

Behavior of Organic Matter, Chlorine Residual and Disinfection By-Products (DBPs) Formation during UV Treatment of Wastewater Treatment Plant Effluents

하수처리장 방류수의 UV 처리시 유기물질, 잔류염소 및 소독부산물 생성 거동

Jihee Han · Jinsik Sohn*

한지희 · 손진식*

국민대학교 건설시스템공학부

Abstract : Study on effluent organic matter (EfOM) characteristic and removal efficiency is required, because EfOM is important in regard to the stability of effluents reuse, quality issues of artificial recharge and water conservation of aqueous system. UV technology is widely used in wastewater treatment. Many reports have been conducted on microbial disinfection and micro pollutant reduction with UV treatment. However, the study on EfOM with UV has limited because low/medium pressure UV lamp is not sufficient to affect refractory organics. The high intensity of pulsed UV would mineralize EfOM itself as well as change the characteristics of EfOM. Chlorine demand and DBPs formation is affected on the changed amounts and properties of EfOM. The objective of this study is to investigate the effect on EfOM, chlorine residual, and chlorinated DBPs formation with low pressure and pulsed UV treatment. The removal of organic matter through low pressure UV treatment is insignificant effect. Pulsed UV treatment effectively removes/transforms EfOM. As a result, the chlorine consumption is changed and chlorine DBPs formation is decreased. However, excessive UV treatment caused problems of increasing chlorine consumption and generating unknown by-products.

Key words : EfOM(Effluent organic matter), LPUV(Low pressure ultraviolet), Pulsed UV, Chlorine residual, DBPs(Disinfection by-products)

주제어 : 하수방류수 유기 물질, 저압 UV, 펄스 UV, 잔류염소, 소독부산물

1. 서론

인구가 증가하고 산업이 발달함에 따라 물의 수요량은 증가하고 있다. 하지만 지구상의 수자원은 매우 한정되어 있고 인류가 직접 사용할 수 있는 담수는 지구상 전체 물의 1%에도 미치지 못한다(Ministry of land, infrastructure and transport, 2006). 세계 각국은 안정적이고 안전한 수자원의 확보를 위해 다각적으로 노력하고 있

다. 수자원의 다변화 및 대체 수자원 확보에 대한 연구개발이 활발히 이루어져 왔으며 실제로 많은 기술들이 현장에 적용되고 있다. 이 중에서 안정적으로 수량확보가 가능하고 기존의 공정을 활용할 수 있다는 측면에서 하수처리장 방류수의 재이용이 대두되고 있다.

하수처리수 재이용에서의 안정성 문제, 대수층 인공 함양수의 수질·수량 확보 문제, 방류 수계에서의 수질보전에 대한 요구 등을 해결하기 위해 하수처리장 방류수의 유기물질 특성과 제거효율에 대한 연구가 필요한 시점이다. 하수처리수를 재이용 하는 경우 사용목적에 적합한 수질이 요구

* Received 26 December 2013, revised 07 February 2014, accepted 11 February 2014.

* Corresponding author: Tel : +82-2-910-4528 Fax : +82-2-910-8597 E-mail : jinsiksohn@kookmin.ac.kr

되고 있으며, 대수층 인공 함양의 경우 지하수의 수질에 영향을 미치기 때문에 일정 수준 이상의 수질이 확보되어야 하기 때문이다(Ministry of land, infrastructure and transport, 2012).

하수처리수에 대한 유기물질의 특성변화와 이에 따른 잔류염소의 거동 및 소독부산물의 생성에 대해서는 제한적인 연구가 수행되어 왔다(Hong and Sohn, 2004; Shon, et al., 2006; Byun, et al., 2010). 하수처리장 방류수가 방류되었을 때 희석효과가 상수처리에 비해 상대적으로 크고, 하수소독공정은 염소소독 이외의 대체소독방법의 적용이 용이하며 낮은 농도와 짧은 접촉시간으로도 충분히 원하는 소독 효과를 만족할 수 있기 때문이다(Chen, et al., 2009). 소독부산물은 물 속에 존재하는 유기물질이 전구물질로 작용하여 생성된다. 하수처리수의 미생물에서 야기되는 유기물질(Soluble microbial products; SMPs) 또한 소독부산물의 전구물질이 될 수 있다. 하수처리장 방류수는 하천수의 유기물질의 대부분을 차지하는 자연유기물질과는 다른 특성을 가지며 다양한 소독공정과 산화공정을 통해 그 특성이 변화하고, 이러한 유기물질의 특성변화는 소독부산물의 생성 변화에도 관여할 것으로 예상된다.

Ministry of environment(2012)에 따르면 국내 하수처리장의 방류수 소독에 있어서 염소소독(22.2%)을 하는 경우 보다 UV 소독(55%)을 하는 비율이 더 높다. UV 공정은 일반 소독제로서 효과를 얻기가 어려운 *Giardia*와 *Cryptosporidium*과 같은 원생동물에 대한 소독효과가 뛰어나고, THMs과 HAAs와 같은 할로겐화 소독부산물을 생성하지 않은 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라, 설치장치가 상대적으로 간단하고 설치 소요면적이 매우 적어 적용하기 매우 적절한 공정이다. 그러나 대부분의 UV가 수은을 사용하고 있어 파손시 유해물질의 누출가능성이 상존하고 있으며, 처리효과에 대한 검증이 어려울 뿐만 아니라, 탁도가 높아 UV가 투과되기 어

려운 경우 처리효과가 저하되는 등의 단점을 갖고 있다.

사용목적에 적합한 하수처리수 재이용수 공급을 위해서는 추가 공정이 필요하다. 미생물의 재번식(Microbial regrowth)을 억제하기 위해서는 UV 처리를 한 이후에도 적절한 2차 소독(염소, 클로라민 등) 공정이 필요하다. 염소 등 2차 소독제는 물 속의 유기물질과 반응하여 염소를 소모하고, THMs, HAAs 등 소독부산물을 생성하기 때문에 UV 처리로 인해 변화된 유기물질의 특성을 분석하고 후속 염소 처리시의 잔류염소와 소독부산물의 거동을 파악하는 것이 필요하다.

