

고도정수처리 공정에서 DOC 분획 특성 및 AOX(FP)와의 관계 Fractionation of DOC and its Correlation to AOX(FP) in the Advanced Water Treatment Process

이병천 · 최경희 · 최자윤* · 이철희†,**
Byungcheun Lee · Kyunghee Choi · Jayoon Choi* · Chulhee Lee†,**

국립환경과학원 위해성평가과 · *환경관리공단 · **영남대학교 환경공학과
Risk Assessment Division, National Institute of Environmental Research
*Environmental Management Corporation(EMC)
**Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

(2009년 6월 29일 접수, 2009년 9월 11일 채택)

ABSTRACT : As a part of dissolved organic matter, dissolved organic carbon (DOC) or biodegradable DOC (BDOC) fraction in particular is one of important issues in water treatment. Due to role as a nutrient source for bacteria, BDOC, therefore, may cause re-growth problems in water distribution system. The main objectives of this study were to investigate the possibility to minimize the concentration of BDOC in advance water treatment process. DOC in water is fractionized into four fractions such as AnBDOC (adsorbable and non-biodegradable DOC) which possesses adsorption properties but no biodegradation ability; nABDOC (biodegradable and non-adsorbable DOC) which has biodegradation properties but no adsorption ability; ABDOC (adsorbable and biodegradable DOC) which has adsorption properties and biodegradable characteristic; and non-removal DOC (nAnBDOC) which do not have either adsorbability or biodegradability. BAC process was effective for adsorbable DOC (AnBDOC+ABDOC) removal. However, in some cases, the removal ratio of adsorbable DOC was not sufficient. BDOC removal rate is very low or irremovable. Thus, for the control of residual DOC, it is necessary to change the operation condition by BAC process. From the analysis results of DOC fractions, water treatment processes appeared to be effective because it could grasp a remarkable amount of biodegradable, adsorbable and non-removal DOC. The concentration of AOX in non-prechlorination process was reduced from 7.1 $\mu\text{g/L}$ to 0.51 $\mu\text{g/L}$ in BAC process followed by ozonation.

Key words : DOC, BDOC, ADOC, nAnBDOC, AOX(FP)

요약 : 급수시스템에서 박테리아 재성장의 영양원이 되는 DOC를 정수처리 공정에서 효과적으로 저감시키기 위하여 생분해와 흡착으로 구분하여 네 종류의 DOC로 분획하였고 각각의 제거특성을 연구하였다. 네 종류의 분획 DOC는 흡착성을 가지면서 생분해성이 없는 AnBDOC, 흡착성이 없고 생분해성만이 있는 nABDOC, 흡착과 생분해성을 동시에 나타내는 ABDOC, 흡착과 생분해가 되지 않는 nAnBDOC로 구분하여 분석하였다. 낙동강 중류에 위치한 정수처리장 원수의 조사결과, ADOC가 BDOC보다 약간 높은 비율로 존재하고 있으며, 오존산화 후에는 분획 DOC 중에서 AnBDOC 농도가 가장 많이 제거되었으며, 제거율은 nAnBDOC가 49.5%로 가장 높았다. BAC 공정으로 제거된 분획 DOC 중에는 ADOC가 약 91%를 차지하고 있으므로 흡착에 의한 제거가 우수한 것으로 나타났고, 잔류하는 TDOC 0.50 mg/L 중에는 ADOC가 0.46 mg/L(67.7%)을 차지하고 있으므로 배수관내 미생물 증식 및 소독부생성물의 생성 방지를 위하여 BAC 공정상에서 EBCT증가, 재생주기 등의 운전조건을 개선해야 하는 것으로 나타났다. 정수처리 공정에서 DOC분획 결과로부터 흡착이나 생분해 등으로 제거 가능량을 파악할 수 있으므로 정수처리 공정에 유용한 것으로 나타났다. 염소처리하는 정수처리 공정에서 DOC분획 농도와 밀접한 관계를 가지는 AOX의 분석결과, AOX 7.1 $\mu\text{g/L}$ 은 오존산화와 활성탄흡착 공정으로 0.51 $\mu\text{g/L}$ 까지 충분히 제거되었다.

주제어 : 용존유기탄소, 생분해성 용존유기탄소, 흡착성 용존유기탄소, 흡착성유기할로겐

1. 서론

가정하수 및 산업 폐수량의 증가와 함께 새로운 유해오염

물질이 배출됨으로서 상수원을 오염시키는 물질이 크게 증가하고 있으며, 종래의 정수방법에 의해 양질의 수돗물을 생산하기가 더욱 어려워지고 있다.^{1,2)} 상수원수 중에는 공장폐수,

† Corresponding author : E-mail : chlee@ynu.ac.kr Tel : 053-810-2542 Fax : 053-810-4624

BDOC(biodegradable DOC)		nBDOC(non-biodegradable DOC)	
nADOC(non-adsorbable)	ADOC(adsorbable)	ADOC(adsorbable)	nADOC(non-adsorbable)
nABDOC	ABDOC	AnBDOC	nAnBDOC

Fig. 1. Schematic diagram of DOC analysis method and classify.

가정하수 및 농·축산폐수 등의 유입으로 인하여 합성세제, 유기용제, 농약 등의 다양한 난분해성 미량유기오염물질에 의한 오염이 진행되고 있다. 이러한 난분해성 미량유기오염물질들은 물리화학적 또는 생물학적 활동에 의하여 다양한 형태의 휘발성 또는 비휘발성 물질로 변화되어 존재하며, 재래식 정수처리 공정으로는 제거가 용이하지 않은 것으로 알려져 있다.³⁾ 전염소처리, 응집·침전, 모래여과와 소독공정 등으로 구성된 대부분의 정수처리 공정에서는 주로 원수 중의 점토(clay), 실트(silt) 등의 현탁성 무기성분과 humic acid 등 고분자 용존 유기물질을 주로 제거 대상으로 하기 때문에 염소소입에 따라 천연유기물질(natural organic matter, NOM)과 반응하여 trihalomethane (THM), AOX (adsorbable organic halides)와 같은 소독부산물(disinfection by-product, DBPs)을 생성한다. 또한 VOCs, trichloroethylene 등과 같은 미량 유기오염물질이 정수과정에서 충분히 제거되지 않아 잔존하기도 하며, 배수 및 급수과정에서 제거되지 않은 생분해성 유기물질에 의한 미생물 증식 등의 문제점이 지적되고 있다.^{4,5)}

일반적으로 자연수 중에는 유기할로겐 화합물은 농도가 낮고 복잡하며, 유기화합물 그 자체를 개별적으로 분석하는 것은 매우 어렵다. 수중에 존재하는 유기할로겐 화합물 중에는 발암물질이 많이 존재할 수 있으며, 염소소독에 의한 살균과정에서 부산물이 생성되므로 정수과정에서 유기할로겐 화합물과 전구물질을 제거할 필요가 있다. 이들 물질 중에는 활성탄흡착으로 제거가 용이한 것이 많은 것이 특징이다.

