

정수처리공정에서 NOM 거동과 소독부산물 발생특성  
Characterization of NOM behavior and DBPs formation  
in water treatment processes

김상은<sup>1,\*</sup> · 구윤희<sup>2</sup> · 유명진<sup>2</sup> · 장현성<sup>1</sup> · 이수원<sup>1</sup> · 한선희<sup>1</sup>

Sang Eun Kim · Yeun Hee Gu · Myong Jin Yu · Hyun Seong Chang · Su Won Lee · Sun Hee Han

<sup>1</sup>서울특별시 상수도연구소 · <sup>2</sup>서울시립대학교 환경공학부

---

\* Corresponding author

E-mail : [sekim27@hanmail.net](mailto:sekim27@hanmail.net)

Tel : 02-2049-1068 Fax : 02-2049-1013

## Abstract

Disinfection by-products(DBPs) are formed through the reaction between chlorine and natural organic matter(NOM) in water treatment. For reducing the formation of chlorinated DBPs in the drinking water treatment, there is a need to evaluate the behavior of NOM fractions and the occurrence of DBPs for each fraction. Among the six fractions of NOM, the removal of HPOA and HPIN got accomplished through coagulation and sedimentation processes. Advanced water treatment processes were found to be most significant to remove the HPOA and HPON. It was found that HPOA made the most THMFP level than any other fractions and HPIA and HPOA formed higher HAAFP. The fraction of NOM with MW less than 1k Da was 32.5~54.3% in intake raw water. Mostly the organic matter with MW more than 1k Da was removed through coagulation and sedimentation in the drinking water treatment processes. In case of advanced water treatment processes, the organic matter with MW 1k~100k Da decreased by means of ozone oxidation for high molecular weight substances. As the result low molecular organic matter increased. In the BAC and GAC processes, the organic matter with MW less than 100k Da decreased.

**Key Words** : DBPs(disinfection by products), NOM(natural organic matter), THMFP, HAAFP, HPOA, HPIN, HPON

## 1. 서론

정수처리공정에서 천연유기물질(Natural organic matter ; NOM)은 인체에 유해한 소독부산물(Disinfection by-products ; DBPs) 생성의 전구물질로 작용하기 때문에 관심의 대상이 되고 있다.

NOM은 용해도(Solubility)를 기준으로 XAD 수지를 이용하여 분획하고 있으며 소수성(Hydrophobic), 반친수성(Transphilic), 친수성(Hydrophilic) 분획으로 나누는 것이 일반적이고, 최근에는 세분화하여 소수성 산/염기/중성, 친수성 산/염기/중성 등으로 분획한다.

Croue 등(2000)은 소수성 산성으로 분획된 유기물이 활성기를 많이 가지며 Trihalomethane(THM), Haloacetic acid(HAA)의 생성정도가 가장 높다고 지적하였다. 반면에 Hwang 등(2000)은 유기물을 소수성, 반 친수성, 친수성 산성과 중성, 친수성 염기, 콜로이드로 분획한 후 Trihalomethane formation potential(THMFP), Haloacetic acid formation potential(HAAFP) 생성실험에서 친수성 산성, 중성에서 높게 나타난다고 보고하였다. 이처럼 유기물 각 분획에서 주된 생성 소독부산물 종에 대한보고는 아직도 연구자에 따라 차이를 보이고 있다.

분자량 분포는 정수처리에 적용되는 처리공정의 효율에 영향을 준다. 일반적으로 고분자 유기물질은 저분자 유기물질에 비해 처리하기 용이하며, 특히 고분자 유기물질은 응집에 의해 처리될 수 있다. 중간분자 혹은 저분자의 유기물질이 입상 활성탄 여과 공정을 통해 더 잘 제거된다(Amy 등, 1998).

분자량분포에 따른 DBPs 생성능에 대한 연구에서 THM/DOC는 460 ~ 1만 Da에서 높게 나타났으나 경향성은 나타나지 않았고 저분자량에서 생성된 할로젠화 중간산물이 쉽게 분해되어 THM을 더 생성하기 때문에 분자량 감소에 따라 THM/Cl<sub>2</sub>는 증가하는 경향이 있다(Gang 등, 2002).

이러한 소독부산물의 생성 전구물질인 NOM의 특성 차이는 DBPs의 발생특성 뿐만 아니라 유·무기오염물질과의 반응성, 그리고 배수 시스템에서의 미생물 재증식 잠재능 등을 변화시키는 것으로 보고되고 있어 정수처리공정 및 배급수 시스템에서의 수질관리에서 그 중요도가 상당히 높다. 또한, DBPs의 생성과 관련하여 NOM의 함량뿐 아니라 구조 및 화학적 특성에 따라서 DBPs 생성능이 달라지기 때문에 이의 제어를 위해서는 NOM의 특성파악이 반드시 필요하다.

본 연구에서는 한강원수를 상수원으로 하는 정수처리 공정 처리수의 유기물에 대하여 소수성, 친수성 각각에 대하여 산성, 중성, 염기성으로 분획하고, 소독부산물 생성능의 발생특성을 평가하여 소독부산물 제어를 위한 정보를 제공하고자 한다.

## 2. 연구방법

### 2.1 개요

실험은 정수처리공정에서 NOM의 공정별, 계절별 변동특성을 파악하기 위하여 취수원수와 공정수를 계절별로 채수하여 NOM 특성화실험을 수행하였다. 유기물 특성으로는 겉보기분자량분포(Apparent molecular weight distribution; AMWD), XAD 수지를 이용한 NOM 분획, 그리고 총 유기탄소(Total organic carbon, TOC), 용존 유기탄소(Dissolved organic carbon, DOC) 및 UV 흡광도 등에 대해 분석하였다.

분자량 분포를 기준으로 분획된 시료와 Solubility를 기준으로 XAD 수지에 의해 분획된 시료에 대해서는 분획전의 취수원수 및 공정수와 더불어 소독부산물 생성능을 분석하였다.

소독부산물 생성능과 분자량분포 및 Solubility와의 상관성을 분석함으로써 소독부산물 제어를 위한 정수처리공정의 고도화 및 최적화에 이용할 수 있도록 하였다. 분자량분포 및 Solubility 분획 이외의 UV 흡광도 등의 유기물 지표와 소독부산물 생성능의 상관성분석을 통하여 소독부산물의 생성능 지표로써의 유의성을 검토하였다.

조사대상 정수장은 한강수계를 취수원으로 사용하고 있는 정수장 중 팔당댐에서 유하거리 약 6.5km에 위치한 강북취수장과 팔당댐에서 유하거리 약 18 km에 위치한 구의취수장을 선정하였다. Table 1에 대상정수장의 개요를 제시하였다.

**Table 1**

정수처리공정은 급속여과시스템을 채택하고 있으며 응집, 침전, 여과, 소독 공정으로 구성된다. 분석시료는 취수원수, 전 염소 처리 수, 응집 침전 수, 여과수를 채수하여 분석 하였다. 조사 시기는 계절별 변동 특성을 반영할 수 있도록 2005년 6월에서 2006년 3월까지 계절별 1회, 각 지점별로 총 4회를 분석하였다. 계절별 분석은 강우를 고려하여 선행미강우일수가 최소 3일이 되고 원수 탁도가 10 NTU 부근이 되는 시점으로 하였다. 샘플링 일자 및 조건은 Table 2와 같다.

**Table 2**

## 2.2 NOM 분획방법

본 연구에서 대상으로 하는 시료의 DOC는 4 mg/L 이하로 고도처리수의 경우에는 대부분 1 mg/L이하의 농도를 나타내었다. 따라서 NOM 분획을 위하여 시료를 농축하였고 고농도의 DOC를 갖는 농축원수를 이용하여 NOM 특성분석을 실시하였다.

농축방법으로는 NOM의 특성분석을 위한 isolation 방법으로 많이 사용되고 있는 RO 시스템을 이용하였으며, Kilduff 등(2004)이 제안한 방법에 따라 시스템을 Figure 1과 같이 구축하였다.