2000년도에 들어와서 200–300 nm의 광범위한 대역에서 순간적으로 고강도를 방출할 수 있는 pulsed UV 장치가 개발되었다. 최근에는 이러한 pulsed UV 장치를 이용한 소독, 미량유해물질, 난분해성물질 분해 등 다양한 연구가 진행되고 있다(Mofidi, et al., 2001; Liang, et al., 2003; Ahn, et al., 2009; Sohn, et al., 2011). UV에 의한 유기물 반응은 주로 200 nm 이하에서 일어나며, 장시간 UV 처리하는 경우에 영향이 있는 것으로 알려져 있다(Thomson, et al., 2002a; Thomson, et al., 2002b; Parkinson, et al., 2003). Pulsed UV 장치는 유기물질의 특성변화 및 제거 효과를 기대할 수 있으며, 후속 염소처리에 의한 잔류염소 및 소독부산물 생성 거동에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 연구에서는 하수처리장 방류수를 다양한 목적으로 재이용하는데 있어 소독과 유기물 산화의 측면에서 reference를 제공하고자 한다. 하수처리장 방류수를 대상으로 (1) 저압 UV(Low pressure UV; LPUV)와 pulsed UV 처리를 실시하여 처리 전 후의 유기물질의 특성변화와 제거효과를 고찰하고 (2) UV 처리 전·후 시료에서의 잔류염소 거동과 소독부산물 생성을 파악하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료

실험에 사용한 시료는 실제 운영중인 하수처리장(경기도 K시) 방류수를 사용하였다. 본 처리장은 섬모상 생물막법(Cilium nutrient removal; CNR)을 통해 하수를 처리 하고 있다. 실험에 사용한 시료의 수질은 Table 1과 같다.

2.2 실험장치

LPUV 장치는 254 nm 단일파장의 8 W 저압 UV 램프(Sankyo Denki G8T5)와 반응조로 구성되어 있다(Fig. 1 (a)). 1회 유효용량 0.7 L를 처리할 수 있는 반응조를 사용하였고 램프는 석영관을 두어 시료에 접촉시켰다. 반응조 바깥으로는 일정 온도를 유지하기 위하여 냉각수를 순환시켰다.

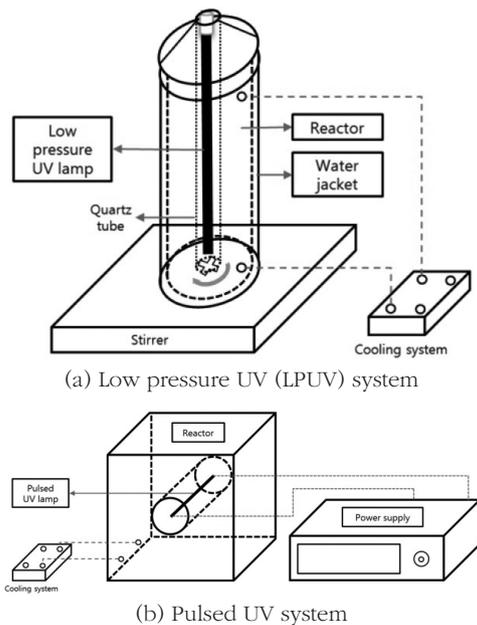


Fig. 1. A schematic of UV system

Pulsed UV 장치는 power supply, 램프, 반응조로 구성되어 있다(Fig. 1 (b), G사 설계). Power supply에서 6 kW, 2,000 V, 20 Hz의 전류를 공급하여 램프에서 강력한 UV가 발생하도록 하였고 램프는 제논을 충전하여 100 μ sec pulse 주기로 순간적으로 MW급(최대 2 MW)의 출력을 낼 수 있도록 하였다. 1회 유효용량 4 L(1개의 램프 사용)를 처리할 수 있는 반응조를 사용하였고 램프를 석영관 없이 시료에 직접 접촉시켜 실험하였다.

Pulsed UV intensity 측정이 용이하지 않아서 두 개의 UV 시스템에서 방출되는 UV dose로 비교가 불가능 하기 때문에 각 시스템에서의 UV 반응시간을 기준으로 하여 비교하였다.

2.3 실험방법

실험실 조건에서 하수처리장 방류수를 LPUV로 30초, 1분, 2.5분, 5분 동안 처리하고, pulsed UV로 5초, 10초, 30초 1분, 2.5분, 5분 동안 처리하였다. 시료 내 유기물질의 특성을 파악하기 위해 각각의 시료의 UVA_{254} 와 DOC의 값을 측정하였고, 측정된 UVA_{254} 와 DOC의 값을 통해 SUVA값을 나타내었다. 또한 UV 처리로 인한 Size exclusion chromatograph(SEC), XAD fractionation, Fluorescence excitation-emission matrix(FEEM)의 변화를 분석하였다. UV 처리된 각각의 시료에 최대 소독부산물 생성능을 볼 수 있는 FP(Formation potential) 조건($Cl_2/DOC=3$, 20 $^{\circ}C$, pH 7, 168 hrs)으로 차아염소산나트륨($NaOCl$)을 주입하여 잔류염소의 거동과 소독부산물(THMs, HAAs)을 분석하였다(Edzwald et al., 1985).

