대적으로 낮고 정수처리가 진행됨에 따라 단계적으로 감소되는 것으로 조사되었다. 또한 부식화도가 낮은 HS의 경우 O/C 몰비가 대체로 높은 값을 나타내며,¹⁹⁾ 0.759~1.010의 값을 나타낸 조사대상 HS의 경우 정수과정이 진행됨에 따라 대체로 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 한강원수의 경우 부식화도가 낮기 때문에 H/C 및 O/C 몰비가 문헌에 보고된 값과 비교해서 상대적으로 높은 값을 나타내었으며, 정수처리 공정이 진행되면서 HS의 방향성(aromaticity)이 대체로 감소하는 것으로 조사되었다. 방향성은 HS의 분자구조 중 방향족 고리화합물의 함량과 비례하며, 이러한 결과는 방향족 양성자의 분율을 측정할 때 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과와 일치하는 것으로 나타났다.

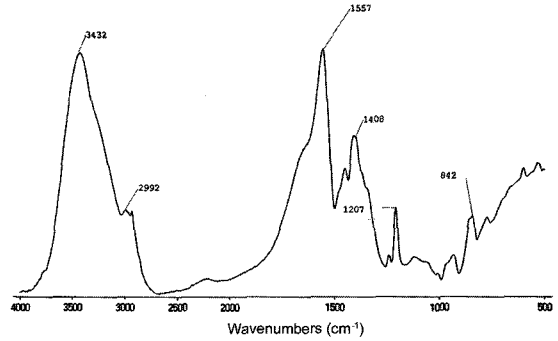
3.4. FT-IR 스펙트럼

재래식 정수처리시설의 각 단위공정으로부터 분리된 HS의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 5에 나타내었다. 대표적으로 수산기에 해당하는 3430 cm⁻¹ 부근의 흡수 띠를 비롯하여 2990 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹ 부근에서의 흡수 띠를 나타내고 있어 문헌에 보고된 전형적인 HS의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있다.²⁰⁾

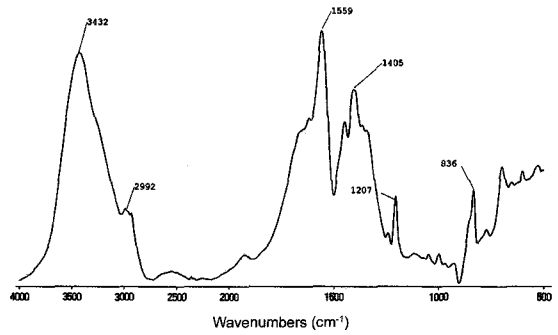
3670~3300 cm⁻¹는 수산기에 의한 것이며, 2994~2991 cm⁻¹는 지방족의 C-H, C-H₂, C-H₃ stretching으로 판단된다. 1559~1557 cm⁻¹는 벤젠(benzene)의 C=C stretching vibration 또는 케톤류와 퀴논류의 C=O stretching vibration으로 판단되며, 1470~1420 cm⁻¹는 지방족의 C-H 변형(deformation)이고 1411~1402 cm⁻¹는 알킬기(CH₃ groups)의 C-H 변형인 것으로 판단된다. 그 외 1280~1137 cm⁻¹는 에스테르(esters), 에테르(ethers) 그리고 페놀의 C-O stretching이며, 1090~1040 cm⁻¹는 알코올 화합물(alcoholic compounds)의 C-O stretching이고 650~510 cm⁻¹는 COOH의 변형인 것으로 판단된다. 특히 1559~1557 cm⁻¹와 1280~1137 cm⁻¹의 피크면적비의 경우 전염소처리에 의해 감소하였으며, 1411~1402 cm⁻¹의 경우 전염소처리부터 약품침전까지 증가하는 경향을 나타내어 HS의 방향성이 감소하고 지방족 작용기(aliphatic groups)의 분율이 다소 증가하는 것으로 판단되며, HS의 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과와도 일치하는 결과를 나타내었다.



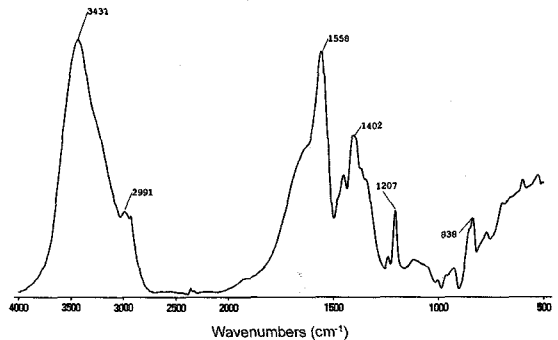
(a) RHS



(b) CHS



(c) SHS



(d) FHS

Fig. 5. FT-IR spectra of HS extracted from raw and process waters at GWTP.