시스템은 크게 농축 전 입자 와 양이온 제거를 위한 전처리 시스템과 농축을 위한 RO 시스템으로 나뉜다. 먼저 전처리 시스템은 여과시스템과 양이온교환시스템으로 구성되며, 10  $\mu\text{m}$  pre-filter에 의해 큰 입자들을 제거한 후 Na-form의 양이온교환수지를 거쳐  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  등의 다가 양이온을 제거하여 막 표면에서 혹은 농축수에서 침적이 발생하지 않도록 하였다. 이후 5  $\mu\text{m}$ , 0.45  $\mu\text{m}$ 의 필터를 이용하여 DOC를 분리하였다. 전처리된 물은 Feed reservoir로 유입시키고 전처리가 완료된 후 RO 시스템을 가동하여 순환·농축시켰다. RO로 사용된 막은 유효면적 7.6  $\text{m}^2$ 의 Dow chemical co.의 FILMTEC TW30-4040을 이용하였다. 운전압력은 물질회수에 대한 Kilduff 등(2004)의 보고를 참조하여 시스템에서 가능한 최저압 490kPa로 운전하였다. 농축 전 시료의 DOC를 고려하여 대략 6~15배 정도의 농축율을 갖도록 하였다.

Figure 1

시료의 흡착 및 추출실험은 Leenheer(1981)가 제안한 방법에 기초하여 이루어졌다. 소수성 산성(Hydrophobic acid, HPOA), 소수성 염기성(Hydrophobic base, HPOB), 소수성 중성(Hydrophobic natural, HPON)과 친수성 산성(Hydrophilic acid, HPIA), 친수성 염기성(Hydrophilic base, HPIB), 친수성 중성(Hydrophilic neutral, HPIN)으로의 분획을 위하여 흡착 수지로는 XAD 8(Supelco사)과 AG-MP-50(Bio-rad사), Duolite A-7(Aldrich사)을 사용하였다.

수지흡착을 위한 칼럼은 원통형 유리칼럼( $\phi 25 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ )을 이용하였다. 두 종류의 수지 모두 실험에 사용하기 전에 세정 및 Conditioning을 수행하였다.

XAD 8은 0.1N NaOH로 24시간동안 침지시켜 두었다가 Acetone, Hexane, Methanol, 초 순수 순으로 세척하였으며, 0.1N NaOH와 0.1N HCl로 반복적으로 수지를 통과시켜 Conditioning을 수행하고, 흡착실험을 시작하였다.

Figure 2와 같이 RO 농축 시스템을 통해 농축된 시료 2.5 L를 pH 7이 되도록 하여 <math><10\text{ mL/min}</math>의 유량으로 XAD 8수지를 통과시키고 0.1N과 0.01N HCl로 용리하여 소수성 염기성으로 분획하였고, 유출된 시료를 pH 2로 조정하여 다시 XAD를 통과시킨 후 0.1 N NaOH로 용리하여 소수성 산성으로, 그 후 methanol로 용리하여 소수성 중성으로 분획하였다. 소수성 중성 분획의 경우 증발농축기를 이용하여 methanol을 증발시켰다. XAD 유출수를 AG-MP-50과 Dauolite A-7 수지를 순차적으로 통과시킨 후 각각 1N의  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 용리하여 각각 친수성 염기성과 친수성 산성으로 분획하였으며 암모니아를 제거하기 위하여 증발농축을 수행하였다. 마지막으로 최종 유출수는 친수성 중성으로 분획하였다.

### Figure 2

겉보기분자량 분포를 분석하기 위하여 UF membrane system을 이용하였으며, 각각의 시료수를 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 여과지로 여과 후 일정 분획분자량을 갖는 UF 평막을 사용하여 계단식(Cascade) 방법으로 여과한 후 DOC를 분석하였다. UF 평막은 겉보기 분자량 100K (100,000dalton), 1K (1,000dalton)를 사용하였다.

### 2.3 분석방법

DOC는 대상원수를 0.45  $\mu\text{m}$ 로 여과한 후 Persulfate-ultraviolet oxidation method(US. AWWA Standard Method 20th)에 따라 TOC 분석기(Multi N/C UV HS, Analytik Jena, Germany)로 분석하였다.

UV 흡광도는 203, 254, 272 nm에 대해서 측정하였다. 측정방법은 Ultraviolet absorption method(US. AWWA Standard Method 20th)에 따랐으며, 대상 시료를 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 여과지로 여과한 후 흡광광도계(UV-2101PC, Schmatzu, Japan)를 이용해서 시료의 흡광도를 측정하였다.

소독부산물 생성능을 측정하기 위한 염소처리방법은 기본적으로 Formation of trihalomethanes and other disinfection by-products(US. AWWA Standard Method 20th)에 따랐으며 염소주입량과 반응기간만을 변경하였다. Phosphate buffer solution을 50 mL 당 1 mL를 주입하여 pH 7로 고정하고 시료를 갈색병에 3/4가 되도록 채운 후 Sodium hypochlorite( $\text{NaOCl}$ )를 사용하여 주입비( $\text{Cl}_2/\text{DOC}$ )가 3이 되도록 염소처리를 하고 충분히 혼합한 후 Headspace가 없도록 시료를 채운 후 20°C의 암소에서 24시간 배양시켰다. THMs의 분석은 EPA methods에 따랐다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 취수원수의 NOM 특성

원수 중의 소수성과 친수성 구분을 Table 3에 나타내었다. 각 소수성 성분은 HPOB, HPOA, HPON의 합으로 친수성 성분은 HPIB, HPIA, HPIN의 합으로 구하였으며, 회수율을 고려하지 않고 분율을 계산하였다. DOC로서 소수성 성분은 30.0~60.0%였으며, 강우시 샘플링을 수행한 7월과 장마철로 강우의 영향을 완전히 배제할 수 없는 8월 원수의 경우 50% 이상을 나타내었으나, 동일하게 여름철이라고 볼 수 있고, 강우의 영향을 받지 않은 6월의 경우 38.5% 정도의 소수성 성분을 나타내었고, 다른 계절에는 친수성 성분이 더 높게 나타났다. 여름철 강우기에 나타나는 높은 소수성 성분은 토양에서 부식화된 휴믹 성분이 강우에 의해 유출되어 다량 유입되었거나, 소수성 성분이 높은 것으로 알려진 호소수의 영향을 강하게 받았기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 하지만 정확한 자료의 해석을 위해서는 팔당호 호소 수에 대한 분석과 강우강도 및 지속시간 등의 영향에 대한 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Table 3

UV<sub>254</sub>를 기준으로 분획된 성분에서 소수성 성분의 분율을 보면 DOC 기준으로 분획한 것에 비해 높게 나타났다. 이는 UV<sub>254</sub>가 불포화결합에 의한 흡광도를 나타내며 방향족 화합물의 지표로 사용된다는 것으로 볼 때의 결과와 상응한다고 생각된다. SUVA 값의 경우 계절별, 지점별로 차이가 있으나 소수성 성분에서 높게 나타났다.

Figure 3에는 원수에 대한 DOC 기준의 6종 분획의 결과를 나타내었다. 전 계절에 걸쳐 HPIN은 구의에서 33~43%, 강북에서 31~45%로 가장 높은 분율을 나타내었다. 특히 조류증식기인 봄철 3월의 경우, 각각 43%와 45%라는 높은 분율을 나타내었다. HPIN은 C5 이하의 short chain aliphatic amines, alcohols, carbohydrates, cyclic amides, polysaccharides, oligosaccharides 등으로 구성되며, 조류 등에 의해 기인하여 HPIN이 높아 질 수 있음을 알 수 있었다.

그 다음으로 HPOA가 높은 분율을 나타내었으며 구의와 강북에서 각각 18~40%, 21~40%를 나타내었다. HPOA는 휴믹물질을 대표하며, C5~C9 aliphatic carboxylic acids, 1, 2 ring aromatic carboxylic acids, 1, 2 ring aromatic phenols 등으로 구성되는 것으로 알려져 있다. 강우의 영향을 받은 7월과 8월에 약 40%의 높은 분율을 나타내었으며, 강북이 구의에 비해 다소 높게 나타나 앞서 언급한 바

와 같이 호소수의 영향을 직접적으로 받는 강북과 지천의 영향을 받는 구의에 있어 차이가 발생함을 알 수 있다.