Table 1. Characteristics of raw water

Sample	pH	DOC (mg/L)	UVA_{254} (cm^{-1})	NH_3-N (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	COD (mg/L)	Conductivity ($\mu S/cm$)
Wastewater Treatment Plant Effluents (Raw water; RW)	6.9	3.85	0.080	0.042	18	N.D.	12.5	569

2.4 분석항목 및 방법

2.4.1 유기물질 분석

용존 유기 탄소(DOC)와 UVA(254 nm)으로 유기물질의 양을 측정하였다. 표준시험방법(Standard method)에 따라서 모든 시료는 측정 전 0.45 μm 필터를 사용하여 부유물질을 제거한 후 측정하였다. DOC는 자외선산화방식으로 분석되는 Siverse사의 5310C TOC analyzer를 사용하였으며, UV 흡광도는 Hach사의 DR-4000 spectrophotometer로 측정하였다. 자료의 신뢰성을 높이기 위해 UVA와 DOC는 5회 측정하여 평균값을 사용하였다.

본 연구에서는 HPLC-UVA-DOC system을 이용하여 Size exclusion chromatograph (SEC)를 실시하였다. HPLC-UVA-DOC system은 HPLC(High performance liquid chromatograph, LC-20AD, Shimadzu), HPLC에 내장된 UVA 검출기(SPD-20AD, Shimadzu)와 이에 연결된 DOC 분석기(820 turbo, Siverse)로 구성하였고, 크기 배제 컬럼(HW-50S GROM Analytik + HPLC GmbH, Size exclusion column)을 이용하여 분리하였다. 사용한 컬럼의 분석범위는 100-10,000 dalton이다.

XAD fractionation은 DAX8, XAD4 resin을 사용하여 시행하였다. Resin으로 충전된 컬럼을 0.1N NaOH와 0.1N H₂SO₄를 교대로 흘려서 세척하였다. 시료는 H₂SO₄로 pH 2로 조절한 후 2 mL/min의 유속으로 컬럼을 통과하도록 하였다. 시료에서 DAX8에 흡착된 유기물질을 소수성(Hydrophobic), XAD4에 흡착된 유기물질을 전이성(Transphilic), DAX8, XAD4에 모두 흡착되지 않는 유기물질을 친수성(Hydrophilic) 물질로 규정하였다.

Fluorescence excitation-emission matrix(FEEM)의 파장 범위에 따른 Fluorescence intensity(FI)는 Perkin Elmer사의 FEEM (LS50B)으로 측정하였다. 측정 파장은 emis-

sion wavelength 280-600 nm 사이를 0.5 nm 간격으로 excitation wavelength 200-400 nm 사이를 10 nm 간격으로 측정하였다.

2.4.2 잔류염소 측정

잔류염소는 Hach사의 pocket colorimeter를 사용하여 DPD법으로 측정하였다. 샘플 셀에 10 mL의 시료를 채우고 발색 지시약을 첨가한 후 20초 동안 흔들어 혼합했을 때 잔류염소가 존재하면 핑크색으로 발색되는데 이를 판독하여 농도를 측정하였다.

2.4.3 소독부산물 측정

본 연구에서는 염소계 소독부산물인 THMs와 HAAs의 생성량을 측정하기 위하여 Shimadzu사의 Gas chromatography(GC-2010)를 사용하였다. DB-1 컬럼을 사용하여 4가지 종류(CHCl₃, CHCl₂Br, CHClBr₂, CHBr₃)의 THMs과 9가지 종류(TCAA, DCAA, MCAA, CDBAA, BDCAA, BCAA, TBAA, DBAA, MBAA)의 HAAs를 전자포획 검출기(Electron capture detector; ECD)로 검출하였다. THMs의 분석은 EPA method 551, HAAs 분석은 EPA method 522.2를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기물질 특성

3.1.1 UVA₂₅₄, DOC, SUVA

Fig. 2, Fig. 3은 각각 UV 처리시간에 따른 UVA₂₅₄, DOC의 변화를 나타내고 있다. UVA₂₅₄와 DOC 모두 UV 처리시간이 길어질수록 더 많이 제거되었다. 하수처리장 방류수를 LPUV와 pulsed UV로 5분간 처리했을 때 UVA₂₅₄는 각각 11.3%와 51.3%가 제거되었고, DOC는 각각 3.1%, 20.8%가 제거되어, LPUV에서의 유기물 감소 효과는 적었으나, pulsed UV에서는 상당한 유기물 감소가 관찰되었다.