흡착성 유기할로겐물질(adsorbable organic halides, 이하 AOX라 함)은 소독과정에서 유기물분자에 대한 할로겐(Cl, Br, I)의 부착 정도를 측정하는 방법으로서, AOX는 총할로겐화합물(total halogenated organics)의 지표로 사용되고 있다. 소수성으로 높은 흡착성을 가지는 AOX는 생물학적 난분해성 물질로서 수생태계에 독성⁶⁾을 나타내며 인간에게도 발암성, 간, 신장, 혈액, 변이원성 등의 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이들 AOX와 같은 미량 유기물질들은 정수장 단위공정에서의 효율(산화, 응집, 흡착 등), 소독제의 적용, 그리고 급수관망의 유지관리 등을 포함하여 많은 부분에 영향을 미치는 요소이다. 그 중 NOM은

소독제와 반응하여 AOX, THM과 같은 소독부산물을 생성하는 전구물질로 알려져 있다. 그러나 현탁물질 제거와 소독을 주목적으로 하는 재래식 정수처리 방법으로는 미량유기물질이 충분히 제거되지 않기 때문에 고도정수처리의 필요성이 대두되고 있다.²⁾ 따라서 효율적인 유기오염물질의 제거를 위하여 막분리, 오존산화, 활성탄흡착, 생물분해 등이 단독 또는 조합공정으로 도입되고 있다.²⁾ 단위공정별 처리수에 존재하는 유기물질의 흡착성과 생분해 특성 등을 고려하여 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 분획을 조사하여 활용한다면 고도정수 공정에 도입되는 활성탄흡착 등의 단위공정 선정, 설계 및 유지관리를 효율적으로 수행할 수 있을 것이다. 그러나 고도정수처리 공정에서 원수 특성에 따른 운전인자의 최적화와 유지관리에 어려움을 겪고 있으며, 고도정수처리 유출수 중에 잔존하는 용존 유기물에 의한 이차 오염을 유발하는 문제점도 발생한다. 소독부생성물의 제어를 위하여 정수처리 공정에서는 DOC를 구분할 때 제거특성에 따라 생분해성 DOC와 흡착성DOC로 나누어 분석하지만 정확한 DOC의 제거특성을 이해하는데 한계가 있다.

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 DOC를 생분해성과 흡착성 유무를 기준으로 네 가지로 나누어 DOC 특성을 분석·평가하였다. 미생물에 의해 생분해 되는 BDOC (biodegradable DOC)와 분해되지 않는 nBDOC (non-biodegradable DOC)로 나누었고, 각각을 다시 활성탄 흡착성 유무에 따라 ADOC (adsorbable DOC)와 nADOC (non-adsorbable DOC)로 나누었다. 즉, 생분해되는 BDOC중에서 활성탄흡착도 되는 ABDOC (adsorbable and biodegradable DOC)와 활성탄흡착만 되지 않는 nABDOC (non-adsorbable and biodegradable DOC)로 구분하였다. 생분해되지 않는 nBDOC중에는 흡착성을 가지는 AnBDOC (adsorbable and non-biodegradable DOC)와 활성탄흡착성도 없는 nAnBDOC (non-adsorbable and non-biodegradable DOC)로 구분하였다. 여기서 활성탄흡착으로 제거 가능한 ADOC는 AnBDOC와 ABDOC의 합이 되며, 생분해성인 BDOC는 nABDOC와 ABDOC의 합이 된다.

고도정수처리장의 유출수 중에 잔존하여 소독제와 반응하는 소독부산물의 전구물질인 NOM을 비롯하여 미량유기오염물질, 배수관망에서 세균증식의 문제를 유발하는 BDOC (biodegradable dissolved organic carbon)를 최소화하기 위하여 낙동강을 원수로 하는 pilot 규모의 고도정수처리 공정을 운전하였다. 원수 및 단위공정별 시료의 DOC를 특성별로 분획하여 각 DOC의 제거량과 변환량을 조사하여 잔류 DOC를 최소화할 때 고도정수처리의 최적공정을 위한 기초 자료로 제시하고자 한다. 또한 각 공정별로 AOX (adsorbable organic halides)와 AOXFP (adsorbable organic halides formation potential)를 분석하였으며, 분획된 DOC농도와와의 상관성을 조사하였다.

2. 실험방법 및 분석

2.1. Pilot plant 공정

본 연구에서 사용된 pilot plant는 낙동강 중류에 위치하고 있으며 맛, 냄새, 조류 등을 비롯하여 미량유기물질에 의한 이차오염 방지를 위하여 고도정수처리 공정을 도입하고 있다. 고도정수처리 공정은 원수-응집·침전-사여과-오존산화-BAC 공정으로 구성되어 있으며, 각 처리수별로 DOC분포를 조사하여 분획 DOC, AOX, AOXFP의 변화특성을 조사하였다. 응집·침전 공정의 응집제는 폴리염화알루미늄(Poly aluminium chloride; PAC, $[Al_2(OH)Cl_{6-n}]_m$, 10% as Al_2O_3)을 15 mg/L로 주입했다. 사여과 공정에서는 120 m/day의 속도로 여과하며 부유물질을 제거하였다. 오존산화 공정은 직경 0.35 m, 높이 7.0 m, 유효용량 0.481 m³인 원통형 반응기를 제작하여 실험하였다. 오존주입농도는 1.0 mg/L, 접촉시간 10 min으로 운전하였고 잔류오존을 제거하기 위하여 저류조에서 30분 간 체류시킨 후 BAC 공정에 유입되었다. BAC 공정에서의 칼럼은 아크릴 재질로 규격 (Diameter×Height) 0.15 m×6.5 m, 유효용적 0.04 m³이였으며, 유량은 2.94 L/min, 선속도 10 m/hr, EBCT는 15 min으로 운전하였다. 활성탄은 Calgon사의 입상활성탄(F-400 H)을 사용하였다.

