

기존수처리 공정 및 고도정수처리 공정에서 NOM의 분자크기 분포 변화

최일환[†] · 정유진

한국수자원공사 수돗물분석연구센터

Molecular Size Distributions of NOM in Conventional and Advanced Water Treatment Processes

Il-Hwan Choi[†] · Yu-Jin Jung

Water Analysis and Research Center, Korea Water Resources Corporation
(Received 2 June 2008, Revised 7 October 2008, Accepted 14 October 2008)

Abstract

The purpose of this study was to find out the variation between molecular size distribution (MSD) of natural organic matter (NOM) in raw waters after different water treatment processes like conventional process (coagulation, flocculation, filtration) followed by advanced oxidation process (ozonation, GAC adsorption). The MSD of NOM of Suji pilot plant were determined by Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection (LC-OCD) which is a kind of high-performance size-exclusion chromatography (HPSEC) with nondispersive infrared (NDIR) detector and UV₂₅₄ detector. Five distinct fractions were generally separated from water samples with the Toyopearl HW-50S column, using 28 mmol phosphate buffer at pH 6.58 as an eluent. Large and intermediate humic fractions were the most dominant fractions in surface water. High molecular weight (HMW) matter was clearly easier to remove in coagulation and clarification than low molecular weight (LMW) matter. Water treatment processes removed the two largest fractions almost completely shifting the MSD towards smaller molecular size in DW. No more distinct variation of MSD was observed by ozone process after sand filtration but the SUVA value were obviously reduced during increase of the ozone doses. UVD results and HS-Diagram demonstrate that ozone induce not the variation of molecular size of humic substance but change the bond structure from aromatic rings or double bonds to single bond. Granular activated carbon (GAC) filtration removed 8~9% of organic compounds and showed better adsorption property for small MSD than large one.

keywords : Granular activated carbon (GAC), High-performance size-exclusion chromatography (HPSEC), Liquid chromatography-organic carbon detection (LC-OCD), Molecular size distribution (MSD), Natural organic matter (NOM)

1. 서론

원수에 존재하는 자연유기물질은 휴믹물질, 친수성산, 아미노산, 카복실산, 탄수화물과 같은 물질의 복잡한 혼합물로 구성되어 있으며, 대부분의 이들 물질들은 생물학적 물질의 분해 부산물이라고 할 수 있다(Croué et al., 1999; Manahan, 1991). 이들의 특성은 기본적으로 유기물질이 물에서 유래한 *aquagenic*인가 혹은 토양에서 유래한 *pedogenic*인가에 달려있다(Wilkinson et al., 1997). 램에서 *pedogenic* 유기물의 농도는 일반적으로 유역분지의 수문학적 경로에 의존한다. 이들은 주로 상대적으로 작은 분자량(MW 1,000)을 갖고 친수성이며, 높은 사슬밀도와 내화성분자 특성을 갖는 펠빅산으로 구성되어 있다(Buffle, 1988). 반면에 *aquagenic* 유기물질은 물에 사는 식물성 생물이나 플랑크톤의 분해에 의한 산물로서 세포벽에서 유래된 *pep-*

*tidoglycans*와 고분자량의 *polysaccharides* 등을 포함한다. 이러한 자연유기물질은 어떤 특정 분자로 구성되지 않아 물질 정의 및 성분분석에 어려움이 있다. 현재 가장 널리 사용되는 NOM 특성 분석법은 XAD 수지를 이용한 분획법을 비롯하여, field flow fractionation(FFF)을 이용한 방법, 3D Fluorescence 법, HPSEC 법 등이 보고되고 있다(김도희 등, 2004; 허진 등, 2006; Allpike et al., 2007; Bradley, 2007; Conte and Piccola, 1999; Cornelissen et al., 2008; Huber and Frimmel, 1992; Her et al., 2002; Kennedy et al., 2005, 2008; Matilainen et al., 2002; Meylan et al., 2007; Müller and Frimmel 2002). XAD 수지를 이용한 분획법은 국내에서 가장 널리 사용되는 자연유기물질 특성 분석법으로 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 용존된 유기탄소를 친수성, 소수성 그리고 반친수성으로 분획하나, XAD를 이용한 자연유기물질 분획은 전처리 과정이 복잡하고 시간이 많이 걸리는 단점 외에 친수성, 소수성, 반친수성 물질들에 서로의 성분들이 상당량 섞여 있는 문제점이 Kennedy 등(2005)에 의하여 제기되면서 방법상의 보완이 요구되는 실정이다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
ihchoi@kwater.or.kr