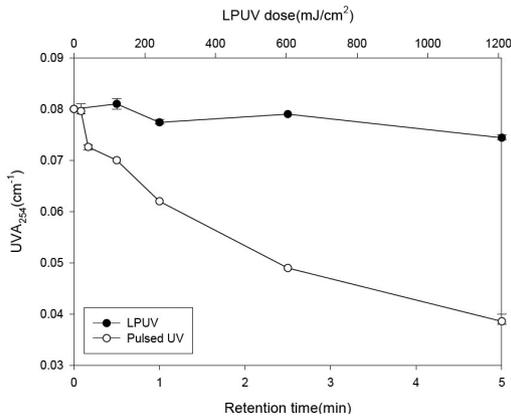


Fig. 2. UVA₂₅₄ with UV irradiation time

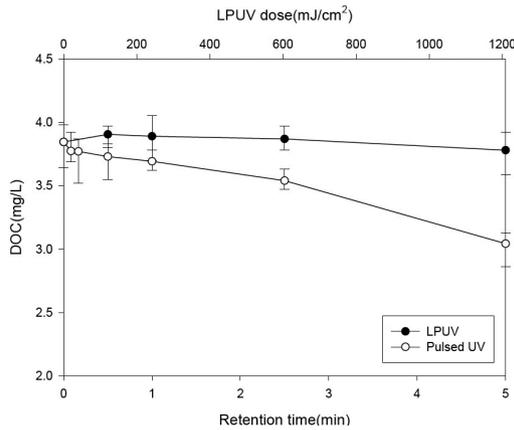


Fig. 3. DOC with UV irradiation time

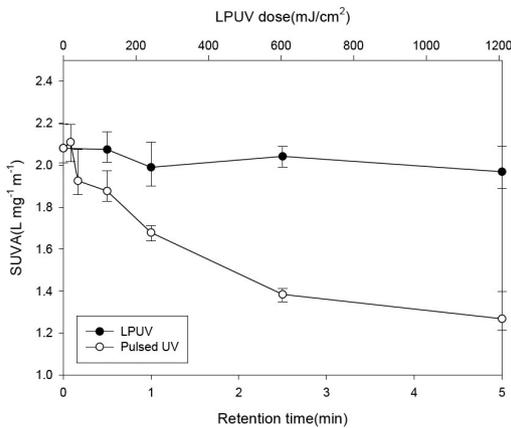


Fig. 4. SUVA with UV irradiation time

UVA₂₅₄/DOC×100(L·cm⁻¹·m⁻¹)로 정의되는 SUVA 값은 물 속에 존재하는 유기물의 물리화학적 특성을 나타내는데 사용된다. Fig. 4은 UV 처리시간에 따른 SUVA값을 나타낸 것이다. SUVA 값이 4-5이면 소수성 방향족의 고분자 물질로 유기물이 구성되어 있고, 3 이하이면 친수성 저분자로 유기물이 구성되어 있다고 알려져 있다(Sohn, et al., 2007). 본 실험에 사용된 모든 SUVA 값은 3 이하로 나타나서 모두 친수성 저분자 유기물이 주요 구성요소가 된다고 볼 수 있다. UV 처리로 인한 UVA₂₅₄의 제거율이 DOC의 제거율보다 크기 때문에 SUVA는 UV 처리시간이 길어질수록 더 작아졌다.

3.1.2 Size Exclusion Chromatography (SEC)

UV 조사시간에 따른 분자량 분포를 파악하기 위하여 하수처리장 방류수는 LPUV, pulsed UV 처리한 후 각각의 시료를 실시간 HPLC-UVA-DOC system으로 분석하였다. 컬럼을 거친 유기물질들은 biopolymer, humic substance, building blocks, low molecular weight(LMW) acids, neutrals로 분리가 된다.

Biopolymer peak에서는 polysaccharide, protein, organic colloids 등 20,000 dalton 이상의 큰 분자량을 가지고 친수성의 성질을 가지는 물질들이 검출된다. Humic substance peak는 컬럼 정체 시간, peak의 모양, UVA/DOC의 비율(SUVA) 등에 의해 결정된다. Building blocks은 humic substance가 약하게 산화되었을 때 생성되는 물질로 구성된다. 350 dalton 이하의 LMW humic acids peak는 대부분 지방족으로 구성된 물질들이 검출되며, LMW neutrals peak는 alcohols, aldehydes, ketones, amino acids와 같은 저분자량의 약하게 이온화되어 있는 친수성 또는 전이성 물질들이 검출된다(Sharma, et al., 2011).

Fig. 5는 각 시료의 분자량 분포에 따른 UVA(254 nm)의 값을 나타내고 있다. UV 조사

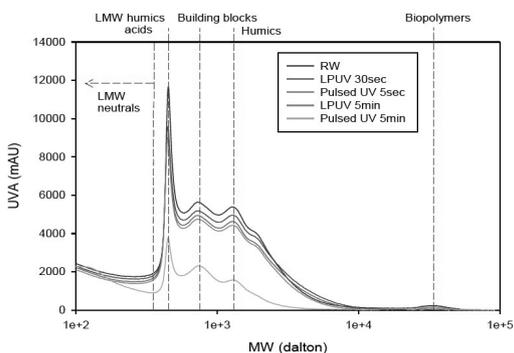


Fig. 5. Change of MW distribution through UV treatment time with UVA detector

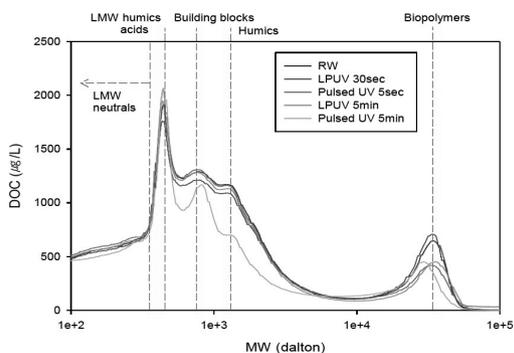


Fig. 6. Changed of MW distribution through UV treatment time with DOC detector

시간이 길어질수록 UVA detector로 측정된 유기물 농도는 감소하는 경향을 보였다. LPUV로 30초(UV intensity 120 mJ/cm²; 소독 조건) 동안 조사한 시료와 pulsed UV로 5초 동안 처리한 시료의 경우 500–1,200 dalton의 분자량을 가지는 물질의 양이 조금 감소하였지만 500 dalton 이하나 1,200 dalton 이상의 영역에서는 변화가 거의 없었다. 반면에, pulsed UV로 5분 동안 처리한 시료는 300–10,000 dalton의 영역에서 전체적으로 UVA 제거를 확인할 수 있었다.

UVA detector는 유기물 중 방향족(aromatic)을 포함한 탄소이중결합 구조의 물질을 측정하는 것이기 때문에 이를 보완하기 위해서 DOC detector를 사용하여 유기물질의 농도를 측정하였다. Fig. 6은 각 시료의 분자량 분포에

따른 DOC값을 나타내고 있다. UVA detector로 검출한 결과와 마찬가지로 LPUV로 30초 조사한 시료와 pulsed UV로 5초 처리한 시료는 500–1,200 dalton의 분자량을 가지는 물질만 제거되었다. Pulsed UV로 5분 동안 처리한 시료는 300–10,000 dalton의 영역에서 전체적으로 DOC 제거를 확인할 수 있었다. 그러나 전체적인 제거율을 비교하면 DOC는 UVA에 비해 적게 제거되었다. 특히 building blocks의 영역인 300–900 dalton의 물질의 DOC는 적게 제거되었고 300 dalton 이하의 분자량을 가지는 LMW humic acids peak는 처리 전 시료보다 DOC가 증가하였다. Pulsed UV 처리를 통해 큰 분자량의 유기물이 작은 분자량을 갖는 유기물질로 변환된다고 유추할 수 있으며 DOC에서만 이러한 변화가 관찰되는 것으로 보아 Sharma, et al.(2011)에서 밝힌 작은 분자량(300 dalton 이하)을 가지는 유기물질의 증가는 대부분 단일 탄소결합을 갖는 지방족(aliphatic) 물질에 기인한다는 내용과 일치한다고 볼 수 있다.

