

## 고도정수처리 공정에서 수질계 휴믹물질의 구조 및 화학적 특성분석

김현철\* · 유명진†

\*한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터 · 서울시립대학교 환경공학부

(2004년 11월 30일 접수, 2005년 2월 9일 채택)

### Structural and Chemical Characterization of Aquatic Humic Substances in Advanced 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 process waters at advanced water treatment plant consisted of GAC and Ozone/GAC processes were isolated and extracted by physicochemical fractionation methods to investigate their characteristics. They are characterized for their functionality, chemical composition, spectroscopic characteristics using FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. Humic fraction gradually decreased from 36.3% to 24.2% (from 0.45 to 0.30 mgC/L) through ozonation and carbon adsorption. The humic fraction was isolated into the phenolic and carboxylic groups using A-21 resin, and the concentration of phenolic groups gradually decreased from 38.4% to 23.5% (from 4.9 to 3.2 μM/L as phenolic-OH) through ozonation and carbon adsorption. In the case of carboxylic groups, the concentration decreased from 61.6% to 43.3% (from 7.8 to 5.8 μM/L as COOH) through the water treatment processes. On the other hand, concentrations of those groups decreased from 38.4% to 24.0% and 61.6% to 44.9% through carbon adsorption without ozonation, respectively. The structural changes of HS identified from FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR were consistent with the results from the isolation of functional groups in HS.

**Key Words** : Humic Substances, Functionality, Carbon Adsorption, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR

**요약** : 오존 및 입상활성탄 공정으로 구성된 고도정수처리시설을 대상으로 공정유입수인 모래여과수를 포함하는 각각의 공정수로부터 휴믹물질(HS; humic substances)을 분리 및 추출하여 작용기 분포, 화학적 조성, FT-IR(Fourier transform infrared) 그리고 <sup>1</sup>H-NMR (proton nuclear magnetic resonance) 스펙트럼을 분석하여 구조 및 화학적 특성을 평가하였다. 오존처리에 이어 입상활성탄 흡착처리를 거치면서 휴믹성분(humic fraction)의 농도분포는 36.3%에서 24.2%로 단계적으로 감소하였으며, 모래여과수가 활성탄 흡착칼럼으로 직접 유입되는 공정의 경우 36.3%에서 25.0%로 감소하는 것으로 나타났다. 전오존처리 이후 활성탄 흡착처리시 HS 중 페놀기(phenolic groups)와 카르복실기(carboxylic groups)의 농도분포는 38.4%에서 23.5%로 그리고 61.6%에서 43.3%로 각각 감소하였으며, 전오존처리하지 않은 경우 38.4%에서 24.0%로 그리고 61.6%에서 44.9%로 각각 감소하였다. 정수처리를 거치면서 HS의 카르복실기에 대한 페놀기의 비율에 따라 HS 분자구조 중 O/C 몰비가 감소하거나 또는 증가하는 결과를 나타내었다.

**주제어** : 휴믹물질, 작용기 특성, 활성탄 흡착, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR

### 1. 서론

수질계 및 토양계에서 생성되어 원수에 존재하고 있는 휴믹물질(HS; humic substances)은 수변의 지리적 조건에 따라 다른 고유의 특성을 갖고 있으며, 다양한 크기와 화학적 구조를 갖는 물질의 복합체로서 수환경 내에서 물리·화학적 및 생물학적 상호작용을 일으킨다. 여러 생성 경로를 통해 유입된 수질계의 HS는 음용수질에 맛, 냄새 그리고 색도 등의 문제를 포함하는 부정적인 영향을 줄 수

있으며, 응집제 요구량을 증가시키고 처리시설이나 배수시 스템내에서 미생물의 성장을 촉진하게 할뿐만 아니라,<sup>1,2)</sup> 소독공정에서 주입된 염소와 반응하여 할로젠화 소독부산물(DBPs; disinfection by-products)을 발생시킨다.<sup>3,4)</sup>

정수처리시 여러 가지 부정적 영향을 미치는 전구물질로 작용하는 HS의 복잡한 분자 구조적 증합특성을 파악하기 위해서는 이들 물질을 자연수로부터 분리하는 것이 필수적이며, 이를 위해 다양한 분리방법들이 사용되어왔다. 가장 널리 사용되는 방법 중 하나는 XAD 흡착수지를 이용하는 분리방법으로 과거 XAD-8 수지가 가장 일반적으로 사용되어왔지만<sup>5)</sup> 수년전에 XAD-8 수지의 제조가 중단되었으며, XAD-7HP 수지의 화학적 성질이 XAD-8 수지와 유사하여 현재까지 HS를 분리하는데 있어서 그 적용사례가 많이 있