HPIA와 HPIB도 구의에서 각각 7~16%, 7~13%를, 강북에서 각각 7~14%, 2~11%를 나타내었으며, 강북에서 조금 낮은 분율로 각각의 원수의 특성을 나타내었다. 특히 HPIB의 경우 강우기인 7월 강북의 경우 2%로 매우 낮은 분율을 나타내었다.

HPOB는 pyridine을 제외한 1, 2ring aromatic amines과 proteinaceous substances 등으로 구성되며, 두 정수장에 있어 2~7%로 가장 낮은 분율을 나타내었다. HPON의 경우 두 정수장에서 각각 7~17%, 6~17%로 나타났으며 강우기인 7월과 가을철 11월에 있어 다른 계절에 비해 높은 분율을 나타내었다.

UV<sub>254</sub>기준의 6종 분획 결과는 HPOA 성분이 DOC 기준으로 산정한 경우보다 높게 나타나 각각 27~74%, 33~72%를 나타내었다. 반대로 HPIN의 경우는 낮게 나타났으며 12~36%와 13~35%를 나타내었다. 이는 HPOA와 HPIN을 구성하는 유기물의 특성을 반영한 것으로 HPOA의 경우 방향족 성분을 주 구성성분으로 하기 때문에 그 지표가 되는 UV<sub>254</sub> 기준의 분율이 DOC 기준의 분율에 비해 높게 나타난다는 것을 알 수 있다. 그 외에 HPOB도 다소 감소되는 경향을 나타내었으나 HPIA, HPIB, 그리고 HPON에 있어서는 그다지 큰 차이나 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다.

### Figure 3

#### 3.2 처리공정별 NOM 거동 특성

Figure 4에는 처리공정에 따른 NOM 분획 조성을 나타내었다. 공정별 분획의 변동을 살펴보면 기존 정수처리 공정에서 전 염소처리에서 친수성 성분 중 HPIN이 주로 증가되었고 다른 분획 성분의 변화는 미미한 정도였다. HPON 등의 변동율은 크게 나타났으나 분율 자체가 그다지 크지 않았기 때문에 양적인 변화는 작았다. 전 염소처리에서 NOM의 감소는 염소에 의한 유기물의 분해 및 소독부산물 등의 생성에 기인하며, HPIN의 증가는 염소에 의한 조류 등의 미생물의 세포벽 파괴로 세포내부 유기물질인 IOM (Intercellular organic matter)의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

유기물의 제거는 주로 응집·침전에 의해 제거되었으며, 제거율의 차이는 있으나 모든 분획성분이 감소되는 경향을 나타내었다. 이 중 HPOA와 HPIN 성분이 가장 크게 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 NOM 중에 이 두성분이 차지하고 있는



분율이 높은 것과 관련된다. HPOA는 제거율과 제거량이 모두 높게 나타났으며, 이는 HPOA인 휴믹 산은 분자량이 크고 낮은 하전밀도를 가지고 있기 때문에 응집제 요구량이 적고 카르복실기 및 페놀기와 알루미늄이 결합하여 착화합물을 형성하여 제거되기 쉽기 때문으로 설명할 수 있다.

여과에 의해서는 모든 분획성분이 변동정도가 상당히 미미한 것으로 나타났다. 운전에 따라 유기물의 흡·탈착이 이루어지는 것으로 보이나 유기물의 제거기작은 없으며 변동정도는 무시할 수 있는 것으로 판단된다.

고도처리 공정에서 오존처리는 HPOA와 HPON을 주로 감소시키는 경향을 나타내었다. 이렇게 오존의 산화력은 소수성 성분에 대해서 높게 나타나며, NOM 중 친수성보다 전자를 많이 포함하고 불포화 결합이 상대적으로 많은 소수성 NOM 특히 HPOA에서 더 많은 무기화 반응이 이루어졌기 때문이라고 볼 수 있다. 또한 앞서 정수처리공정에서의 유기물에서 확인할 수 있었던 것처럼 오존처리에 의해 UV<sub>254</sub> 및 SUVA값은 뚜렷하게 감소되었던 것에 반해 친수성분의 명확한 증가를 가져오지는 않았다. 그러나 HPIA 성분은 미미하게 증가되었으며 여기에는 저분자량의 카르복실산 등이 포함된다.

BAC와 GAC에서는 모든 분획성분이 감소되는 경향을 나타내었으며, BAC에서는 생물분해에 따라 HPIN와 HPIA가 높은 제거율과 제거량을 나타내었고, 흡착에 의해 효과적으로 제거되는 것으로 나타나는 HPOA가 그다음 순으로 제거되었다. GAC에서도 HPIN의 제거가 효과적으로 이루어졌으며, HPOA와 HPON의 소수성 분획에서 제거정도가 높게 나타났다. 본 조사의 시작시기에 고도처리 파이롯 플랜트는 운전기간은 이미 1,000일을 넘어선 상태로 용존산소 등에 의한 활성탄 표면 산화에 의하거나, 피 흡착물질인 유기물이 흡착된 후 역세에 의해 회복이 완전하게 이루어지지 않은 상태에서 활성탄 표면의 작용기가 변화되어 흡착성의 변화가 이루어져 소수성 NOM 뿐만 아니라 친수성 NOM의 제거도 이루어졌을 가능성을 배제할 수 없다.

Figure 4

### 3.3 소독부산물 생성특성

Figure 5에는 정수장 공정 처리 수에 대한 THMFP/DOC를 나타내었다.

모든 계절과 공정에서 활성기가 많고 방향성이 높은 HPOA에서 생성능이 가장 높게 나타났으며 7월과 8월 강북정수장에서 HPIN에서 THMFP/DOC가 높게 나타난 것을 제외하고 다른 성분은 거의 유사한 생성능을 나타내었으며 계절에 따

라 HPOB와 HPON이 다소 높게 나타났다. 각 분획에 있어 공정별로 처리에 따라 대체적으로 감소되는 경향을 나타내었으나, 오존처리에 의해서는 오히려 증가되는 경향이 나타났다. 또한 전 염소처리 후의 변동이 크게 나타나 오존 및 염소에 의한 화학적 산화로 동일 분획 내에서의 물질 변환이 일어나 생성능에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

THMFP생성은 분획성분 중 THMFP/DOC가 높고 구성 분율도 높은 HPOA에서 높게 나타났으며 평균 38.8% 이었다. 또한 7월과 8월 이외에는 낮은 THMFP/DOC를 나타내었던 HPIN 성분은 낮은 생성능의 시기에서도 유기물 중의 높은 구성 분율로 인하여 평균 34.4% 라는 높은 기여율을 나타내었다.

### Figure 5

Table 4에서 THMFP 및 THMFP/DOC와 소독부산물 생성능과 상관성이 높은 것으로 알려진 유기물 지표의 상관성을 평가하였다. 분석에는 분획되지 않은 시료에 대한 결과만을 이용하였다. THMFP의 경우는 단순히 유기물의 총량을 의미하는 DOC를 제외하고는 모두 상관계수가 0.6 이상을 나타내었으며, 높은 생성능을 보였던 HPOA 분율과 가장 높은 상관성을 나타내었으나 계절별로의 상관성 분석결과를 보면 11월에 상당히 낮은 상관계수를 나타내어 지표로서의 안정성은 좀더 분석되어야 할 것으로 생각된다.

THMFP/DOC의 경우에는 생성능(강도)을 의미하고 있기 때문에 양적인 개념을 포함하고 있는 UV<sub>254</sub> 및 UV×DOC에서 다소 낮은 상관성을 나타내었고, 마찬가지로 HPOA 함량이 가장 높은 상관성을 나타내었다.