2.2. 일반 수질항목 및 AOX (FP)의 분석

각 공정별 처리수의 분석항목은 수온, DO, pH, KMnO₄, 소비량, DOC, AOX, AOXFP이었으며, 일반 수질항목 분석은 수질공정시험법에 의거하였으며, DOC는 TOC Analyzer (shimadzu, TOC-5000A)로 측정하였다.

총할로겐화합물의 지표로 사용되는 AOX는 자연수 중에 저농도로 존재하고, 상대적으로 유기할로겐화합물보다 무기할로겐화합물의 양이 많기 때문에 유기화합물 그 자체를 분석하는 것은 곤란하다. 따라서 AOX와 AOXFP는 이들 유기할로겐화합물이 활성탄에 흡착이 용이한 성질을 이용하는 AOX Analyzer (Euroglas, ECS1600, Germany)를 사용하였고, 분석은 독일 실험방법 DIN 38409-H14를 따라 측정하였다.⁸⁾

시료는 미리 정제수로 잘 세정한 유리병에 기포가 생기지 않도록 채취하였고 황산(1+5)으로 대략 pH 2가 되도록 조정하였다. 잔류염소의 제거가 필요한 경우에는 sodium sulfite (Na₂SO₃)를 소량 첨가하였다. 시료는 nitric acid로 산성화시켜 활성탄에 대한 친화력을 높인 후 활성탄을 넣고 1hr 교반하였다. 교반 후에는 membrane filter로 여과하여 할로겐화합물이 흡착된 활성탄을 filter에 모으고, 무기할로겐을 제거하기 위해 nitric acid용액으로 씻었다. 활성탄이 담긴 filter를 furnace에서 1,000℃로 열분해하면 hydrohalides가 생성되고, 이것은 microcoulometric titration cell로 보내져서 염소농도로 정량하였다. 시료중의 AOXFP의 정량은 시료중의 AOX생성 전구물질을 먼저 chlorination 시킨 후 AOX 분석을 수행하였다. Chlorination은 유리병에 head space 없이 시료를 취해 Cl/DOC=3 mg/mg 비로 NaOCl을 가하고, 20℃의 암실에서 24±2 hr 반응시켰으며, chlorination 후에는 유리 잔류염소가 존재하므로, 반응이 종료되는 시간에 초기 Cl주입량에 근거하여 sodium sulfate (Na₂SO₃)를 가하여 잔류염소를 제거하였다. AOXFP는 chlorination으로 생성되는 AOX량으로 정의하므로 chlorination 후의 AOX량에서 chlorination전의 초기 AOX를 뺀 값으로 계산되었다. 잔류염소농도는 Standard Methods의 DPD colorimetric method에 따라 측정하였다.

2.3. DOC 분획방법

정수처리수의 배수과정에서 발생하는 미생물의 재증식을 평가하기 위하여 정수처리수 중의 생분해성 유기물농도인 BDOC를 측정한다. BDOC를 측정하는데 제안된 방법 중에는 시료 환경 중에 존재하는 세균을 분석시료에 식균하는 방법과 세균을 부착시킨 칼럼에 시료를 순환시키는 방법 등을 이용하여 DOC의 감소농도로써 계산한다. 특히, 저농도의 BDOC를 측정하기 위해서 Van der Kooij 등은 시료 중의 세균의 최대 증식량과 DOC의 감소량이 직선관계를 나타내는 것으로 부터 BDOC를 구하는 방법을 제안⁹⁾하였고, Servais 등은 배양과정에서 세균의 치사율을 고려하여

BDOC를 구하였다.^{10~12)}

본 연구는 Servais 등이 제안한 방법을 기초로 하여 Nishijima 등이 제안한 방법을 이용하여 고도정수처리 공정의 pilot plant 원수 및 처리수를 사용하여, 서론에서 설명한 바와 같이 AnBDOC, nABDOC, ABDOC, nAnBDOC의 네 가지로 분류하였다.^{10~15)} DOC는 시료를 0.45 μm membrane filter로 여과한 후 TOC분석기를 이용하여 측정하였으며, 분획된 DOC의 구분은 Fig. 1에 나타냈으며, 이 등의 논문에서 세부 시험방법을 나타냈다.¹⁶⁾

시료의 DOC를 분획하기 위하여 우선 0.2 μm membrane filter로 여과하여 멸균한다. Fig. 2 및 이 등의 논문에서 나타낸 바와 같이,^{11,16)} 흡착성인 ADOC의 분석은 membrane filter로 여과한 시료 100 mL에 분말 활성탄 일정량(1 g)을 첨가하고, shaker에서 3일 교반 후, 남아있는 시료의 DOC(이하 DOC1이라 함)를 측정하여 활성탄흡착에 의해 제거되는 부분 즉, 초기 DOC (TDOC)에 DOC1을 뺀 값을 ADOC라 하였다. 생분해성을 나타내는 BDOC는 농축·여과 전 시료의 식물성 플랑크톤이나 동물성 플랑크톤이나 기타 현탁성 물질을 제거하기 위해서 2.0 μm membrane filter로 여과한 것을 식중액으로 사용하였다. 이 식중액 2 mL를 0.2 μm membrane filter로 여과한 시료 200 mL에 첨가하고, 20°C의 암소에서 7일간 배양한 후 DOC(이하 DOC2라 함)를 측정하여 제거되는 부분을 BDOC라 하였다.

배양 후 시료는 AnBDOC와 nAnBDOC를 포함하고 있으므로 배양 후의 시료를 ADOC를 측정하는 것과 동일한 방법으로 측정한다. 배양 후 시료의 DOC2에서 흡착된 후 남은 DOC(이하 DOC3이라 함)을 뺀 것을 AnBDOC라 하고, 생분해 및 흡착 후 남아있는 DOC3을 nAnBDOC로 하였다. 즉, ABDOC는 흡착성인 ADOC에서 AnBDOC를 뺀 값이며, nABDOC는 생분해성인 BDOC에서 ABDOC 뺀 값으로 정의하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 공정별 일반항목의 검출현황

정수처리 공정별 DOC 분포변화를 확인하기 위하여 일반수질항목을 분석하여 결과를 Table 1에 나타냈다.