20,000 dalton이상의 biopolymers peak는 DOC detector에서 검출되었고, 산화 효과를 볼 수 있는 정도의 UV 농도(LPUV 5분, pulsed UV 5분)로 처리한 시료에서 DOC가 감소했다. UVA가 DOC에 비해 매우 적은 것으로 보아 biopolymers peak가 대부분 polysaccharide라고 유추할 수 있다.

3.1.3 XAD fractionation

친수성, 소수성, 전이성 유기물의 비율을 파악하기 위하여 XAD fractionation을 수행하였다. 하수처리장 방류수 유기물은 친수성이 50%, 소수성이 30.8%, 전이성이 19.2%를 차지하고 있다.

Fig. 7에서 하수처리장 방류수를 5분간 pulsed UV 처리했을 경우 UV 처리하지 않은 시료에 비해 친수성 유기물의 비율이 커지는 경향을 보이고 있는데 이는 pulsed UV 처리에 따

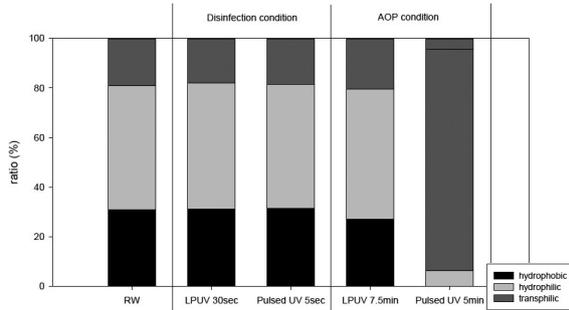


Fig. 7. XAD fractionation with UV treatment

른 SUVA의 감소 경향과 일치한다. 이러한 결과로 pulsed UV 처리로 소수성 유기물이 제거되고 있다는 것을 확인할 수 있다. LPUV 처리의 경우 조사 농도를 크게 하여도 구성 비율에 큰 차이가 없었다.

3.1.4 Fluorescence Excitation-Emission Matrix (FEEM)

유기물의 특정 파장범위는 tryptophan protein-like peak($Ex/Em = 270-280/320-350$ nm), aromatic protein-like peak($Ex/Em = 220-240/320-350$ nm), humic-like peak($Ex/Em = 330-350/420-480$ nm), fulvic acid-like peak($Ex/Em = 250-260/380-480$ nm)으로 알려져 있다(Mobed, et al., 1996; Baker, 2001; Leenheer and Croué, 2003; Yamashita and Tanoue, 2003).

Fig. 8, Table 2와 같이 하수처리장 방류수는 aromatic protein-like peak, humic-like peak, fulvic acid-like peak가 검출되었다. LPUV를 30초, 5분 처리한 시료와 pulsed UV를 5초 처리한 시료는 검출된 각각의 peak의 fluorescent intensity가 크게 차이가 나지 않았으나 pulsed UV를 5분 처리한 시료는 humic-like peak, fulvic acid-like peak의 fluorescent intensity가 각각 80 %씩 감소하고 aromatic protein-like peak가 사라졌다.