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

Fax: 02-2244-2245

으며,<sup>6)</sup> 일반적으로 현재의 기술수준으로는 HS를 분리하기 위한 적절한 기술로 인정되고 있다.<sup>7)</sup>

일반적으로 HS는 동성질체(homogeneous)가 아니며,<sup>8)</sup> 복합적인 화학적 구성으로 인하여 그 성분분석이 어렵지만 HS의 양과 구조적 차이는 반응성(reactivity),<sup>9)</sup> DBPs생성능<sup>10)</sup> 그리고 동화가능유기탄소(AOC; assimilable organic carbon)의 변화를 유발하는 것으로 보고되고<sup>11)</sup> 있기 때문에 특히 정수처리에 따른 특성을 연구하기 위해서는 반드시 HS의 특성분석이 이루어져야만 한다. 또한 중합특성(polymeric properties)으로 인하여 극히 부분적으로 파악된 HS의 특성을 자세히 파악하기 위해서는 한외여과,<sup>12)</sup> 멤브레인여과,<sup>13)</sup> 생물여과,<sup>14)</sup> 산도(acidity)측정,<sup>15)</sup> 방향성의 측정<sup>16)</sup> 그리고 여러 종류의 분광학적 분석<sup>17)</sup>과 질량분석기법<sup>18)</sup> 등을 활용할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 재래식 정수처리공정에 이어 오존 및 입상활성탄공정으로 구성된 고도정수처리시설의 각 단위공정으로부터 용존유기탄소 화합물의 가장 중요한 구성 성분인 HS를 분리하여 수처리에 따른 HS의 거동과 구조 및 화학적 특성을 밝히기 위해서 작용기 분포, 화학적 조성, FT-IR(Fourier transform infrared) 그리고 <sup>1</sup>H-NMR(proton nuclear magnetic resonance) 스펙트럼 분석 등 다양한 분석방법을 적용해보고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. HS의 분리 및 추출

Thurman과 Malcolm이 수행했던 방법을 이용하여 한강을 수원으로 하는 구의취수원수를 비롯하여 재래식 및 고도정수처리 공정수로부터 HS를 분리하고 추출하였다.<sup>6)</sup> 유리칼럼(ID: 3 cm)에 XAD 수지(Amberlite XAD-7HP, Rohm & Haas Co., France)를 10 cm까지 채우고 20 L의 시료수를 10~15 mL/min의 유량으로 칼럼에 통과시켰으며, 유출수를 비휴믹성분(non-humic fraction)으로 분류하였다. 수지층에 흡착된 휴믹성분(humic fraction)을 용리하기 위해서 0.1N-NaOH를 사용하였으며, 그 다음 양이온 교환수지(Amberlite IRC-50, Rohm & Haas Co., France)를 이용하여 용액 중에 Na<sup>+</sup> 이온을 H<sup>+</sup> 이온으로 치환시킨 다음 동결건조하여 고형의 휴믹물질(HS; humic substances)을 얻었다. HS의 분리 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 분석

HS 중 페놀기(phenolic groups)와 카르복실기(carboxylic groups)를 분리하기 위해서 제2차 아민 약염기[~N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 수지(Amberlyst A-21, Rohm & Haas Co., France)를 사용하였다.<sup>19)</sup> 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.

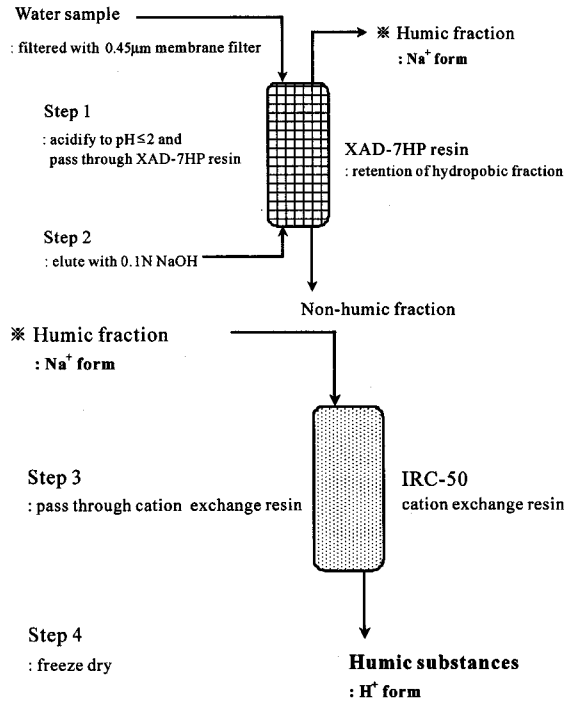


Fig. 1. Isolation methods of humic and non-humic fractions from water sample.