Table 1은 각 공정별 일반수질 항목을 나타냈다. 여기서 원수의 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 농도가 수온이 저하되는 겨울에는 최대 0.4 mg/L까지 증가하는 경우도 있었으나 연중 분석한결과 먹는 물 수질기준인 0.5 mg/L를 초과하는 경우는 없었으므로 이 기간에는 전염소 처리는 하지 않고 운전하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 원수 중의 DOC는 3.91 mg/L이었으며 응집·침전 공정 후에는 2.52 mg/L로 35.6% 감소하였고, 사여과로는 2.38 mg/L로 감소하여, 재래식 정수처리 공정만을 적용할 경우에는 KMnO_4 소비량도 유사한 경향으로서 유기물의 제거능이 매우 낮은 것으로 나타났다. DOC의 농도가 오존산화 후에는 1.44 mg/L, BAC 공정 후에는 0.93 mg/L로 크게 감소되었지만, 잔류 유기물질에 의한 이차오염 물질의 생성 가능성이 예측된다. 손 등의 연구결과에 의하면 DOC당 생성되는 THMFPP가 hydrophobic DOC에서 28.1~56.5 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 을 나타내며,⁴⁾ 염 등의 연구결과에서는 DOC당 TOX의 생성능이 80~250 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 보고⁵⁾하고 있으며, hydrophobic DOC당 AOXFP는 162.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 을 생성하게 된다. 그러므로 소독공정으로 생성되는 AOX의 저감을 위하여 효과적인 DOC의 제어가 요구된다. 또한 수도관에서 BDOC 농도가 0.08~1.45 mg/L의 범위에 증가할 때, 부착성 및 부유성 미생물도 증가하는 것으로 보고되므로¹⁷⁾ 배수관에서의 미생물 재성장을 억제하기 위하여 유기물의 효율적인 제거가 중요하게 된다. 이러한 연구결과에 의하여 BAC 공정 후에 잔류하는 DOC의 농도로 인하여 소독공정에서 상당량의 AOX와 THM 생성 및 미생물의 재성장이 예측된다. 또한 각 처리공정별 DOC의 제거 가능성을 예측하고 효과적으로 제어하기 위해서 DOC분포 분석이 요구된다.

3.1.1. 원수의 DOC분포 특성

Fig. 2와 같이 각 처리 공정별 DOC 분포를 분석한 결과, 원수 중에는 TDOC가 3.91 mg/L이었으며, nABDOC,

Table 1. Water qualities in pilot plant (average±standard deviation, n=8)

Items	pH	Temp. (°C)	DO (mg/L)	KMnO_4 (mg/L)	DOC (mg/L)
Raw water	7.3±0.4	15.5±2.2	9.8±1.5	5.06±0.6	3.91±0.5
Coagulation sedimentation	7.4±0.3	15.4±1.1	9.7±0.5	1.90±0.4	2.52±0.2
Sand filtration	7.6±0.2	15.7±1.1	8.2±0.8	1.90±0.5	2.38±0.2
Ozonation	6.9±0.3	15.9±1.2	10.7±0.5	1.58±0.4	1.44±0.2
Biological activated carbon	7.2±0.2	15.8±0.9	6.9±0.8	0.32±0.4	0.93±0.2

	Removed DOC		Residual DOC	
	nABDOC	ABDOC	AnBDOC	nAnBDOC
Raw water	0.95	0.79	1.71	0.47
Cog./Sed	0.62	0.33 0.13	0.65	0.56 1.15 0.08 0.39
Sand filter	0.68	0.27 0.11	0.67	0.66 1.05 0.08 0.39
Ozonation	0.80	0.15 0.25	0.54	1.15 0.56 0.27 0.20
BAC	0.83	0.12 0.46	0.32	1.40 0.31 0.29 0.18

Fig. 2. Variations of DOC fractions in each process (value: average, n=5, unit: mg/L).

ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC는 각각 0.95, 0.79, 1.71, 0.47 mg/L로 나타났다. 즉, 흡착으로 제거 가능한 ADOC (AnBDOC + ABDOC)는 2.50 mg/L로서 생분해로 제거 가능한 BDOC (nABDOC + ABDOC) 1.74 mg/L보다 약간 많은 것으로 나타났다. 생분해로 제거가 어려운 nBDOC (AnBDOC + nAnBDOC)는 2.18 mg/L, 흡착으로 제거되지 않는 nADOC (nABDOC + nAnBDOC)는 1.42 mg/L로 존재하는 것으로 나타났다. Kim 등의 연구결과에 의하면 일본 Minaga호에서 DOC의 평균농도가 2.3 mg/L일 때 ADOC가 90%를 차지하였으며 BDOC는 10% 이하로 보고¹³⁾하고 있으며, Chen 등은 중국의 정수처리장 원수에 포함된 BDOC를 0.97 mg/L로 보고¹⁸⁾하고 있다. 본 연구의 대상 시료의 원수는 동절기에 채수되어 수중에서 미생물분해가 늦어져서 BDOC 농도는 상대적으로 일본의 Minaga호 보다 높은 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

3.1.2. 응집·침전 및 사여과 처리수의 DOC분포 특성

응집·침전 공정 후, nABDOC, ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC의 분획 DOC농도가 각각 0.33, 0.65, 1.15, 0.39 mg/L이었으며, 그 제거율은 각각 65.5, 17.1, 32.8, 16.1%로서 nABDOC의 제거율이 가장 높았으며, AnBDOC와 nAnBDOC가 상대적으로 낮은 제거율을 나타냈다.(Fig. 2) 분획 DOC를 생분해성과 흡착성의 유무에 따라 구분하였을 때, BDOC, nBDOC, ADOC, nADOC의 농도는 각각 0.98, 1.54, 1.80, 0.72 mg/L로서 제거율은 43.6, 29.2, 27.9, 49.2%로 나타나 BDOC와 nADOC가 약 43% 이상의 제거율을 나타내었으며 ADOC와 nBDOC는 상대적으로 낮은 것을 알 수 있었다. 응집·침전 공정으로 1.39 mg/L의 TDOC가 제거되어 35.6%의 제거율을 나타냈다. 응집·침전 공정으로 제거된 TDOC 중에서 BDOC (0.76 mg/L)와 ADOC (0.70

mg/L)가 유사한 농도로 제거되었으며, 잔류하는 TDOC 중 생분해와 흡착으로 제거 가능량으로 구분할 때, BDOC 38.9%, ADOC 71.5%로서 흡착 공정으로 제거 가능한 물질이 더 많이 차지하는 특성을 나타내어 원수의 DOC 분포와 유사하게 나타났다.