Pulsed UV로 처리한 시료는 반응시간이 길

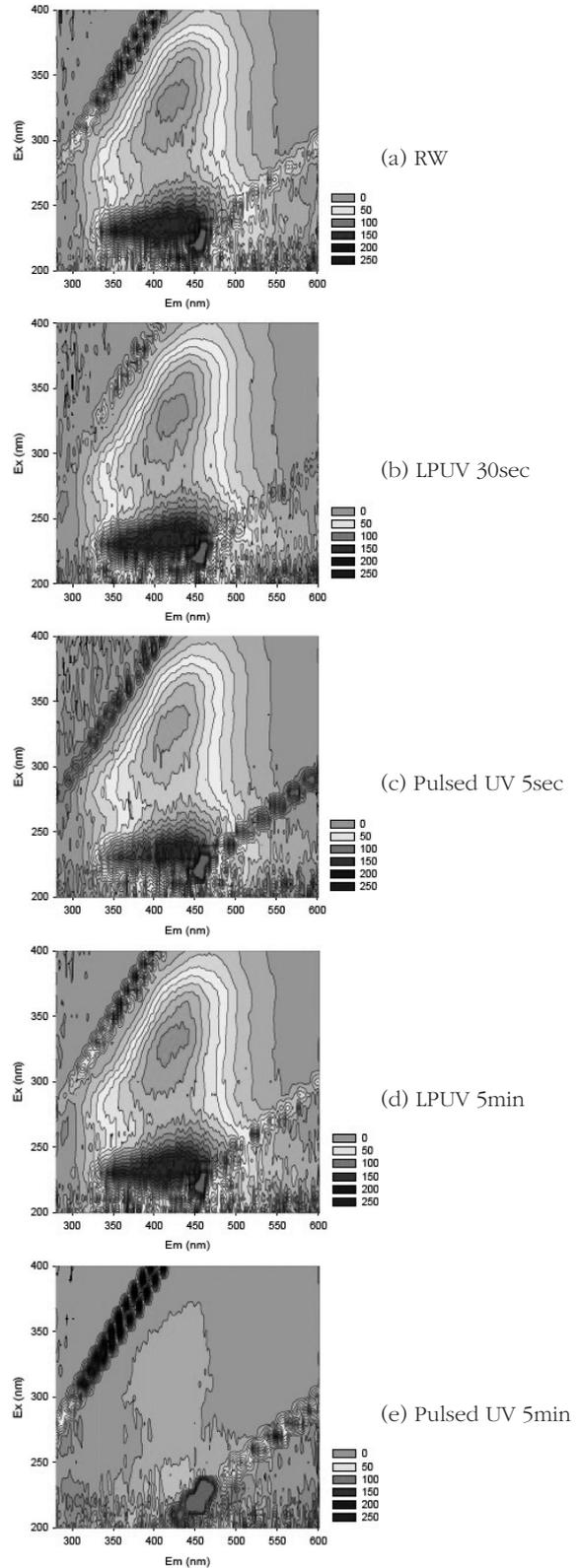


Fig. 8. FEEM with UV irradiation time

Table 2. FEEM spectral parameters with irradiation time

Sample	Ex/Em	Fluorescent intensity
RW	230/353	146.15
	340/433.5	95.09
	240/431	157.88
LPUV 30sec	230/360.5	156.57
	340/433.5-434	94.48
	240/437	162.02
Pulsed UV 5sec	230/359	129.36
	330/419.5	89.11
	230/433.5	144.25
LPUV 5min	230/351.5	145.85
	340/433.5	94.72
	240/439	152.75
Pulsed UV 5min	320/404-404.5	17.62
	230/432.5	30.83

어질수록 humic like peak의 excitation과 emission이 감소하였다(blue shift). 이는 큰 분자의 분해, 방향족(aromatic ring) 수의 감소, chain 구조에서의 conjugated bond 감소, 선형(linear ring) 시스템에서 비선형(non-linear) 시스템으로 전환되었다는 것을 의미한다(Świetlik and Sikorska, 2004). 이러한 결과는 앞에서 언급한 SEC의 결과와 일치한다. Chen and Valentine(2008)은 오존을 O₃:DOC=2:1로 처리했을 때 humic like peak의 Ex/Em가 330/423 nm에서 330/354.5 nm으로 blue shift 된다고 보고 하였다. Pulsed UV 처리를 통하여 오존처리시 나타나는 blue shift가 관찰되는 것으로 보아 pulsed UV 조사를 통해 오존 처리할 때와 같은 유기물질의 분해와 작은 분자량 물질로의 이동을 예상할 수 있다.

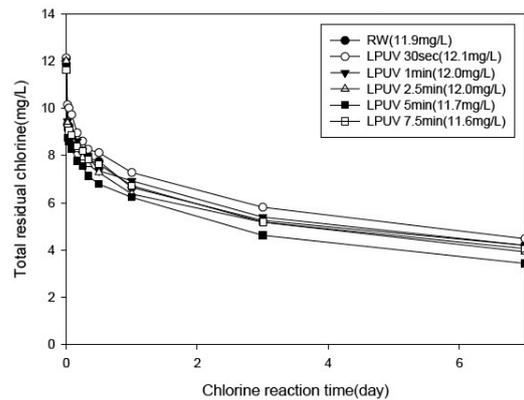
LPUV를 처리한 시료는 반응시간이 길어질수록 fulvic acid like peak의 emission이 증가하였다(red shift). Red shift는 carbonyl-containing substituents, hydroxyl alkoxyl, amino group과 관련이 있고, carboxyl constituents들은 긴 파장으로 이동시키는 경향이 있으며, 분자 축합(molecules condensation)의

상승과 관련이 있음을 의미한다(McGarry and Baker, 2000; Chen, et al., 2002; Świetlik and Sikorska, 2004)

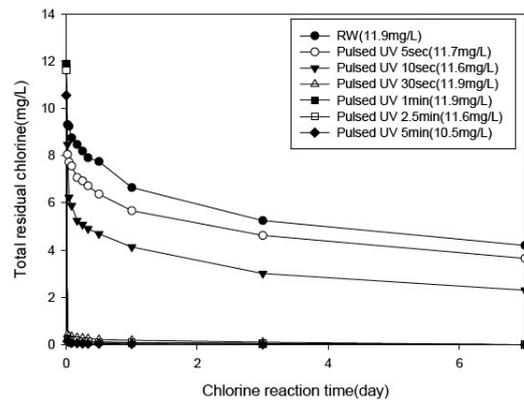
3.2 잔류염소 거동

하수처리장 방류수를 UV 처리한 각각의 시료에 Cl₂/DOC=3으로 차아염소산나트륨(NaOCl)을 주입하고, 20 °C, pH 7의 조건에서 잔류염소의 거동을 분석하였다.

Fig. 9는 LPUV, pulsed UV 처리를 한 시료에서의 결합잔류염소의 거동을 나타내고 있다. LPUV 처리를 한 시료의 경우(Fig. 9 (a)), 처리를 하지 않은 시료의 염소소모량(주입염소량에서 잔류염소량을 뺀 값)과 크게 차이가 없는 것으로 나타났다. Pulsed UV 처리를 한 시료의 경



(a) LPUV



(b) Pulsed UV

Fig. 9. Chlorine residual with UV irradiation time (The number in the parenthesis indicates initial chlorine dose.)

우(Fig. 9 (b))에는 UV 조사 시간이 길어질수록 염소 소모량이 커져 1분 이상 처리한 시료는 염소 주입 1시간 이내에 잔류염소의 값이 측정범위 이하로 감소했다. 일반적으로 유기물(UVA₂₅₄, DOC)이 감소하면 염소소모량이 작아진다고 알려져 있지만(Sohn, et al., 2004; Beck and Sohn, 2005) pulsed UV를 처리한 시료에서는 이와 상반된 결과가 도출되었다. Pulsed UV 처리를 다양한 조건(원수, V, Hz 등)에서 수행하여 이를 통한 유기·무기물질의 변화와 염소 소모량과의 관계를 고찰할 필요가 있다고 판단된다.