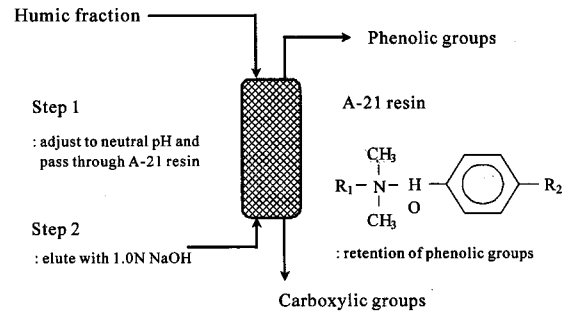


Fig. 2. Isolation process of carboxylic and phenolic groups from humic fraction.

한편, H<sup>+</sup>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 대상 시료 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 패넬을 만들어 IR 분광기(Infinity Gold 60AR, Thermo Mattson, USA)로 분석하였다. 또한 HS의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 얻기 위하여 NMR 분석기(Avance 400, Bruker, Germany)가 사용되었다. 대략 50 mg의 HS 분말을 0.5 mL의 중수(D<sub>2</sub>O)에 녹인 후 10 mm NMR cell에 담아 양호한 신호대 잡음비(S/N ratio)의 스펙트럼을 얻기 위해 25°C의 온도에서 약 2×10<sup>3</sup>번의 주사신호(FIDs; free induction decays)가 더하여졌으며, 4.8 ppm에서 기준인 D<sub>2</sub>O peak를 잡았다.

**Table 1.** Operating parameters of the advanced water treatment demonstration plant

Process	Parameters	Design values
Ozonation	Output	40 g/hr
	Contactior	L×W×H: 1.7 m×0.3 m×5.5 m
	Contact time	10 min
	Ozone dose	1~1.5 mg/L
	Residual ozone	0.05~0.1 mg/L
GAC adsorption	Raw material	Bituminous coal type
	Particle size	0.9~1.1 mm (12×40 mesh)
	Effective size	0.55~0.75 mm
	Uniformity coefficient	1.9 (Max.)
	Apparent density	0.44 g/mL (Min.)
	EBCT <sup>a</sup>	15 min
	LV <sup>b</sup>	11 m/hr
	Bed volume	ID×H: 450 mm×6 m

<sup>a</sup>Empty bed contact time, <sup>b</sup>Line velocity

**2.3. 고도정수처리시설**

고도정수처리시설은 전염소처리, 약품응집과 침전 그리고 모래여과 등의 공정으로 구성되어있는 서울시의 G 정수장 (GWTP; G Water Treatment Plant) 내에 설치되어 분석당시 10개월 동안 운전된 상태이며, 총유기탄소(TOC; total organic carbon) 제거효율 면에서 최적공정이라고 판단된 오존 및 입상활성탄 공정으로 구성되어 있다. 각 공정의 운전 인자를 Table 1에 나타내었으며, GWTP의 모래여과수가 유입되는 고도정수처리시설의 각 공정계열은 다음과 같다.