사여과 공정 후에는 nABDOC, ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC의 농도가 각각 0.33, 0.65, 1.15, 0.39 mg/L를 나타내어, nABDOC가 16.5%, AnBDOC가 8.8% 제거되었고 그 외의 분획 DOC는 거의 제거되지 않는 것으로 나타났다. 사여과 공정은 시료 중의 부유물질 제거를 목적으로 한 공정으로서 각 분획 DOC 농도의 제거율이 응집·침전 공정 보다 낮게 나타났다.

3.1.3. 오존산화 처리수의 DOC분포 특성

오존산화 공정 후에는 nABDOC, ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC의 농도가 각각 0.15, 0.54, 0.56, 0.20 mg/L이었으며, 그 제거율은 각각 45.8, 20.5, 47.0, 49.5%였다. 오존산화 공정으로 제거된 TDOC농도 중에서 nAnBDOC의 제거량이 가장 높은 비율을 차지하는 것으로 나타났다. nAnBDOC의 단위공정별 제거율은 응집·침전 공정 16.1%, 사여과 공정 0.5%, BAC 공정 9.6%, 오존산화 공정으로 49.5%가 제거되는 것으로 나타나 nAnBDOC 제거에는 오존산화 공정이 가장 효과적인 것으로 나타났다. 제거된 TDOC 중에서 각 분획 DOC가 차지하는 비율이 AnBDOC (51.9%) > nAnBDOC (20.4%) > ABDOC (14.6%) > nABDOC (13.2%) 순으로서 AnBDOC가 가장 많이 제거되었다.

오존산화 후 잔류하는 TDOC는 1.44 mg/L로서 39.8%의 단위공정 제거율을 나타냈으며, 생분해성과 흡착성의 유무에 따라 구분했을 때, BDOC, nBDOC 및 ADOC, nADOC의 농

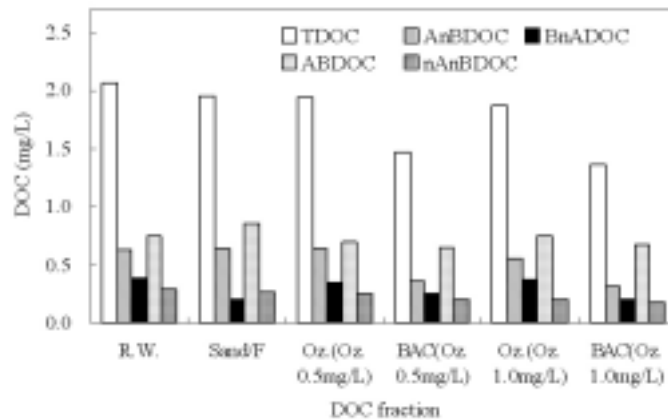


Fig. 3. Variations of DOC fractions by ozonation.

도는 각각 0.69, 0.76 및 1.10, 0.35 mg/L를 나타내었다. 오존산화로 잔류하는 DOC중 생분해성(47.6%)과 흡착성 DOC(76.0%)가 차지하는 비율이 사여과수 보다 각각 8.9, 3.8%씩 증가하는 경향을 나타냈으며, 흡착 공정과 생분해 공정의 병행으로 잔류 DOC를 저감해야 할 것으로 나타났다.

3.1.4. BAC 처리수의 DOC분포 특성

BAC 공정 후의 분획 DOC인 nABDOC, ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC의 농도가 각각 0.12, 0.32, 0.31, 0.18 mg/L이었으며, 그 제거율은 각각 16.9, 39.6, 44.5, 9.6%로서 흡착으로 제거되는 ADOC의 제거율이 가장 높게 나타났다. BAC 공정의 처리수에서 검출된 ABDOC와 AnBDOC는 BAC 공정에서 제거될 수 있는 농도이지만 잔류하고 있는 것은 BAC 공정이 충분한 기능을 하지 못하는 것으로 판단된다. 여기서 nAnBDOC와 nABDOC의 제거된 농도가 모두 0.02 mg/L로서 매우 낮게 나타났으며, 미생물분해로만 제거되는 nABDOC의 낮은 제거효율로부터 BAC 공정의 생물학적 분해 효과가 낮은 것을 알 수 있다. 전체 제거된 TDOC농도 중에서 각 분획 DOC가 차지하는 비율은 AnBDOC (49.1%) > ABDOC (42.2%) > nABDOC (5.0%) > nAnBDOC (3.8%) 순으로서 BAC 공정에서 흡착성인 ADOC (AnBDOC와 ABDOC) 91.2%가 제거되었다.

BAC 공정 후의 TDOC는 0.93 mg/L로서 단위공정 제거율이 35.1%, 전체공정으로는 76.2% 제거되었다. 잔류 TDOC를 BDOC, nBDOC 및 ADOC, nADOC로 구분했을 때의 농도는 각각 0.45, 0.49 및 0.63, 0.30 mg/L로서 ADOC의 제거율이 가장 높았으나, BAC 공정 후에도 잔류하는 ADOC의 농도가 가장 높으므로 흡착 공정의 개선으로 제거 가능할 것으로 판단된다.

결론적으로 BAC 공정에서 제거되는 ADOC가 크게 감소되

었으나, 잔류하는 0.63 mg/L의 ADOC와 생분해성인 BDOC 0.45 mg/L로 부터 향후 배수관내에서 미생물 증식이 예상된다. 연구기간 중 BAC 공정이 생물활성탄(biological activated carbon)으로 운전되고 있었으나, EBCT가 15 min으로 짧았으며, 생물활성탄으로 활성탄 표면에 증식된 미생물로 인하여 유기물의 분해기능을 발휘하는 반면에, 활성탄에 형성된¹⁷⁾ 생물막이 활성탄을 덮고 있는 상태가 되어 상대적으로 활성탄의 흡착기능의 일부가 상실되었기 때문으로 판단된다. 따라서 ADOC 및 BDOC를 충분히 제거할 수 있도록 EBCT의 증가나 재생주기 등의 운전조건 개선으로 미생물 증식과 같은 이차오염을 방지해야 할 것으로 나타났다.