3.3 염소 소독부산물 생성

하수처리장 방류수를 UV 처리하여 Cl₂/DOC=3으로 차아염소산나트륨(NaOCl)을 주입한 시료를 20 °C, pH 7에서 보관한 후 THMs과 HAAs를 측정하였다.

Fig. 10과 Fig. 11은 각각 LPUV, pulsed UV 처리를 한 하수처리장 방류수에서의 THMs와 HAAs 반응성(reactivity)을 보여준다. LPUV의 경우 유기물의 소독부산물 반응성은 큰 변화가 나타나지 않고 있으나, pulsed UV의 경우 유기물의 소독부산물 반응성이 조사시간에 따라 급격히 낮아지고 있는 것으로 나타났다. 하수처리장 방류수를 LPUV와 pulsed UV로 5분간 처리한 시료에서의 THMs은 각각 7.8 %와 98.3 %가 적게 생성되었고, HAAs는 각각 23.8 %, 98.6 %가 적게 생성되었다. Pulsed UV 처리의 경우 짧은 시간(30초)을 조사한 경우에도 THMs과 HAAs 모두 절반 이상(약 60 %) 제거되었다. 하지만 pulsed UV 처리된 시료에서 염소소모량이 급격하게 증가했기 때문에 추가적으로 확인되지 않은 다른 종류의 부산물이 생성했을 가능성이 있다고 판단된다.

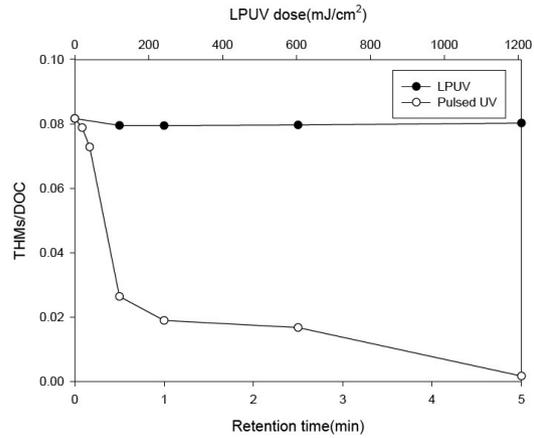


Fig. 10. THMs reactivity with UV irradiation time

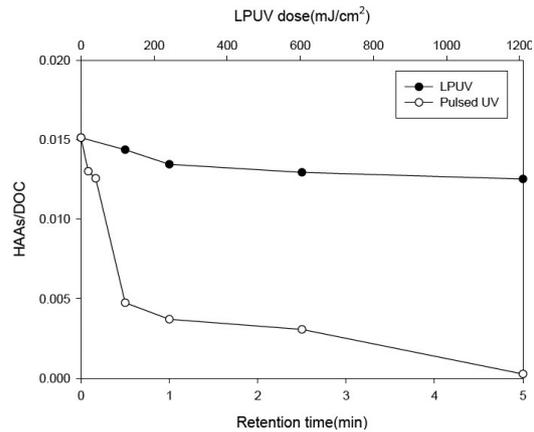


Fig. 11. HAAs reactivity with UV irradiation time

4. 결론

본 연구에서는 하수처리장 방류수를 대상으로 LPUV, pulsed UV 처리하여 처리시간에 따른 유기물질의 변화와 이에 따른 잔류염소의 거동 변화와 소독부산물의 생성을 고찰하였다.

1. LPUV를 통한 유기물의 제거 효과는 미비한 것으로 나타났다. LPUV 처리(5분, 1,209 mJ/cm²)를 통해 UVA₂₅₄는 11.3 %, DOC는 3.1 %가 제거되었다. 친수성, 소수성, 전이성 유기물의 비율은 처리 전·후에 큰 차이가 없었다. 유기물의 변화와 제거 효과가 미비하였기 때문에 LPUV 처리 시

료에서의 잔류염소 거동은 미처리 시료에서의 잔류염소의 거동과 유사하였고, 소독 부산물의 생성량도 비슷하였다.

2. Pulsed UV 처리를 통해 유기물이 효과적으로 제거되었다. Pulsed UV로 5분간 처리한 경우 UVA_{254} 는 51.3 %, DOC는 20.8 %가 감소하였다. XAD fractionation 결과, pulsed UV 처리로 소수성의 유기물이 주로 제거되는 것을 확인 할 수 있었다. Pulsed UV로 5분간 처리한 경우 300-10,000 dalton 전 영역에 걸쳐 UVA 와 DOC가 제거되었다. DOC를 기준으로 LMW humic acids, neutrals peak가 humic substance peak에 비해 상대적으로 적게 제거되거나 오히려 증가했다. 이는 큰 분자량의 유기물이 작은 분자량의 유기물질로 변화했다는 것을 의미한다. 이 결과는 FEEM을 통해서도 확인되었다. Pulsed UV 조사 시간이 긴 시료에서 fluorescent intensity가 감소하고, 큰 분자량의 분해와 방향족(aromatic ring) 수의 감소로 인한 humic like peak의 blue shift가 일어났다.
3. Pulsed UV로 1분 이상 처리한 시료에서의 잔류염소 거동은 UV 조사 시간이 길어질수록 염소소모량이 커져 염소 주입 1시간 이내에 잔류염소의 값이 측정범위 이하로 감소했다. Pulsed UV 조사 전·후 시료에서의 소독부산물 생성량을 비교하면, pulsed UV로 5분간 처리한 시료에서 THMs은 98.3 %, HAAs 98.6 %가 적게 생성되었다. Pulsed UV 처리가 THMs과 HAAs의 제거에는 효과적이었지만 UV 조사한 시료에서 염소소모량이 급격하게 증가했기 때문에 추가적으로 다른 종류의 부산물을 검토할 필요가 있다.