그러나 분획된 성분에 대하여 상관분석을 수행하면 다른 유기물 인자의 경우에는 낮은 상관성을 나타내었으며 UV<sub>253</sub>/UV<sub>203</sub>을 제외하고 모두 0.2 이하의 값을 나타내었다. UV<sub>253</sub>/UV<sub>203</sub>는 THMFP/DOC와 THMFP에 대해 각각 0.55와 0.58의 상관계수를 나타내었다. 이 흡광비는 치환되지 않은 벤젠(unsubstituted benzene)에 대해서는 0.027 정도의 낮은 값을 나타내고 휴믹산을 구성하는 물질 중 방향족 고리가 지방족 화합물로 치환되어 있는 경우에도 낮은 값을 나타내며, 이와 달리 수산기, 카르복실기, 카르보닐기, 에스테르기 등으로 치환됨에 따라 증가되며 (Korshin 등, 1997), DBPs의 생성능을 간접적으로 확인할 수 있는 지표로 제시되고 있다.

### Table 4

분획되지 않은 공정수에서 소독부산물 생성능 분포는 THMs와 HAAs가 대부분을 차지하였으며, THMs가 18.9~57.5%(평균 39.8%), HAAs가 13.3~80.1%(평균 45.5%)로 나타났으며, 소수성 성분이 50% 이상을 나타내었던 2005년 8월에만 THMs가 50% 이상을 나타내었으며 전반적으로 HAAs의 생성능이 높은 것으로 나타났다. 2006년 3월의 경우 Chloral hydrate(CH)의 발생 분율이 다른 계절보다 높았으나 양적인 차이는 거의 없었다.

### 3.4 NOM 분자량 크기에 따른 유기물 제거 및 소독부산물 생성 특성

Figure 6에 정수처리 공정에서의 유기물 분자량 분포를 나타내었다.

강북원수 중의 1K Da 이하의 분율은 36.0~51.5% 이었고, 구의 원수의 경우에는 32.5~54.3%였으며, 이러한 저분자량의 분율은 소수성 성분과는 별다른 상관성을 나타내지 않았다.

처리공정에서 분자량분포의 변화를 보면 전 염소처리에 의해서는 각 성분이 증감되었으나 일관된 경향을 나타내지는 않았다. 그러나 조류 증식기에 전 염소처리에 의해 DOC가 증가되는 3월의 경우 100K Da 미만의 성분이 증가되는 경향을 분명하게 나타내었다.

유기물제거는 응집침전공정에서 주로 이루어지고 있으며, 1K Da 이하의 분자량을 갖는 성분에 비해 1K Da 이상의 성분이 효과적으로 제거되고 있음을 볼 수 있다. 1K Da 이상과 이하에서 강북정수장의 경우 평균 48.5%와 10.0%, 구의정수장에서 42.6%와 10.6%가 제거되었다. 특히 강우의 영향을 강하게 받은 7월의 강북정수장 침전 수는 응집침전공정에 의해 1K Da 이상의 유기물이 72.8% 제거됨으로써 침전 수 및 여과 수는 1K Da 이하의 유기물 분율이 80%이상을 상회하였다.

Jegatheesan 등(2002)은 응집처리는 고분자량의 유기물제거에 유효하여 2,200Da 이상의 유기물의 경우 64%에서 6.6%로 감소, 2,200Da 미만의 경우 36%에서 26%로 감소한다고 보고하여 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다. 따라서 기존 처리 공정에서는 1K Da 이하의 저분자량 유기물의 제거율은 상당히 미미하다고 할 수 있으며, 이러한 저분자 유기물은 AOC의 상당부분(50~60%)에 기여한다고 보고되고 있어(Hem 등, 2001), 정수처리 후에도 저분자량 유기물이 그대로 잔류한다는 것은 배수시스템 내에 생물 막 증식의 잠재성이 상당히 높다는 것을 의미하므로 소독부산물과는 다른 의미에서 문제를 야기 시킬 수 있다.

고도처리 공정의 경우, 오존처리는 고분자 유기물을 산화 분해시켜 1K~100K Da의 유기물이 주로 감소되었고 저분자 유기물은 증가되는 경향을 나타내었다. BAC와 GAC 활성탄 공정에서에서는 흡착 및 생물분해에 의해 100K Da 이하의

유기물이 전반적인 감소를 나타내었다.

Figure 6

Figure 7에는 8월 강북정수장의 DBPFP/DOC를 나타내었다. DOC와 같이 단순한 시료별 농도 차이나 비율을 통해 분획분자량 범위별로 DBPFP나 DBPFP/DOC를 구하는 것은 타당하지 않은 것으로 판단되어 여과된 시료에 대해 여과되지 않은 0.4  $\mu\text{m}$ 이하 유기물, 100K Da 이하, 1K Da 이하의 시료에 대해 DBPFP/DOC를 가지고 평가하였다.

THM의 경우 한강원수에서 분획되지 않은 시료가 가장 큰 생성능을 가지고 100K 이하의 시료, 1K 이하의 시료의 순으로 생성능이 나타나 분자량이 큰 휴믹 성분에서 THM의 생성능이 크다는 것을 시사해준다. 전염소 과정에서 1K 이상에서의 THMFP/DOC가 상당히 감소하였다. 후속공정인 응집침전에 의해서는 100K 이상의 생성능만 감소하였으며 그보다 작은 분자량에서의 생성능은 큰 변화가 나타나지 않았다. HAA의 경우에는 원수 중의 1K 이상의 시료에서 생성능이 높게 나타났으나 전염소처리 후 감소하여 각 시료에서 생성능의 차이가 그다지 발견되지 않았다. HAN과 CH의 경우 미량으로 생성되며 공정에 따른 변동에 경향성은 발견되지 않았다. HAN의 경우 1K 이하에서의 생성능이 다른 시료에 비해 크게 나타나 HAN의 저분자 HPIN의 기여도가 높은 것으로 생각된다.

Figure 7

#### 4. 결론

1) 원수의 소수성 성분은 29.1~59.4%로 장마철 강우의 영향을 받은 7월과 8월에 50% 이상을 나타내었으며 이는 강우유출과 팔당댐의 방류에 의한 호소수의 영향 등에 의한 것으로 판단된다. 봄철의 경우 계절적으로 조류에 기인하는 유기물이 하천수의 유기물 특성에 영향을 미치며 낮은 소수성을 나타내었다. 하천수의 NOM은 강우와 조류증식 등에 의한 계절적인 영향을 상당히 받으므로 유기물 제어시 이에 대한 고려가 필요할 것으로 생각된다.

2) 취수원수의 6종 분획결과 HPIN이 구의 33~43%, 강북 31~45%로 전 계절에 걸쳐 가장 높게 나타났으며 특히 조류 증식기인 봄철에는 각각 43%와 45%를 나타내었다. HPOA도 높은 분율을 나타냈으며 강우의 영향을 받은 7월과 8월에는 약 40%의 높은 분율을 나타내었다. HPON의 경우 6~17%로 두 정수장에서 유사하

게 나타났으며 가을철에 가장 높은 분율을 나타내었다.

3) 정수처리공정에서 NOM의 거동을 보면 전 염소처리에 의해 친수성분 중 HPIN이 주로 증가되었으며 다른 성분의 변화는 미미하였다. 이러한 HPIN의 증가는 염소에 의한 조류 세포벽 파괴로 세포내부 유기물질의 증가에 기인한 것으로 판단되며, 유기물의 제어를 위해서는 전 염소처리에 대한 정확한 영향 파악이 필요할 것으로 생각된다. 기존 정수처리 공정에서 유기물 제거는 주로 응집침전에 의해 이루어지며, HPOA와 HPIN 성분이 가장 크게 감소되고 있으며, HPOA의 경우 제거량과 제거율이 모두 높게 나타났으며 휴믹산이 펠빅산 등에 비해 분자량이 크고 낮은 하전밀도를 가지고 있어 응집에 의한 제거효율이 높게 나타남을 확인할 수 있다.