3.5. ¹H-NMR 스펙트럼

HS와 같은 중합체에 대한 NMR 분석은 일반적으로 특정의 작용기 또는 구조적 특성을 정성적으로 확인하기 위한 수단이며, ¹H-NMR의 경우 지방족과 방향족 양성자(proton)의 상대적 분율을 측정하는데 사용되어 왔다. Wilson²¹⁾은

¹H-NMR 스펙트럼을 지방족(0~4 ppm)과 방향족(6~8.6 ppm)영역으로 구분하였으며, Ma 등²²⁾은 이들 스펙트럼을 더욱 세분화하여 4개 부분의 공명대(0~1.6, 1.6~3.2, 3.2~4.3 그리고 6~8.5 ppm)로 구분하였다.

조사대상 HS의 ¹H-NMR 스펙트럼을 문헌에 보고된 것과 같이 4개 부분의 공명대(0~1.6, 1.6~3.2, 3.2~4.3 그리고 6~8.5 ppm)로 분류하고 방향족에 대한 지방족 양성자의 비(P_{Al}/P_{Ar})를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

P_{Al}/P_{Ar}를 계산한 결과 원수의 경우 5.8(RHS)에서 모래여과 후 7.9(FHS)로 나타나 정수처리공정에 의해서 지방족 양성자의 비율이 증가하는 것으로 조사되었다. 특히 염소처리시 12.1(CHS)로 증가하였는데, 이러한 결과는 HS 중 방향족 화합물과 같이 전자를 많이 갖고 있는 부분이 염소에 의해서 우선적으로 공격을 받아 산화되면서 방향족 양성자 비율이 13.1%(RHS)에서 6.5%(CHS)로 감소하였기 때문이다.

또한 염소처리시 11.3%(RHS)에서 14.6%(CHS)으로 증가된 Region III의 양성자 비율은 이후의 약품침전과 모래여과를 거치면서 6.2%(FHS)까지 감소하였는데 이러한 결과는 염소처리 초기에 HS의 분자구조에 대한 선택적인 분해 과정에서 증가된 Region III의 양성자 비율이 이후 염소와의 접촉시간이 증가하면서 methyl, methylene, methyne 등의 양성자에 대한 친전자성 치환반응에 의한 할로겐화물의 생성으로 감소하였기 때문이다.

앞선 A-21 수지를 이용한 카르복실기 및 페놀기의 분리 실험에서 재래식 정수처리가 진행되는 동안 페놀기의 함량이 지속적으로 감소한 결과에서 알 수 있듯이 약품침전과 모래여과 이후 Region IV의 방향족 양성자 비율이 6.5%(CHS)에서 10.6%(FHS)로 증가한 것은 결국 Region III의 양성자 비율이 감소함에 따라 상대적으로 Region IV의 비율이 증가한 것으로 해석할 수 있다.

Table 2. ¹H-NMR chemical shift regions and their relative contributions

Chemical shift region (ppm)	Relative contributions (%)			
	RHS	CHS	SHS	FHS
I (0.0~1.6) ^a	38.6	40.9	45.2	45.2
II (1.6~3.2) ^b	37.0	38.0	38.6	38.0
III (3.2~4.3) ^c	11.3	14.6	6.7	6.2
IV (6.0~8.5) ^d	13.1	6.5	9.5	10.6
P _{Al} /P _{Ar} ratio ^e	5.8	12.1	8.8	7.9

^aAliphatic methyl and methylene

^bProtons of the methyl and methylene groups α to aromatic rings, protons on carbons in α position to carbonyl, carboxylic acid, ester, or amino acid

^cProtons on carbon of hydroxyl, ester and ether, and protons on methyl, methylene, and methyne carbons directly bonded to oxygen and nitrogen

^dAromatic protons including quinones, phenols, oxygen containing hetero-aromatics

^eThe ratio of aliphatic protons to aromatic protons (Region I and II/Region IV)

4. 결론

1) 재래식 정수처리 동안 전체 용존유기탄소 화합물 중 HS의 구성비가 47.2%에서 26.4%로 단계적으로 감소하였으며, HS의 분자구조 중 페놀기 역시 정수처리 동안 단계적으로 감소하였고 카르복실기의 경우 전염소처리에 의해서 증가하였다가 응집 및 침전 그리고 모래여과 동안 감소하였다.

2) 한강을 생성지로 하는 HS는 H/C 및 O/C 몰비가 문헌에 보고된 값과 비교해서 상대적으로 높은 값을 나타내어 부식화도가 낮은 것으로 조사되었으며, 정수처리 공정이 진행되면서 HS의 방향성(aromaticity)이 대체로 감소하는 경향을 나타내었다.