3.2. 오존주입량에 따른 DOC 분포변화량

고도정수처리 공정의 pilot plant에서 오존주입량을 0.5 mg/L과 1.0 mg/L로 증가시켰을 때 DOC성분의 변화를 조사하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. Pilot plant는 응집·침전 공정이 생략되었으며, 그 외의 운전조건은 상기의 실험조건과 동일하였다. 원수의 TDOC와 분획 DOC인 nABDOC, ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC의 농도는 각각 2.06, 0.39, 0.75, 0.63, 0.29 mg/L를 나타냈으며, BAC 공정 (오존 1.0 mg/L주입) 후의 농도는 각각 1.36, 0.20, 0.67, 0.31, 0.18 mg/L를 나타냈다. 이때, TDOC, nABDOC, ABDOC, AnBDOC, nAnBDOC의 제거율은 각각 34.0, 48.7, 10.7, 50.8, 37.9%로서 분획된 DOC중에서 흡착으로 제거되는 AnBDOC의 제거율이 가장 높은 것으로 나타났다.

오존주입농도의 증가에 따른 nABDOC의 변화를 조사한 결과 사여과에서 0.21 mg/L를 나타냈으나, 오존 0.5 mg/L 주입 후에는 0.35 mg/L로, 오존 1.0 mg/L 주입 후에는 0.38 mg/L로 생분해성이 증가하였고, BAC 공정 후에는 다시 감소하였다. 오존주입농도를 0.5와 1.0 mg/L로 증가시켰

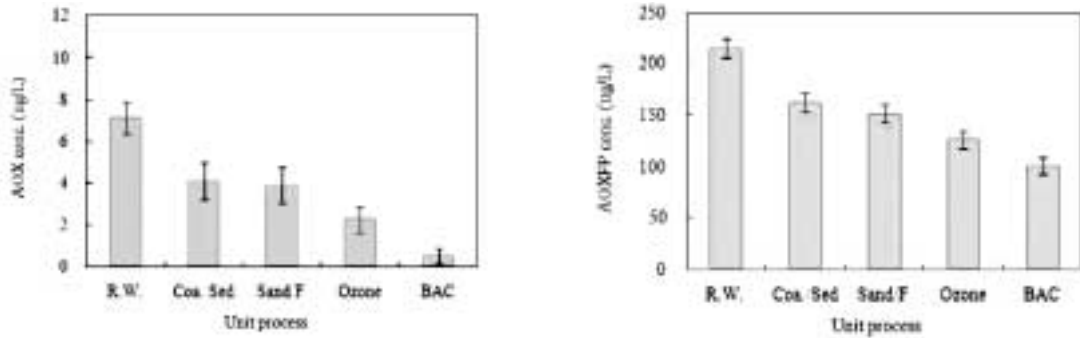


Fig. 4. Variations of AOX and AOXFP average concentrations in water treatment processes. (error bar: standard deviation, n=5).

을 때 nAnBDOC의 농도는 0.25와 0.20 mg/L로서 감소량이 매우 적게 나타나, 오존산화에 의한 산화효과를 증대시킬 필요가 있는 것을 알 수 있다. 오존주입 농도의 증가에 따라 AnBDOC는 각각 0.64, 0.55 mg/L로 감소되었고, BAC 공정 후에는 각각 0.36, 0.31 mg/L 잔존하여 BAC 공정에서 활성탄이 충분한 흡착능을 가지지 못하는 것으로 나타났다.

3.3. 공정별 AOX와 AOXFP의 변화

고도정수처리 공정에서 염소소독으로 배수관내에서 일정 농도 이상의 소독능을 유지하여 미생물로 인한 질병을 예방하고 있다. 그러나 염소소독으로 인한 수중의 유기물들이 염소와 반응하여 건강상에 위해를 줄 수 있는 소독부산물들이 생성되는데, 이들 중에서 일부는 발암성이 있는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어 유럽에서 규제대상이 되고 있는 흡착성 유기할로겐(AOX)은 대부분 인공적으로 합성된 것으로서 소수성이면서 생분해가 곤란하고 일부는 발암성을 나타내고 있으므로 수생태계의 위해성 측면에서 주목 받고 있다.

Fig. 4에는 고도정수처리장의 각 공정별로 AOX 및 AOXFP의 생성농도를 조사한 결과이다. Pilot plant 유입수의 AOX는 7.1 µg/L, 응집·침전 공정 후에는 4.1 µg/L까지 감소하여 42.3% 제거되었으며, 오존산화·활성탄흡착 공정 후에는 0.5 µg/L로 92.8% 감소하였다. AOXFP는 염소소독 과정에서 생성되는 AOX의 농도로서 정수처리장 원수 중에 215.3 µg/L로 검출되어 AOX 7.1 µg/L 보다 약 30배 존재하는 것으로 나타났다. 응집·침전 공정 후에는 162.0 µg/L로

감소하였으며, 사여과, 오존산화, 활성탄흡착 공정으로는 각각 151.4, 125.9, 100.7 µg/L로 감소하여 전체 공정상 53.2% 감소하였다. 음용수 중의 AOXFP농도에 관한 기준은 설정되어 있지 않지만, 안전성 측면에서 BAC 공정 후에도 잔존하는 AOXFP를 더욱 효과적으로 저감시킬 수 있는 대책이 요구될 것으로 판단된다.

3.4. DOC와 AOXFP와의 관계

염소산화 또는 소독과정에서 생성되는 AOX 및 AOXFP는 수중의 용존유기물 농도와 분자량 등과 관계하게 되므로 각 분획 DOC와의 상관관계를 조사하였다. Table 2의 AOX/DOC (µg Cl/mg C)비는 할로겐화 된 유기물의 정도를 나타내고 있으며, AOXFP/DOC (µg Cl/mg C)는 단위무게 DOC 당 생성 가능한 AOX의 양을 의미하고 있다. 할로겐화 된 유기물의 비가 BAC 공정처리수가 0.55로서 원수인 1.82 (µg Cl/mg C)의 범위까지 할로겐화가 되었다. 특이한 점은 유기물의 할로겐화 가능량인 AOXFP/DOC 비는 정수처리가 진행됨에 따라 값이 증가하여 활성탄흡착 공정에서는 108.1 µg Cl/mg C에 이르렀다. 정수처리 공정에서 DOC의 농도 감소와 함께 AOX농도 감소도 동시에 일어나 AOX/DOC 비율이 감소되고 있으나, DOC에 비하여 AOXFP의 감소량은 상대적으로 낮아서 AOXFP/DOC의 비율이 증가되어 잔존 DOC 당 AOX 생성잠재력은 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 다른 연구자들은 TOC당 AOX의 생성비율이 humic acid의 경우에는 230~288 µg Cl/mg C로 보고하고 있으며, fulvic