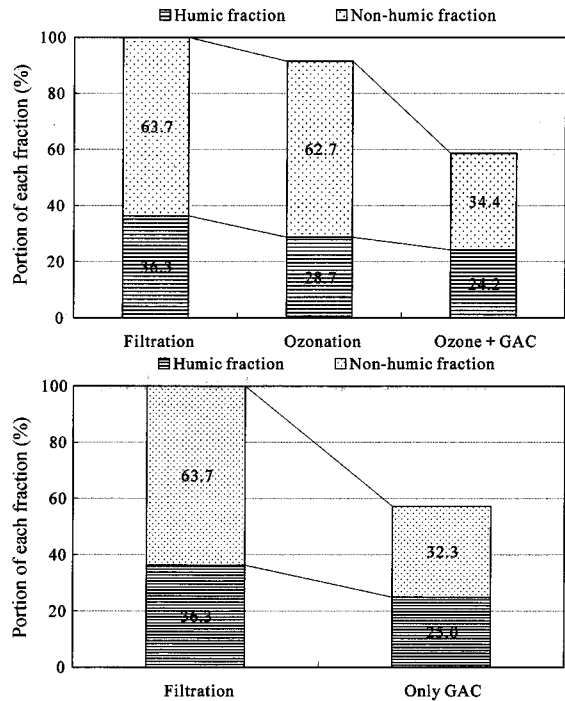
- 제 1 공정 : 전염소처리 - 응집/침전 - 모래여과 + 오존처리 + 입상활성탄
- 제 2 공정 : 전염소처리 - 응집/침전 - 모래여과 + 입상활성탄

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. HS의 분리와 거동**

유입원수인 모래여과수(1.23 mgC/L)의 고도정수처리 과정에 따른 휴믹성분(humic fraction) 및 비휴믹성분(non-humic fraction)의 분율변화를 용존유기탄소(DOC; dissolved organic carbon) 농도를 기준으로 조사하여 Fig. 3에 나타내었다.

휴믹성분은 오존처리에 이어 입상활성탄 흡착처리 단위공정을 거치며 36.3%(0.45 mgC/L)에서 24.2%(0.30 mgC/L)로 단계적으로 감소하였으며, 모래여과수가 활성탄 흡착칼럼으로 직접 유입되는 경우 36.3%(0.45 mgC/L)에서 25.0%(0.31 mgC/L)로 감소하는 것으로 나타났다. 또한 비휴믹성분의 경우는 63.7%(0.78 mgC/L)에서 오존처리시 농도에 큰 변화 없이 활성탄 흡착칼럼에 유입되어 흡착처리를 거치면서 34.4%(0.42 mgC/L)로 감소하였으며, 오존처리를 거치지 않았을 경우 32.3%(0.40 mgC/L)까지 감소하는 것으로 조사되었다. 이와 같이 분자구조에 있어서 전자를 많이 포



**Fig. 3.** Distribution of humic and non-humic fractions isolated from process waters at advanced water treatment plant.

함하고 또한 상대적으로 불포화 결합이 많은 휴믹성분과 오존이 반응하여 무기물화 반응이 발생하는 것으로 나타났다.

또한 활성탄에 의해서 휴믹성분보다 주로 비휴믹성분이 선택적으로 흡착 제거되는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 문헌에 보고된 바와 같이<sup>20)</sup> 대상원수 중에 존재하는 용존 산소와 전염소처리시 주입된 유리잔류염소에 의해서 활성탄 표면이 공격을 받게 되고 이때 활성탄의 방향족 구조에 치환된 친수성 작용기가 탄소표면에 축적되기 때문이다. 따라서 카르복실기와 수산기 또는 유리라디칼(free radical) 등의 산소원자를 포함하는 작용기(oxygenated functional groups)에 의해서 입상활성탄 표면의 소수성도(hydrophobicity)가 감소하고, 친수성 구조가 증가하여 소수성의 유기화합물에 대한 흡착능이 상대적으로 감소된 것으로 해석할 수 있다.

**3.2. HS의 작용기 분포**

고도정수처리시설의 각 단위공정으로부터 분리된 HS에 대하여 카르복실기와 페놀기의 구성비를 측정하였으며, 유입원수인 모래여과수로부터 분리된 HS의 페놀기와 카르복실기의 물농도를 기준으로 정수처리에 따라서 변화되는 각 분율의 농도분포를 Fig. 4에 나타내었다.

페놀기는 오존처리와 활성탄 흡착처리를 거치면서 38.4%에서 23.5%(4.9~3.2 μM/L as phenolic-OH)로 단계적으로 감소하였으며, 전오존처리 없이 직접 활성탄으로 처리하는 경우 38.4%에서 24.0%(4.9~3.3 μM/L as phenolic-OH)로 감소하였다. 또한 카르복실기는 오존처리에 이어 활성탄 흡착처리를 거치면서 61.6%(7.8 μM/L as COOH)에서 43.3%

(5.8  $\mu\text{M/L}$  as COOH)로 감소하여 단계적인 감소경향을 나타내었으며, 전오존처리 하지 않은 경우 61.6%(7.8  $\mu\text{M/L}$  as COOH)에서 44.9%(6.1  $\mu\text{M/L}$  as COOH)로 감소하였다.