Flow-FFF의 경우 멤브레인 공정의 운전 조건과 비슷하게 운전이 가능한 특성을 갖고 있어 멤브레인 공정에서 자연 유기물의 분리 특성 연구에 활용되고 있다(김도희 등, 2004). 형광측정법은 허진 등(2006)이 국내에 처음으로 소개하였고, 이 분석법으로 자연유기물질 내 단백질/아미노산계, 펩티드계, 수질성 휴믹산계 및 육질성 휴믹산계 등의 형광 특성을 구분 할 수 있어 수질관리에 응용 가능성을 제시하였다. High-performance size exclusion chromatography (HPSEC) 분석법은 초기에 UV 검출기만을 사용하여 UV를 흡광하지 않는 NOM 성분에 대해서는 제한성을 갖고 있어 상용화되지 못하였으나, Huber(1998)는 HPSEC 기술을 응용한 LC-OCD를 개발하여 물 시료 중의 NOM의 분자크기별 정성과 정량값을 제공하고, 휴믹물질에 대한 정성 및 정량 분석이 가능함을 보고하였으며, 아울러 HS-Diagram(Humic substance diagram)을 이용한 연속적인 수중 휴믹계(continuous aquatic humic system)를 제시하였다.

자연유기물질은 소독부산물 생성의 전구물질로서 뿐만 아니라 미생물에 의해 분해 가능한 부분은 관망계통의 미생물 재성장의 원인이 되기 때문에 수처리 과정을 통한 NOM 제거는 아주 민감한 사안이라 국내에서도 NOM 제

거 관련 연구가 많이 보고되었으나 주로 단위 공정별로 진행되었고(김성진과 홍성호, 2005; 손희종 등, 2007; 홍성호 등, 2003), XAD 분석을 통한 분석이 대부분으로서 LC-OCD와 같은 정밀 장비를 이용한 평가가 필요하다고 생각된다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 처음으로 HPSEC 기술을 응용한 LC-OCD를 이용하여 응집·침전 여과의 기존 수처리 공정과 연속되는 오존 활성탄 컬럼의 고도처리공정을 대상으로 수처리 공정별 자연유기물질의 분자량 분포변화와 HS-Diagram을 이용한 휴믹물질의 특성변화를 정밀 분석함으로써 이취미물질, 소독부산물 생성 저감 등 수처리 방안을 강구하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 시료 및 수처리 공정

실험에 사용한 시설은 수지정수장에 설치되어있는 pilot plant를 이용하였다. Pilot plant 시설은 기존의 수처리 공정으로 응집·침전, 여과공정과 고도처리공정으로 오존, 활성탄 공정으로 구성되었고(Fig. 1), Pilot Plant의 구성 세부특성은 Table 1과 같다. 응집제로는 poly aluminium chloride

Table 1. The properties of pilot plant

Rapid sand filtration	Filtering velocity		189 m/day
	Filter media	Anthracite	50 cm (UC 1.1 mm ± 0.05, Coefficient < 1.4
		Sand	25 cm (UC 0.5~0.55 mm ± 0.05, Coefficient < 1.5
Standard			Φ 300 × 480(H) × 4 set
Ozone contactor	Contactor type		Up-flow type, Injector + static mixer
	Standard		Φ 300 × 480(H) × 4 set
	Capacity		0.30 m ²
	Contact time		35 min
GAC column	EBCT (min)		14
	Velocity (m/day)		135
	GAC	Depth (cm)	131
		Effective grain size / Uniform coefficient	