4) 고도정수처리에서 오존처리는 HPOA와 HPON를 주로 감소시키는 것으로 나타났으며 BAC에서는 흡착과 생물분해에 의해 HPIN, HPIA 및 HPOA가 주로 제거되었으며 GAC의 경우 HPIN, HPOA 그리고 HPON에서 제거 정도가 높게 나타났다.

5) 소독부산물에 대한 분석 결과 THMFP/DOC의 경우 계절에 상관없이 HPOA에서 높게 나타났으며, NOM에서의 분율 또한 높아 THMFP도 역시 높게 나타났다. 공정별로 보면 HPOA에 의한 기여도는 전 염소처리, 응집침전, 활성탄 공정에 의해 감소되었다.

6) 취수 원수 중의 1K Da 이하의 분율은 32.5~54.3%이었으며, 응집침전에 의해서 1K Da 이상의 분자량을 갖는 유기물이 주로 제거됨에 따라 그 분율은 점차 증가되었다. 응집침전에 의한 1K Da 이상의 제거율은 강북과 구의 정수장에서 각각 48.5%와 42.6%로 나타났다. 고도처리 공정의 경우, 오존처리는 고분자 유기물을 산화 분해시켜 1K~100K Da의 유기물이 주로 감소되고 저분자 유기물은 증가되는 경향을 나타내었다. BAC와 GAC 활성탄 공정에서는 흡착 및 생물분해에 의해 100K Da 이하의 유기물에서 전반적인 감소를 나타내었다.

### 참고문헌

1. Amy G., Siddiqui M., Ozekin K. Zhu H.W., Empirically based models for predicting chlorination and ozonation by-product, USEPA Office of Groundwater and Drinking water, Cincinnati, OH, 1998
2. APHA, AWWA , WEF, Standard Methods for the examination of water and wastewater - 20th, United Book press, 1998
3. Crouè J.P., Violleau D., Labouyrie L., "Disinfection by-product formation potentials of hydrophobic and hydrophilic natural organic matter fractions ; a comparison between a low- and a high-humic water", Natural organic matter and disinfection by-products ; characterization and control in drinking water, *American chemical society*, pp. 139~153, 2000
4. Gang D., Clevenger T.E., Banerji S.K., " Relationship of chlorine decay and THMs formation to NOM size", *J. of Hazardous Materials*, 3909, pp 1~12, 2002
5. Hem L.J. and Efraimsen H., "Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter", *Wat. Res.*, Vol. 35, No. 4, pp. 1106~1110, 2001
6. Hwang C.J., Scilimenti M.J., Kransner S.W., "Disinfection by-product formation reactivities of natural organic matter fractions of low-humic water", *Natural organic matter and disinfection by-products: characterization and control in drinking water*, American Chemical Society, pp. 173~187, 2000
7. Jegatheesan V., Lamsal P.R., Visvanathan C., Ngo H.H., Shu L., "Effect of natural organic compounds on the removal of organic carbon in coagulation and flocculation processes", *Wat. Sci. & Technol. : Water supply*, Vol. 2, No. 5-6, pp. 473~479, 2002
8. Kilduff J. E., Mattaraj S., Wigton A., Kitis M., Karanfil T., "Effects of reverse osmosis isolation on reactivity of naturally occurring dissolved organic matter in physicochemical processes", *Wat. Res.*, Vol. 38, pp. 1026-1036, 2004
9. Korshin G.V., Li C.W., Benjamin M.M., "Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy ; a consistent theory", *Wat. Res.*, Vol. 31, No. 7, pp. 1787~1795, 1997

10. Leenheer J. A., "Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters", *Eviron. Sci. & Tech.* Vol. 15, No. 5, pp. 578~587, 1981
11. Singer, P.C., "Occurrence of haloacetic acids in chlorinated drinking water", *Wat. Sci. Tech.: Water supply*, Vol. 2, No. 5-6, pp. 487~492, 2002

Table 1 Studied water treatment plant

Location	Kangbuk WTD	Guui WTD
	Wabu-eup Namyangju-si Gyeonggi	Gwangjangdong Gwangjingu Seoul
Facility Capacity	1,000,000 m <sup>3</sup> /day	650,000 m <sup>3</sup> /day
Average Output	725,000 m <sup>3</sup> /day	560,000 m <sup>3</sup> /day

Table 2 Sampling date and condition

	Sampling date	Turbidity of raw water (NTU)	Mean water temperature (°C)
Guui WTP & advanced treatment process	05.06.11	5.9	21.0
	05.08.24	19.2	23.1
	05.11.21	6.4	13.2
	06.01.19	3.3	4.3
	06.03.02	5.3	7.4
Kangbuk WTP	05.07.12	76.8	21.5
	05.08.24	16.2	21.4
	05.11.21	8.8	11.3
	06.01.17	1.3	2.8
	06.03.02	5.6	4.8



Table 3 Proportion of hydrophobic and hydrophilic fractions in NOM

		UV <sub>254</sub>			DOC		
		HPO (cm <sup>-1</sup> )	HPI (cm <sup>-1</sup> )	Hydrophobicity ratio(%)	HPO (mg/L)	HPI (mg/L)	Hydrophobicity ratio(%)
05.06.11	Guui	-	-	-	1.0	1.6	38.5
05.07.12	Kangbuk	-	-	-	2.1	1.4	60.0
05.08.24	Guui	0.025	0.008	75.8	0.9	0.8	52.9
	Kangbuk	0.036	0.012	75.0	0.9	0.9	50.0
05.11.21	Guui	0.015	0.013	53.6	0.7	1.0	41.2
	Kangbuk	0.012	0.009	57.1	0.6	0.7	46.2
06.01.17 & 19	Guui	0.014	0.014	50.0	0.6	1.0	37.5
	Kangbuk	0.010	0.008	55.6	0.5	0.8	38.5
06.03.02	Guui	0.020	0.034	37.0	0.6	1.4	30.0
	Kangbuk	0.013	0.017	43.3	0.6	1.2	33.3

Table 4 Correlation analysis between organic parameter and THMFP

		DOC	UV <sub>254</sub>	SUVA	UV ×DOC	UV <sub>253</sub> / UV <sub>203</sub>	Hydropho bicity	HPOA content
THMFP	total	0.14	0.62	0.61	0.60	0.59	0.64	0.68
	June, 05	0.63	0.95	0.88	0.92	0.95	0.83	0.67
	July, 05	-0.86	0.97	0.98	0.95	0.98	0.99	0.98
	Aug., 05	0.49	0.80	0.77	0.83	0.81	0.64	0.72
	Nov., 05	0.16	0.49	0.55	0.44	0.47	0.30	0.04
	Jan., 06	-0.16	0.80	0.81	0.71	0.84	0.67	0.77
	Mar., 06	0.35	0.95	0.93	0.95	0.76	0.60	0.75
	total	-	0.55	0.63	0.47	0.63	0.59	0.63
THMFP /DOC	June, 05	-	0.48	0.76	0.30	0.45	0.45	0.31
	July, 05	-	0.96	0.98	0.94	0.97	1.00	0.98
	Aug., 05	-	0.79	0.77	0.80	0.82	0.60	0.71
	Nov., 05	-	0.28	0.36	0.20	0.30	0.13	-0.09
	Jan., 06	-	0.72	0.81	0.55	0.84	0.63	0.76
	Mar., 06	-	0.95	0.94	0.95	0.76	0.61	0.77