HS의 분자구조 중에서 카르복실기는 페놀기보다 활성탄 흡착에 의해서 크게 감소하는 것으로 나타났으며, 활성탄에 대한 페놀기의 흡착친화도는 전오존처리를 하지 않았을 때 더 높게 나타났다. 또한 페놀기는 전오존처리시 주로 오존의 직·간접 산화에 의한 개환반응(ring cleavage)에 의해서 감소하였다.

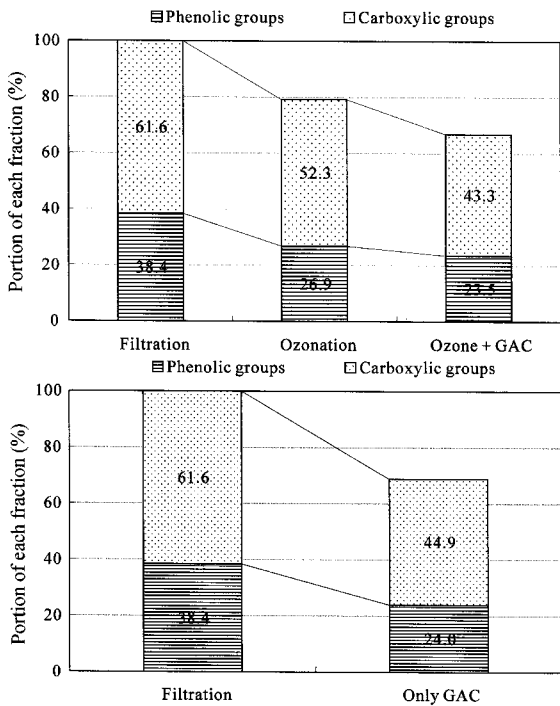


Fig. 4. Composition of functional groups of HS isolated from process waters at advanced water treatment plant.

### 3.3. 원소 분석

조사대상 HS의 C, H, N, O 등 원소함량을 측정하여 H/C, N/C 그리고 O/C 등의 화학적 조성비를 조사하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Elemental composition and molar ratios for HS extracted from process waters

Item	Elemental composition (wt%)				Molar ratio		
	C	H	N	O	H/C	N/C	O/C
FHS <sup>a</sup>	45.05	5.22	0.50	49.24	1.389	0.009	0.820
OHS <sup>b</sup>	39.67	4.95	0.21	55.18	1.496	0.004	1.043
BHS <sup>c</sup>	41.75	5.16	0.20	52.89	1.485	0.004	0.950
GHS <sup>d</sup>	44.88	6.17	0.77	48.19	1.649	0.015	0.805

<sup>a,b,c,d</sup>HS extracted from filtrated water, ozonated water, ozonated and GAC adsorbed water (i.e. BAC), and GAC adsorbed water at advanced water treatment plant, respectively.

모래여과수로부터 분리된 HS(FHS)의 탄소함량이 45.05%로 조사되었으며, 오존처리와 입상활성탄 흡착이후 39.67~44.88%의 범위로 조사되어 상대 분율이 감소하는 경향을 나타내었다.

각 단위공정으로부터 분리된 HS의 H/C 몰비는 1.389~1.649의 범위로 조사되었으며, 모래여과수로부터 분리된 HS(FHS)의 경우 1.389의 값을 나타내었고 정수처리에 의해서 전체적으로 1.389보다 높은 값을 나타내었다. 그러나 전오존처리 유무에 따른 입상활성탄 흡착특성은 H/C 몰비가 감소(BHS)하거나 또는 증가(GHS)하는 대조적인 결과를 나타내어 오존처리시 HS 분자구조의 변형으로 인한 활성탄 층에서의 선택적인 흡착 또는 흡착능 감소의 결과로 해석할 수 있다. N/C 몰비는 0.004~0.015의 값을 나타내어 보고된 연구결과 값과 비교하여 낮은 것으로 조사되었으며, O/C 몰비의 경우 0.805~1.043의 값을 나타내었다. 상대적으로 비교 및 평가할 수 있는 O/C 몰비는 HS 분자구조 중에서 작용기의 화학적 특성상 카르복실기의 구성비가 상대적으로 높을수록 큰 값을 나타낸다. 앞선 A-21 수지를 이용한 HS의 페놀기 및 카르복실기의 분리에 따른 각각의 작용기 함량과 비교한 결과 오존산화에 의해서 1.043(OHS)으로 증가한 것은 상대적으로 카르복실기의 구성비가 증가하였기 때문으로 볼 수 있으며, 오존처리 이후 입상활성탄 흡착공정에서 0.950(BHS)으로 감소하는 것은 주로 카르복실기가 활성탄에 흡착된 결과로 해석할 수 있다. 따라서 정수처리가 진행되는 동안 HS의 카르복실기에 대한 페놀기의 비율에 따라 O/C 몰비가 감소하거나 또는 증가하는 결과를 나타내어 A-21 수지를 이용한 HS의 작용기 분리결과와 대체로 일치하는 것으로 조사되었다.