Table 2. Variation of AOX/DOC in water treatment processes (unit : µg Cl/mg C) (average±standard deviation, n=5)

Items	AOX/DOC	AOXFP/DOC	AOXFP/ADOC
Raw water	1.82±0.43	55.05±10.9	86.29±14.8
Coagulation/Sedimentation	1.63±0.50	64.31±6.87	90.00±10.7
Sand filtration	1.64±0.48	63.53±10.7	88.02±11.0
Ozonation	1.57±0.39	87.74±10.3	115.50±15.2
Activated carbon	0.55±0.29	108.05±14.8	159.59±17.6

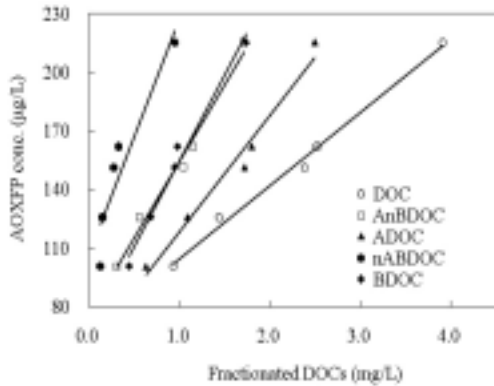


Fig. 5. Correlation between AOXFP and DOCs concentration in water treatment processes. Equation : nABDOC vs. AOXFP($y=119.83x+107.44$, $r^2=0.88$), AnBDOC vs. AOXFP ($y=78.16x+76.55$, $r^2=0.98$), BDOC vs. AOXFP($y=87.94x+66.83$, $r^2=0.98$), ADOC vs. AOXFP($y=59.47x+59.05$, $r^2=0.97$), DOC vs. AOXFP($y=37.45x+67.33$, $r^2=0.99$).

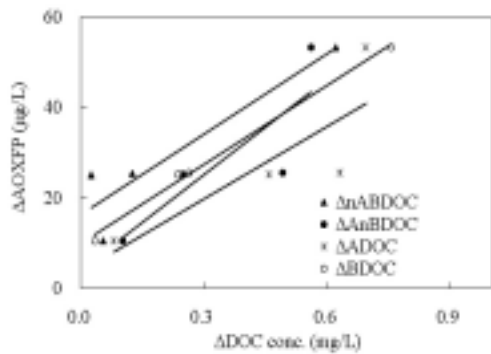


Fig. 6. Correlation between AOXFP and DOC concentration in water treatment processes. Equation : nABDOC vs. AOXFP($y=58.93x+16.48$, $r^2=0.86$), AnBDOC vs. AOXFP($y=69.95x+4.15$, $r^2=0.70$), BDOC vs. AOXFP($y=58.01x+9.96$, $r^2=0.99$), ADOC vs. AOXFP($y=53.07x+3.92$, $r^2=0.67$).

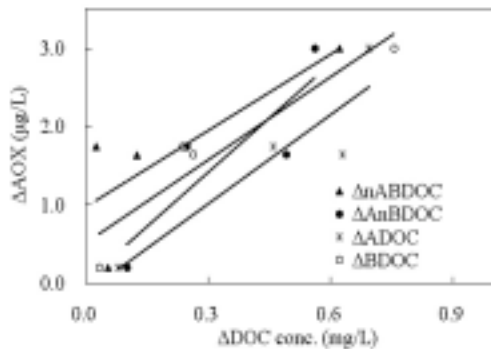


Fig. 7. Correlation between AOX and DOC concentration in water treatment processes. Equation : nABDOC vs. AOX($y=3.25x+0.98$, $r^2=0.63$), AnBDOC vs. AOX($y=4.62x+0.03$, $r^2=0.74$), BDOC vs. AOX($y=3.53x+0.51$, $r^2=0.89$), ADOC vs. AOX($y=3.79x-0.12$, $r^2=0.84$).

acid에서는 136~232 $\mu\text{g Cl/mg C}$ 로 보고하고 있지만,¹⁹⁾ 본 연구결과에서는 DOC당 AOX의 생성비율이 훨씬 낮은 수준인 것으로 나타났다. ADOC의 농도에 따른 AOXFP의 생성비율도 86.3~159.6 $\mu\text{g Cl/mg C}$ 로서 다소 낮은 수준으로 나타났다.

Fig. 5는 각 분획 DOC의 농도에 따른 AOXFP 생성농도와의 상관관계를 조사한 결과이다. AOXFP농도와 각각의 분획된 DOC ($r^2=0.99$), ADOC ($r^2=0.97$), BDOC ($r^2=0.98$), nABDOC ($r^2=0.88$), AnBDOC ($r^2=0.98$)농도와 상관계수 r^2 값이 0.88 이상의 높은 상관성을 나타냈다. 그리고 각 분획된 DOC의 농도분포가 AOXFP의 생성율에 영향을 미치는 알아보기 위하여 Fig. 6과 7에 AOX와 AOXFP의 농도 변화량과 ADOC, BDOC, AnBDOC, nABDOC의 농도 변화량을 나타내었다. AOX와 AOXFP는 각 분획 DOC 농도의 변화량과의 상관계수, r^2 값이 약 0.63 이상으로 나타났다. AOXFP 농도변화량과 nABDOC, BDOC, ADOC와의 기울기 값이 각각 58.9, 58.0, 53.1로서 대체로 유사한 경향을 나타냈으며, AnBDOC는 69.9로 높은 상관성을 나타내므로 할로겐화 물질을 예측하는데 중요한 지표로 이용될 것으로 판단된다. AOX와 AnBDOC 농도의 변화량과의 기울기도 4.62로서 상대적으로 높은 것으로 나타났다. AOXFP의 농도는 시료 중에 존재하는 불포화 결합이나 방향족 물질의 함량이 많을수록 흡착성이 크게 되며⁴⁾ 이러한 물질은 본 연구에서는 분획된 DOC 중에서 ADOC 형태로 구분된다. 따라서 흡착성유기 할로겐 물질인 AOX 및 AOXFP의 농도 변화는 AnBDOC와 같은 흡착성 유기물질이 중요한 변수가 될 것으로 판단된다. 이러한 결과는 타 연구결과^{20,21)}에서도 유사한 수준으로 보고되고 있다.