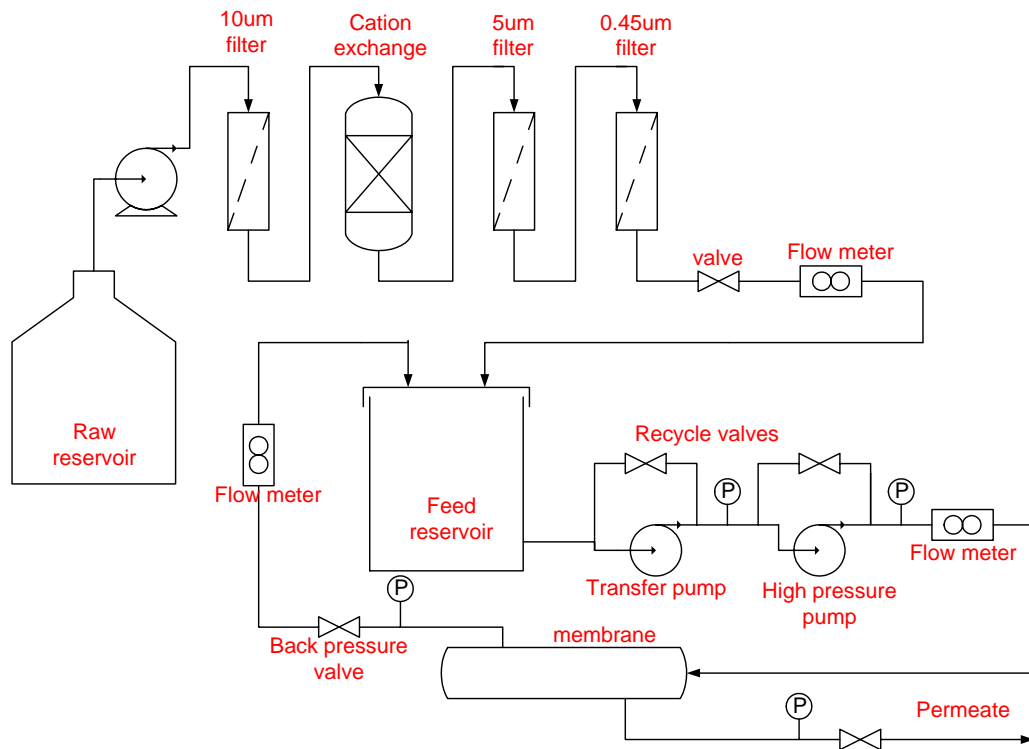


Figure 1. Schematic of RO concentration system

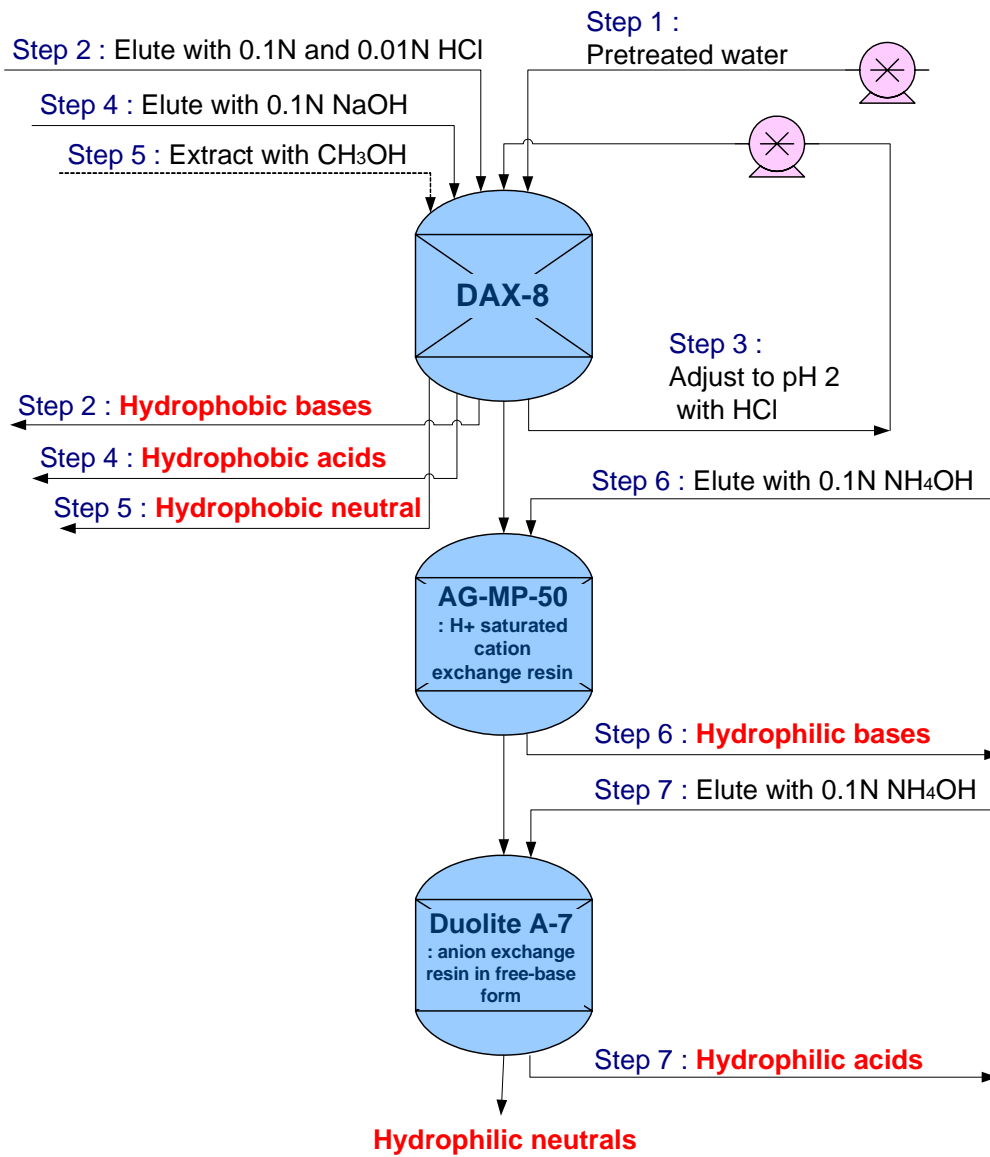
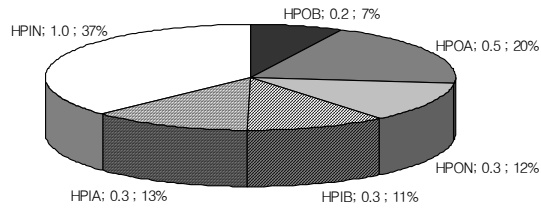
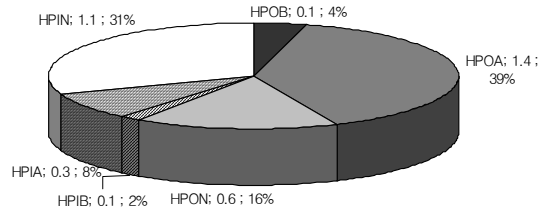