### 3.4. FT-IR 스펙트럼

조사대상 HS의 FT-IR 스펙트럼을 분석하여 Fig. 5에 나타내었으며, 각각의 HS는 수산기에 해당하는 3430  $\text{cm}^{-1}$  부근의 흡수 띠를 비롯하여 2970  $\text{cm}^{-1}$ , 1550  $\text{cm}^{-1}$ , 1410  $\text{cm}^{-1}$  부근에서의 흡수 띠를 나타내고 있어 문헌에 보고된 전형적인 HS의 FT-IR 스펙트럼을 나타내고 있다.<sup>21)</sup>

3670~3300  $\text{cm}^{-1}$ 는 OH기에 의한 것이며, 2995~2965  $\text{cm}^{-1}$ 는 지방족의 C-H, C-H<sub>2</sub>, C-H<sub>3</sub> stretching으로 판단된다. 1646~1640  $\text{cm}^{-1}$ 의 흡수띠는 카르복실산(carboxylic acids)의 C=O stretching이며, 1560~1551  $\text{cm}^{-1}$ 는 케톤류와 퀴논류의 C=O stretching vibration으로 판단된다. 1470~1420  $\text{cm}^{-1}$ 는 지방족의 C-H 변형(deformation)이고 1416~1410  $\text{cm}^{-1}$ 는 알킬기(CH<sub>3</sub> groups)의 C-H 변형인 것으로 판단된다. 그 외 1280~1137  $\text{cm}^{-1}$ 는 에스테르(esters), 에테르(ethers) 그리고 페놀의 C-O stretching이며, 1090~1040  $\text{cm}^{-1}$ 는 알코올 화합물(alcoholic compounds)의 C-O stretching이고 650~510  $\text{cm}^{-1}$ 는 COOH의 변형인 것으로 판단된다. 특히 1646~1640  $\text{cm}^{-1}$ 와 1416~1410  $\text{cm}^{-1}$ 의 경우 전오존처리에 관계없이 활성탄 흡착에 의해서 감소하여 친수성 및 지방족 화합물이 활성탄에 선택적으로 흡착에 되는 것으로 조사되었