본 연구결과 하수처리장 방류수를 LPUV로 장시간(2.5분 이상, 600 mJ/cm² 이상) 처리하

거나 pulsed UV로 처리하는 경우 효과적인 유기물 제거가 가능하며, 유기물의 특성변화를 확인할 수 있었다. 하지만 UV 과다 처리는 염소소모량의 증가 및 확인되지 않은 부산물의 생성의 문제를 야기했다.

후속 연구를 통해 자연수, 해수, 하수방류수 처리수 등 다양한 원수에서의 UV 처리조건에 따른 유기물 특성 변화를 파악하고, 후속 염소 처리를 통해 영향을 받을 수 있는 잔류염소와 소독 부산물 거동에 대한 비교를 하여 효율적인 관리 방안을 모색하는 것이 필요하다.

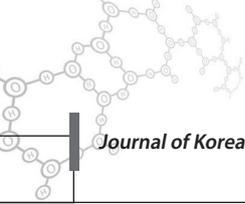
감사의 글

본 연구는 국민대학교 교내연구비를 지원받아 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Ahn, Y., Yang, D., Chae, S., Lim, J. and Lee, K. (2009) Characteristics of disinfection and removal of 2-MIB using pulse UV lamp, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, **23**, pp. 69-75.
- Baker, A. (2001) Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp. 948-953.
- Beck, Y. and Sohn, J. (2005) Studies on chlorine demand and its decay kinetics in chlorinated sewage effluents, *Journal of Korean Society on Water Quality*, **21**, pp. 176-183.
- Byun, J., Kim, T., Jung, B., Shin, T. and Kim, H. (2010) TOC as potential index for organic contents of wastewater treatment plant effluents, *Journal of the Korean Society for Environmental Analysis*, **13**, pp. 99-103.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E. J., Pan, H. and Dai, S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions, *CHEMOSPHERE*, **48**, pp. 59-68.

- Chen, Z. and Valentine, R. L. (2008) The influence of the pre-oxidation of natural organic matter on the formation of N-Nitrosodimethylamine (NDMA), *Environ. Sci. Technol.*, **42**, pp. 5062–5067.
- Edzwald, J. K., Becker, W. C. and Wattier K. L. (1985) Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors, *Journal of the American Water Works Association*, **77**, pp. 122–132.
- Hong, J. and Sohn, J. (2004) Treatment efficiency and organic matter characterization of wastewater through activated sludge process and advanced wastewater treatment process, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, **18**, pp. 807–813.
- Leenheer, J. A. and Croué, J.-P. (2003) Characterizing dissolved aquatic organic matter, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, pp. 18A–26A.
- Liang, S., Min, J. H., Davis, M. K., Green, J. F. and Remer, D. S. (2003) Use of pulsed-UV processes to destroy NDMA, *Journal of the American Water Works Association*, **95**, pp. 121–131.
- McGarry, S. F. and Baker, A. (2000) Organic acid fluorescence: Applications to speleothem palaeoenvironmental reconstruction, *Quaternary Science Reviews*, **19**, pp. 1087–1101.
- Ministry of environment (2012) Statistics of sewerage (2011)
- Ministry of land, infrastructure and transport (2006) Long term comprehensive plan for water resources in Korea (2006–2020)
- Ministry of land, infrastructure and transport (2012) Basic plans of groundwater management (2012–2021)
- Mobed, J. J., Hemmingsen, S. L., Autry, J. L. and McGown, L. B. (1996) Fluorescence characterization of IHSS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, pp. 3061–3065.
- Mofidi, A. A., Baribeau, H., Rochelle, P. A., Leon, R. d., Coffey, B. M. and Green, J. F. (2001) Disinfection of Cryptosporidium parvum with polychromatic UV light, *Journal of the American Water Works Association*, **93**, pp. 95–109.
- Parkinson, A., Roddick, F. A. and Hobday, M. D. (2003) UV photooxidation of NOM: Issues related to drinking water treatment, *Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua*, **52**, pp. 577–586.
- Sharma, S., Maeng, S., Nam, S. and Amy, G., “Characterization tools for differentiating NOM from EfOM”, *Treatise on Water Science* **3** (2011).
- Shon, H. K., Vigneswaran, S. and Snyder, S. A. (2006) Effluent organic matter (EfOM) in wastewater: Constituents, effects, and treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**, pp. 327–374.
- Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Lee, Y. and Yoon, Y. (2004) Disinfectant decay and disinfection by-products formation model development: Chlorination and ozonation by-products, *Water Research*, **38**, pp. 2461–2478.
- Sohn, J., Kang, H., Han, J. and Yoon, Y. (2007) Change of molecular weight of organic matters through unit water treatment process and associated chlorination by-products formation, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **12**, pp. 224–230.
- Sohn, J., Park, S. and Jung, E. (2011) Removal on non-biodegradable organic contaminants in wastewater from crude oil reserve base using pulse UV system, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, **25**, pp. 861–967.
- Świetlik, J. and Sikorska, E. (2004) Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone, *Water Research*, **38**, pp. 3791–3799.
- Thomson, J., Roddick, F. A. and Drikas, M. (2002a) Natural organic matter removal by enhanced photo-oxidation using low pressure mercury vapour lamps, *Water Science and Technology: Water Supply*, **2**, pp. 435–443.



Thomson, J., Roddick, F. A. and Drikas, M. (2002b) UV photooxidation facilitating biological treatment for the removal of NOM from drinking water”, *Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua*, **51**, pp. 297–306.

Yamashita, Y. and Tanoue, E. (2003) Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids, *Marine Chemistry*, **82**, pp. 255–271.