3) FT-IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과 처리공정이 진행됨에 따라 HS 분자구조 중 지방족 양성자와 카르복실기의 비율이 증가하였으며, 방향족 구조와 같이 전자를 많이 갖고 있는 부분이 염소에 의해서 우선적으로 공격을 받아 산화되면서 방향족 양성자 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 이러한 특성변화는 최종염소소독 단계에서 추가로 생성되는 소독부산물의 발생종과 잠재적 생성능에 영향을 미칠 수 있다.

4) A-21 수지를 이용한 HS의 작용기 분리법에 의한 특성분석 결과는 절대량으로 정량하기 어려운 다양한 분광학적 분석결과로부터 구조 및 화학적인 자료해석을 위해서 보완적으로 사용할 수 있는 매우 유용한 자료로 조사되었으며, 이와 같은 HS의 분리 및 특성분석 결과는 정수처리 과정에서 생성지 특성을 갖는 HS의 수질화학적 반응을 연구하는데 있어서 중요한 정보로 제공될 수 있다.

참고문헌

- Cabaniss, S. E. and Shuman, M. S., "Copper binding by dissolved organic matter : I. Suwannee river fulvic acid equilibria," *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **52**, 185~193 (1988).
- Ma, H., Kim, S. D., Cha, D. K., and Allen, H. E., "Effect of kinetics of complexation by humic acid on toxicity of copper to *Ceriodaphnia dubia*," *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 828~837(1999).
- Khan, E., Babcock, R. W., Suffet, I. H., and Stenstorm, M. K., "Biodegradable dissolved organic carbon for indication wastewater reclamation plant performance and treated wastewater quality," *Water Environ. Res.*, **70**, 1033~1040(1998).
- Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Murrhy, B. D., "Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water source," *Water Res.*, **31**, 3098~3106(1997).
- Peters, R. J. B., de Leer, E. W. B., and de Galan, L., "Dihaloacetonitriles in Dutch drinking water," *Water Res.*,

- 24, 797~800(1990).
6. Rook, J. J., "Formation of haloform during chlorination of natural waters," *Water Treat. Exam.*, **23**, 234~243 (1974).
 7. Kim, H. C., Yu, M. J., Myung, G. N., Koo, J. Y., and Kim, Y. H., "Characterization of Natural Organic Matter in Advanced Water Treatment Processes for DBPs Control," in Proceedings of the IWA Leading-Edge Conference on Water and Wastewater Treatment Technologies, IWA, Prague, Czech Republic, pp. 67~69(2004).
 8. Yu, M. J., Kim, Y. H., Han, I., and Kim, H. C., "Ozonation of Han River humic substances," *Water Sci. Technol.*, **46**(11-12), 21~26(2002).
 9. Peuravuori, J. and Pihlaja, K., "Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: comparison of isolation with solid adsorption and tangential membrane filtration," *Environ. Int.*, **23**, 441~451 (1997).
 10. Amy, G. L., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D. and Tan, L., "Molecular size distribution of dissolved organic matter," *J. AWWA*, **84**(6), 67~75(1992).
 11. Collins, M. R. and Vaughan, C. W., "Characterization of NOM removal by biofiltration: impact of coagulation, ozonation and sand media coating," *Disinfection By-products in Water Treatment: The Chemistry of Their Formation and Control*, Minear, R.A. and Amy, G.L. (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 449~476(1996).
 12. Edwards, M. and Benjamin, M. M., "Transformation of NOM by ozone and its effect on iron and aluminum solubility," *J. AWWA*, **84**(6), 56~66(1992).
 13. Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J., and King, P. H., "Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter," *J. AWWA*, **79**(1), 43~49(1987).
 14. Peuravuori, J. and Pihlaja, K., "Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances," *Anal. Chim. Acta.*, **337**, 133~149(1997).
 15. Peuravuori, J., Paaso, N., and Pihlaja, K., "Characterization of lake-aquatic humic matter isolated with two different sorbing solid techniques: pyrolysis electron impact mass spectrometry," *Anal. Chim. Acta.*, **391**, 331~344(1999).
 16. Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463~466(1981).
 17. Thurman, E. M., *Organic Geochemical of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA, pp. 497~498 (1985).
 18. Steelink, C., "Implication of elemental characteristics of humic substances," *Humic Substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P.(Eds.), Wiley-Interscience, New York, pp. 181~209(1985).
 19. Christensen, J. B., Jensen, D. L., Grøn, C., Filip, Z. and Christensen, T. H., "Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater," *Water Res.*, **32**, 125~135(1998).
 20. Lin, C. F., Liu, S. H., and Hao, O. J., "Effect of functional groups of humic substances on UF performance," *Water Res.*, **35**(10), 2395~2402(2001).
 21. Wilson, M. A., "Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the study of the structure of soil organic matter," *J. Soil Sci.*, **32**, 167~186(1981).
 22. Ma, H., Allen, H. E., and Yin, Y., "Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent," *Water Res.*, **35**(4), 985~996(2001).