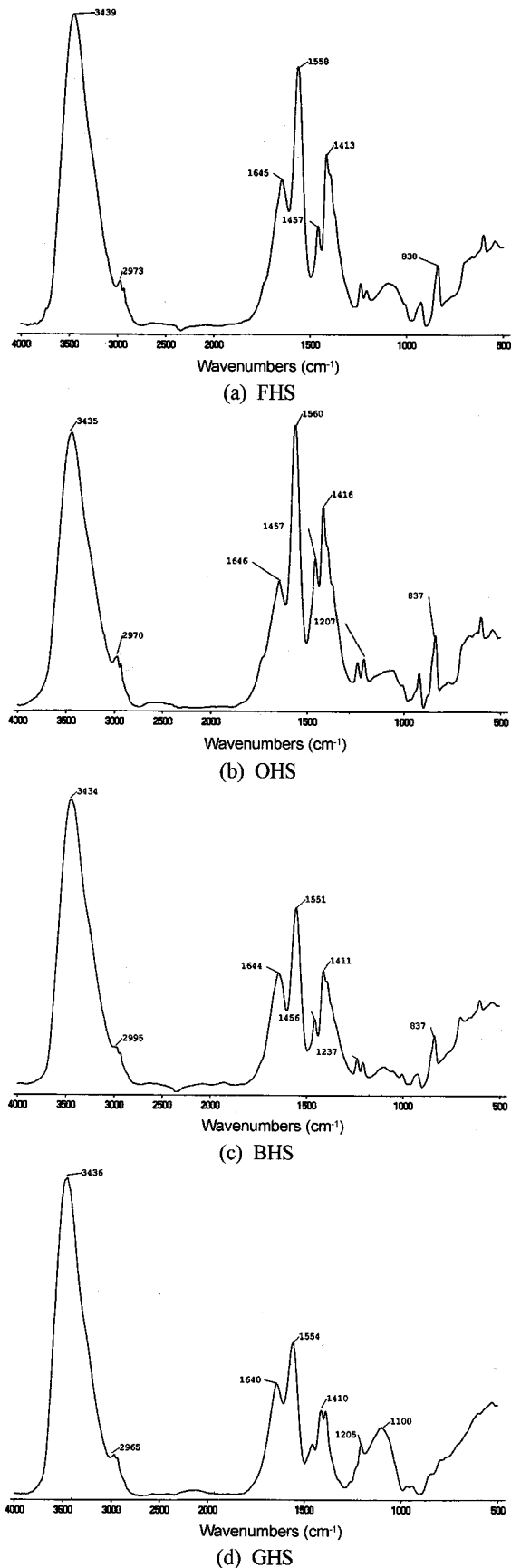


Fig. 5. FT-IR spectra of HS extracted from process waters at advanced water treatment plant.

으며, 이러한 결과는 앞선 원소분석(O/C 몰비)과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼 분석결과와도 일치하는 것으로 나타났다.

### 3.5. <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼

<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼분석에서 피크면적(peak area)의 부분 합에 대한 각각의 피크면적 비는 결합하고 있는 수소의 양을 상대적으로 나타내기 때문에 많은 연구자들이 HS의 방향족 함량과 부식화도를 측정하기 위해서 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼분석을 이용해왔다. Wilson<sup>22)</sup>은 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 지방족(0~4 ppm)과 방향족(6~8.6 ppm)영역으로 구분하였으며, Ma 등<sup>23)</sup>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. 각 단위공정으로부터 분리된 HS의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 4개 부분의 공명대(0~1.6, 1.6~3.2, 3.2~4.3 그리고 6~8.5 ppm)로 분류하고 지방족과 방향족 양성자의 비(P<sub>Al</sub>/P<sub>Ar</sub> ratio)를 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

방향족 양성자에 대한 지방족 양성자의 비(P<sub>Al</sub>/P<sub>Ar</sub>)를 측정한 결과 모래여과 이후 오존처리에 의해서 9.13(FHS)에서 9.80(OHS)으로 증가하였으며, 이후 입상활성탄 흡착에 의해서는 8.10(BHS)으로 감소하여 오존처리시 증가된 지방족 화합물이 활성탄에 흡착되는 것으로 나타났다. 또한 모래여과수가 직접 활성탄 칼럼으로 유입되는 경우에도 P<sub>Al</sub>/P<sub>Ar</sub>비가 9.13(FHS)에서 6.75(GHS)로 감소하여 입상활성탄에 의한 선택적인 HS의 흡착특성을 나타내었다.

오존처리에 의한 Region III과 Region IV에서의 양성자 분율의 변화를 살펴보면 Region IV의 방향족 양성자보다 Region III의 올레핀(olefin)과 아세틸렌(acetylene)계 화합물의 양성자 분율이 상대적으로 더 많이 감소한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 재래식 정수처리과정에서 염소소독시

Table 3. <sup>1</sup>H-NMR chemical shift regions and their relative contributions

Chemical shift region (ppm)	Relative contributions (%)			
	FHS	OHS	BHS	GHS
I (0.0~1.6) <sup>a</sup>	41.3	46.6	44.7	40.3
II (1.6~3.2) <sup>b</sup>	39.0	38.7	38.7	38.0
III (3.2~4.3) <sup>c</sup>	10.9	6.1	6.3	10.1
IV (6.0~8.5) <sup>d</sup>	8.8	8.7	10.3	11.6
P <sub>Al</sub> /P <sub>Ar</sub> ratioe	9.13	9.80	8.10	6.75

<sup>a</sup>Aliphatic methyl and methylene

<sup>b</sup>Protons of the methyl and methylene groups α to aromatic rings, protons on carbons in a position to carbonyl, carboxylic acid, ester, or amino acid

<sup>c</sup>Protons on carbon of hydroxyl, ester and ether, and protons on methyl, methylene, and methyne carbons directly bonded to oxygen and nitrogen

<sup>d</sup>Aromatic protons including quinones, phenols, oxygen containing hetero-aromatics

<sup>e</sup>The ratio of aliphatic protons to aromatic protons (Region I and II/Region IV)

방향족 화합물의 고리구조(ring structure)에 대한 염소의 선택적인 공격으로 인하여 HS 분자내의 특정반응부위(specific reaction site)가 감소하였기 때문에 오존은 그 외의 선택적인 반응부위인 C=C, C≡C와 같은 불포화 결합지역을 산화시키는 것으로 해석할 수 있다.