Figure 2. NOM fractionation procedure

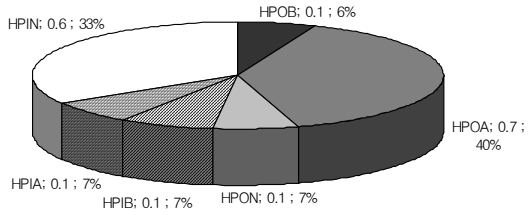
**05.06.11 . Guui**



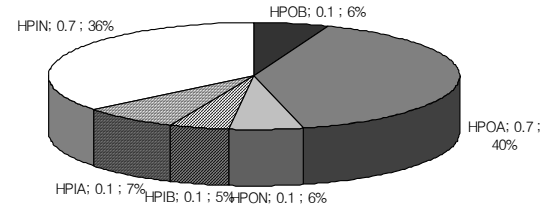
**05.07.12 . Kangbuk**



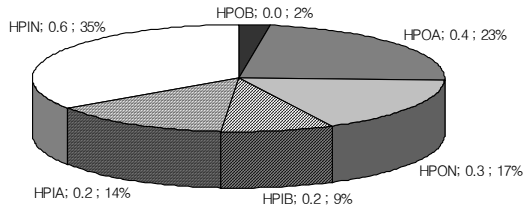
**05.08.24 . Guui**



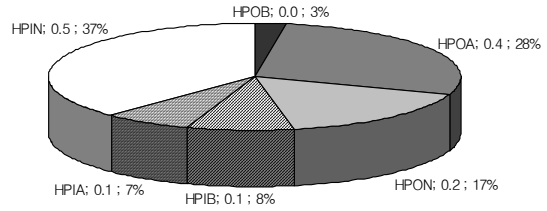
**05.08.24 . Kangbuk**



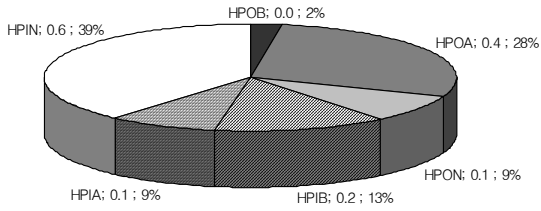
**05.11.21 . Guui**



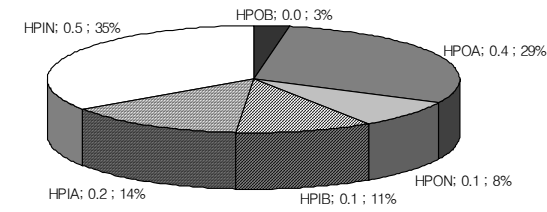
**05.11.21 . Kangbuk**



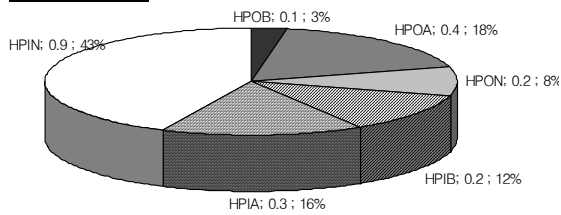
**06.01.17 . Guui**



**06.01.19 . Kangbuk**



**06.03.02 . Guui**



**06.03.02 . Kangbuk**

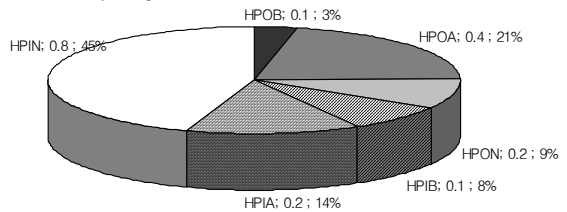
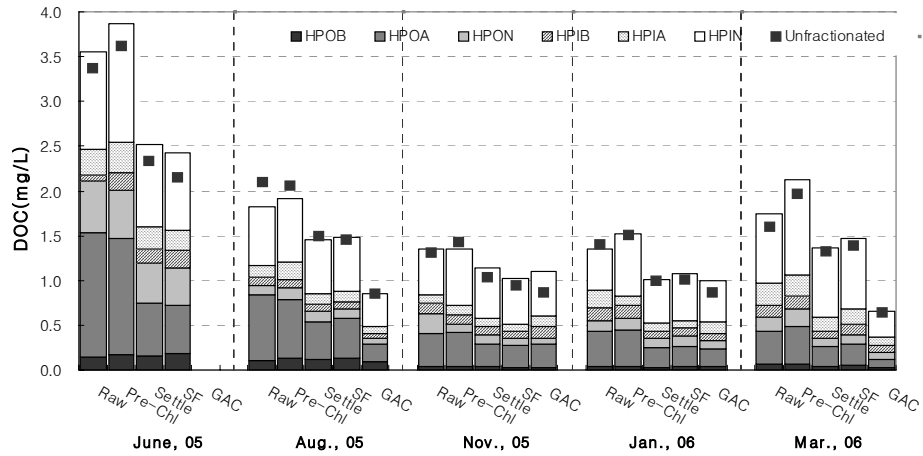
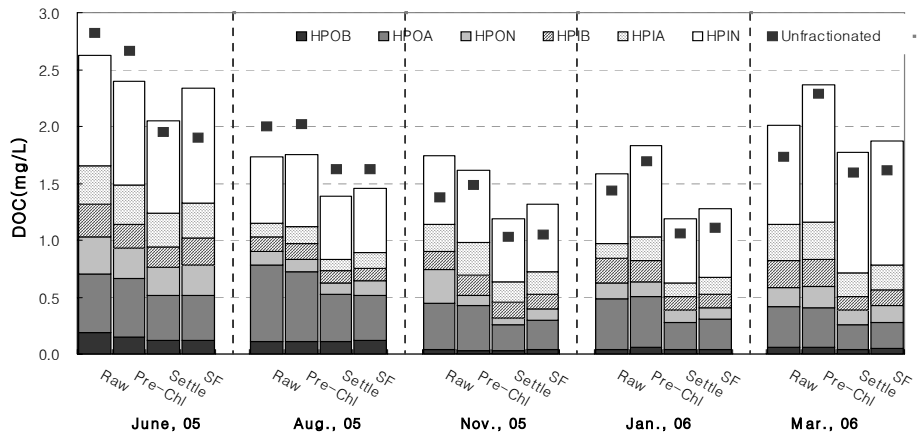


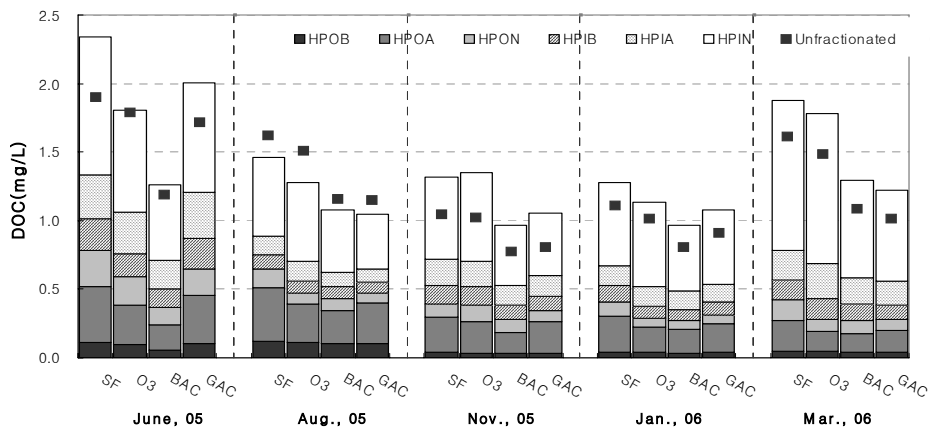
Figure 3 Composition of NOM fractionated from raw water (DOC base)