4. 결론

- 1) 정수처리장 원수의 DOC분획 분석결과 TDOC 3.91 mg/L 중에서 흡착과 생분해성 DOC가 각각 2.50, 1.74 mg/L로서, 흡착 공정으로 가장 많은 DOC를 제거하는 것으로 나타났으며, 제거되지 않는 nAnBDOC 0.47 mg/L는 오존산화 공정이 요구되는 것으로 판단된다. 응집·침전 공정 후에도 유사하게 흡착성 DOC를 많이 함유하는 것으로 나타났다.
- 2) 오존산화 공정이 흡착과 생분해 공정으로 제거되지 않는 nAnBDOC를 0.2 mg/L로 49.5% 제거하여, nAnBDOC의 감소에 오존산화 공정이 가장 효과적으로

나타났다. 오존산화 후에는 ADOC가 76.0%, BDOC가 47.6%를 차지하므로 흡착 및 생분해 공정을 병행하여 잔류 DOC를 저감해야하는 것으로 나타났다.

- 3) BAC 공정으로 ADOC가 91.3% 제거되었고, 공정 후에도 BDOC와 ADOC는 각각 0.45, 0.63 mg/L 잔류하고 있으므로 EBCT 증가, 재생주기 등을 개선하여 효율적인 운전이 요구되는 것으로 나타났다.
- 4) 정수처리장의 원수 중 AOX 7.1 $\mu\text{g/L}$ 는 오존산화와 GAC 공정 후에는 0.51 $\mu\text{g/L}$ 로 감소하여 독일의 음용수 수질기준을 충분히 만족하고 있었다. AOXFP는 원수에서 215.3 $\mu\text{g/L}$ 로 AOX 보다 약 30배 존재하였으며 BAC 공정 후에도 100.7 $\mu\text{g/L}$ 로 잔존하고 있으므로 발암성물질의 억제차원에서 용존유기물의 효과적인 제어해야 하는 것으로 나타났다.
- 5) 할로겐화 된 유기물 비 AOX/DOC가 0.55~1.82 ($\mu\text{g Cl/mg C}$)의 범위에서 할로겐화가 되어 AOXFP의 제어를 위해서는 DOC의 제어가 중요함을 반증하고 있다. 또한 분획 DOC 중 AnBDOC의 농도변화가 AOX와 AOXFP 생성 농도 변화와 상관성이 높은 것으로 나타났다.

KSEE

사 사

본 연구는 2007학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참고문헌

1. 박영규, 이철희, “상수도고처리에서 UF-오존-생물활성탄의 처리능 평가”, 국제 환경문제포럼, 103~114(1997).
2. 이철희, 박영규, 강재형, 이순진, “낙동강 수계의 NH₃-N 검출 특성과 염소처리 부산물”, 대한환경공학회지, **18**(8), 983~990 (1996).
3. 内海英雄, 味蓼史, 鈴木澄麻, 中澤裕之, 藤田昌彦, 濱田 昭, “水中微量汚染物のアスとしての生物評價法の確立-細胞毒性, 變異原性, 發がんプロモーター活性-”, 衛生化學, **35**(4), 273~283 (1989).
4. 손희중, 정철우, 강임석, “상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계”, 대한환경공학회지 **26**(4), 457~466(2004).
5. 염철민, 최유식, 조순행, 윤제용, “유기물 발생원에 따른 소독 부산물 생성능”, 한국물환경학회지, **19**(1), 127~133(2003).

6. Emmanuel, E., Keck, G., Blanchard, J., Vermande, P., and Perrodin, Y., “Toxicological effects of disinfections using sodium hypochlorite on aquatic organisms and its contribution to AOX formation in hospital wastewater,” *Environ. International*, **30**, 891~900(2004).
7. Salkinoja-Salonen, M., Uotila, J., Jokela, J., Laine, M., and Sasaki, E., “Organic halogens in the environment: Studies of environmental biodegradability and human exposure,” *Environ. Health Perspect.*, **103**(5), 63~69(1995).
8. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung DEV, DIN 38409, H14, Säulenmethode, (1985).
9. Van der Kooij P., Visser, A., and Hijnen W. A. H., “Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water,” *J. Am. Water Works Assoc.*, **74**, 540~545 (1982).
10. Servais, P., Anzin, A., and Ventresque, Cl., “Simple method for determination of biodegradable dissolved organic in water,” *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**(10), 2732~2734(1989).
11. Servais, P., Billen, G., and Hascoet, M., “Determination of the Biodegradable fraction of Dissolved Organic Matter in waters,” *Water Res.*, **21**(4), 445~450(1987).
12. Frias, J., Ribas, F., and Lucena, F., “Comparison of methods for the Measurement of Biodegradable Organic Carbon and Assimilable Organic Carbon in water,” *Water Res.*, **29**(12), 2785~2788(1995).
13. Kim, W. H., Nishijima, W., Shoto, E., and Okada, M., “Pilot plant study on ozonation and biological activated carbon process for drinking water treatment,” *Water Sci. Technol.*, **35**(8), 21~28 (1997).
14. 김우항, “흡착평형에 도달한 생물활성탄에서 생분해성 DOC와 미량오염물질의 제거”, 대한환경공학회지, **21**(8), 1487~1495 (1999).
15. Nishijima, W., and Okada, M., “Particle separation as a pretreatment of an advanced drinking water treatment process by ozonation and biological activated carbon,” *Water Sci. Technol.*, **37**(10), 117~124(1998).
16. 이병천, 이순화, 이철희, “오존산화 공정에서 염색폐수가 혼합된 하수의 색도제거 및 분포특성 연구”, 대한환경공학회지, **29**(10), 1085~1092(2007).
17. 이지형, 안지숙, 김동윤. “수도관 재질에서 BDOC농도에 따른 미생물 성장에 관한 연구”, 대한환경공학회지, **19**(3), 403~414 (1997).

18. Chen, C., Zhang, X., He, W., Lu, W., and Han, H., "Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes th enhance organic material removal: A pilot test," *Sci. Total Environ.*, **382**, 93~102(2007).
19. Reckhow, D. A., Singer, P. C., and Malcolm, R. L., "Chlorination of humic materials: by-products formation and chemical interpretations" , *Environ. Technol.*, **24**(11), 1655~1664 (1990).
20. 이진경, "고도정수처리 공정에서 용존 유기물의 분자량분포와 TOX 및 TOXFP의 변화," 영남대학교 석사논문(1997).
21. Singer, P. C., "Humic substances as precursors for potentially harmful disinfection by- products," *Water Sci. Technol.*, **40**(9), 25~30(1999).