또한 전오존처리에 관계없이 입상활성탄 흡착에 의해서 Region IV의 양성자 분율이 증가하는 것은 앞선 A-21 수지를 이용한 작용기 분리실험의 결과에서 알 수 있듯이 활성탄 흡착층에 Region IV이외의 화합물에 대한 흡착능이 더 높아 결국 Region IV의 분율이 상대적으로 증가한 결과로 해석할 수 있다.

#### 4. 결론

1) 전자를 많이 포함하고 상대적으로 불포화 결합이 많은 HS는 오존처리시 일부 무기물화 되는 것으로 나타난 반면, 활성탄 탄소표면에 치환되어 축적된 친수성 작용기의 영향 때문에 활성탄에 대한 흡착능이 상대적으로 낮게 나타났다.

2) HS 분자구조 중에서 페놀기와 카르복실기는 오존처리와 활성탄 흡착처리를 거치면서 각각 단계적으로 감소하였으며, 활성탄에 대한 흡착능은 페놀기보다 카르복실기가 더 큰 것으로 나타났고 페놀기의 경우 전오존처리를 하지 않았을 때 더 큰 것으로 나타났다.

3) 오존은 HS 분자구조 중 방향족 화합물의 고리구조(ring structure)를 비롯하여 그 외 C=C, C≡C와 같은 불포화 결합지역 등의 특정반응부위(specific reaction site)와 선택적으로 반응하였으며, 이로 인해 증가된 카르복실산과 지방족 화합물은 이후 활성탄흡착공정에서 선택적으로 흡착 및 제거되는 것으로 조사되었다.

4) HS의 작용기 분리를 위한 A-21 수지의 적용은 HS의 분광학적 분석결과로부터 얻어진 구조 및 화학적 특성을 정량적으로 해석하기 위해서 보완적으로 사용할 수 있는 매우 유용한 수단으로 조사되었으며, 이와 같은 HS의 분리 및 특성분석 결과는 정수처리과정에서 생성지 특성을 갖는 HS의 수질화학적 반응을 연구하는데 있어서 중요한 정보로 제공될 수 있다.

#### 참고문헌

- 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).
- Oliver, B. G., "Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursors," *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 80~83(1983).
- Peters, R. J. B., de Leer, E. W. B., and de Galan, L., "Dihaloacetonitriles in Dutch drinking water," *Water Res.*, **24**, 797~800(1990).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 463~466(1981).
- 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).
- Frimmel, F. H., "Characterization of organic acids in freshwater: a current status and limitations," *Organic Acids in Aquatic Ecosystems. Dahlem Konferenzen*, Perdue, E. M. and Gjessing, E. T.(Eds.), Wiley, Chichester, pp. 5~23(1990).
- Hautala, K., Peuravuori, J., and Pihlaja, K., "Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses," *Water Res.*, **34**(1), 246~258(2000).
- Schnoor, J. L., Nitzschke, J. L., Lucas, R. D., and Veenstra, J. N., "Trihalomethanes yields as a function of precursor molecular weight," *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1134~1138(1979).
- 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).
- Miettinen, I. T., Vartiainen, T., and Martikainen, P. J., "Bacterial enzyme activities in ground water during bank filtration of lake water," *Water Res.*, **30**, 2495~2501(1996).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
16. 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).
  17. Peuravuori, J. and Pihlaja, K., "Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances," *Anal. Chim. Acta.*, **337**, 133~149(1997).
  18. 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).
  19. Thurman, E. M., *Organic Geochemical of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, USA, pp. 497~498(1985).
  20. Sontheimer, H., Crittenden, J. C., and Summers, R. S., *Activated Carbon for Water Treatment*, DVGW-Forschungsstelle, Germany, pp. 88~96(1988).
  21. 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).
  22. 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).
  23. 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).