(a) Kangbuk WTP



(b) Guui WTP



(c) Ozone & activated carbon process

Figure 4. Composition of NOM fractionated from process water

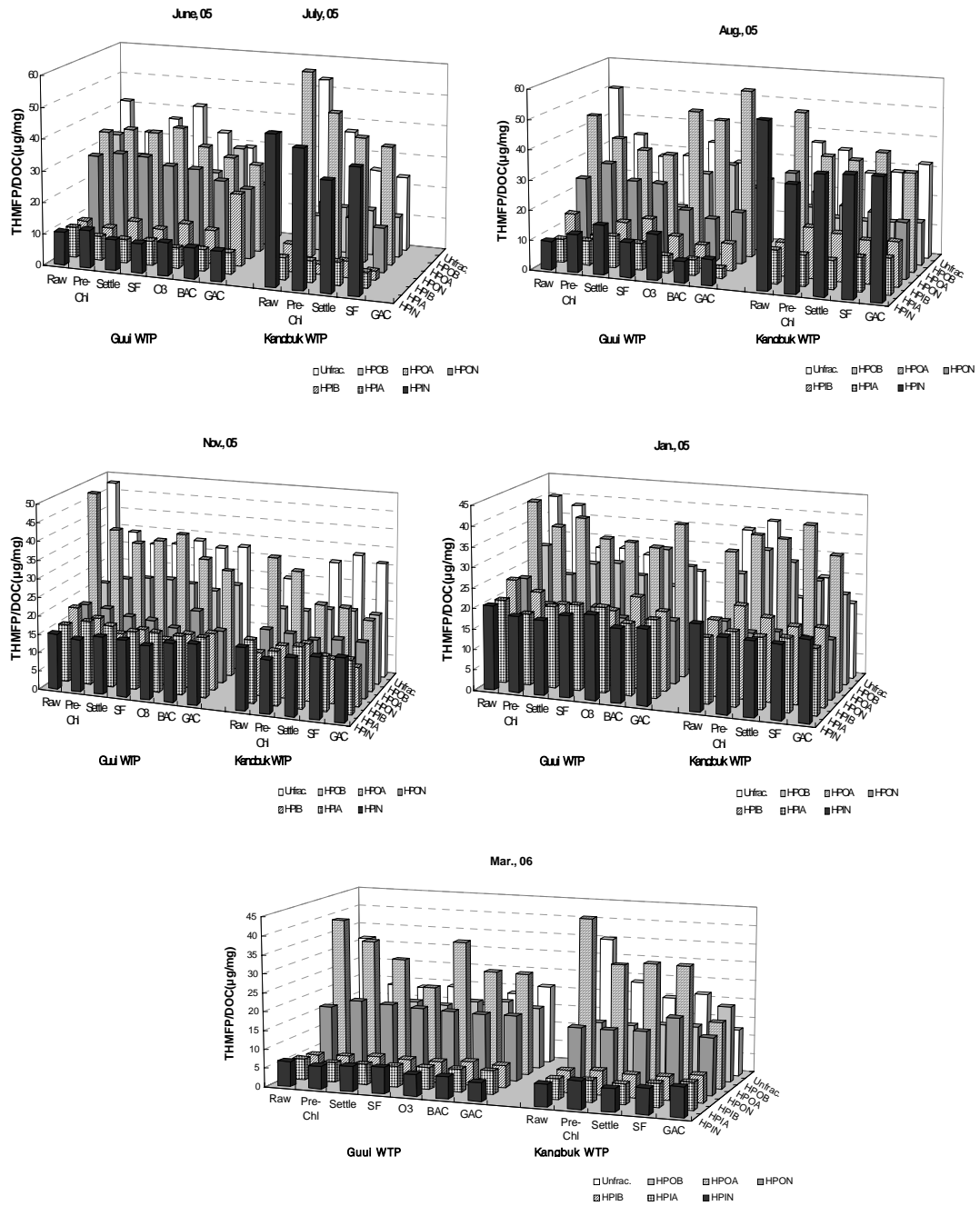
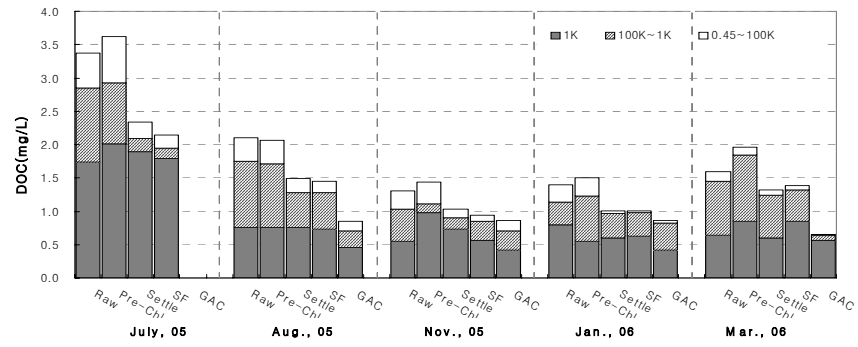
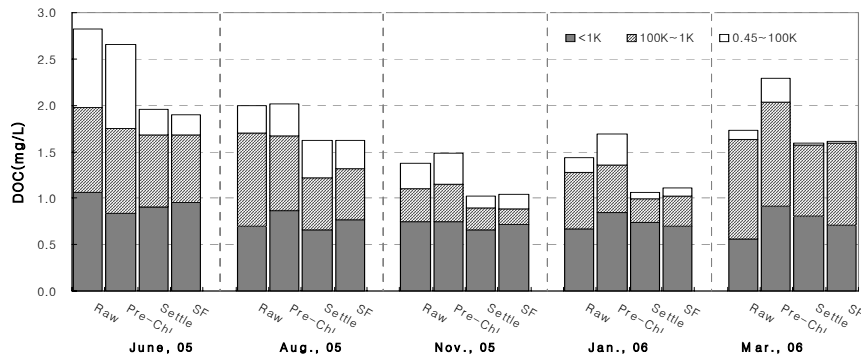


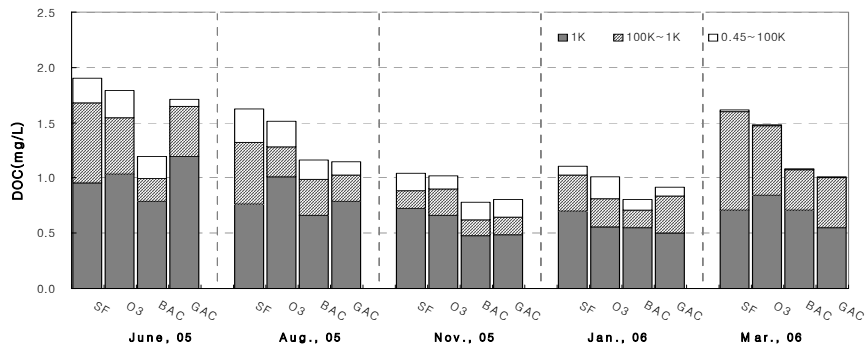
Figure 5. THMF/DOC of fractionated NOM from process water



(a) Kangbuk WTP



(b) Guui WTP



(c) Ozone & activated carbon process

Figure 6. Variation of AMWD in water treatment process

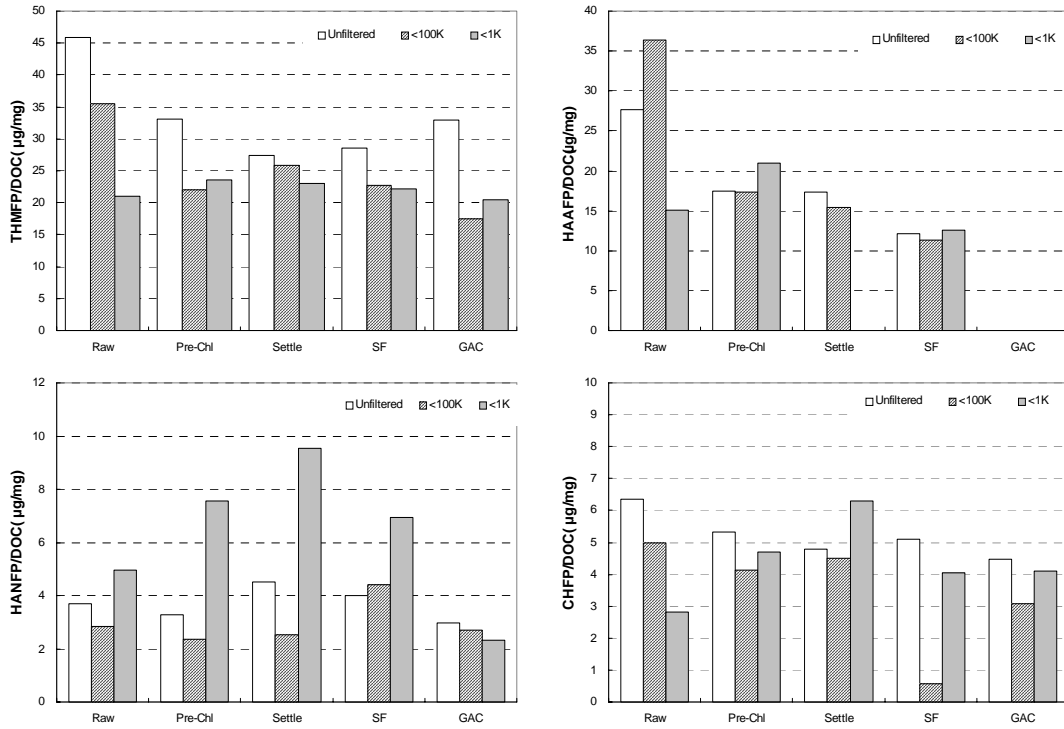


Figure 7. DBPFP/DOC of fractionated NOM from water treatment process