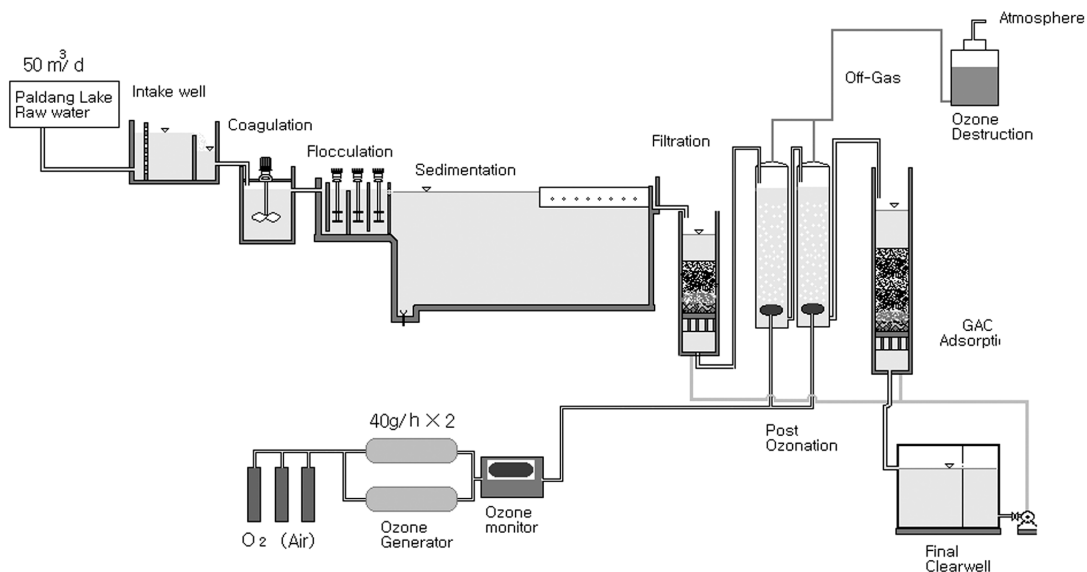


Fig. 1. Schematic diagram of the Suji pilot plant.

(PAC)가 사용되었다. 여과지는 급속여과방식을, 오존 접촉조는 상향류 인젝터 방식이며, 접촉시간은 35분이었다. 활성탄은 3년간 재생 없이 사용한 EBCT 14분의 GAC 컬럼을 사용하였다. NOM에 대한 영향을 최소화하기 위하여 전염소는 사용하지 않았고, 오존 주입은 0.5~2.0 mg/L 농도 범위에서 적용하였다. 공정별 특성 조사는 5~11월 사이 총 5회에 걸쳐 실시하였다.

LC-OCD의 유기탄소농도 검량선 작성은 Fluka사 제품 Potassium Hydrogen phthalate (PHP)를 증류수에 용해하여 측정하였다. 무기탄소 제거를 위한 산성 용액으로 증류수에 potassium peroxy disulfate (e.g. Fluka 60489)를 용해시키고, phosphoric acids (H₃PO₄ 85% p.A., e.g. Fluka 79620)를 첨가하여 제조하였다. 이동상 용매로는 phosphate Buffer가 사용되었는데 KH₂PO₄ p.A. (Merck 1.04873)와 Na₂HPO₄×2H₂O p.A. (Merck 1.06580)를 3차 증류수에 용해시킨 뒤 사용하였다. 또한 LC-OCD의 UVD₂₅₄ 검량선 작성에는 IHSS사의 Suwanee River HA Std II (2S101H), Suwanee River FA Std I (1S101F) 표준시약을 3차 증류수에 용해시켜 희석한 뒤 측정에 사용하였다.

2.2. LC-OCD 분석 및 유기물 농도 분석

본 연구에서는 사용된 TOC, DOC를 비롯하여 분자량별 분획 및 정량, 휴믹물질에 대한 SUVA 값 계산, 수평균 분자량 값 산출, LC-OCD 크로마토그램, UV₂₅₄ 크로마토그램, HS-Diagram은 모두 LC-OCD를 이용하여 얻을 수 있었다.

LC-OCD 시스템은 크게 시료자동주입기, SEC를 기본으로 하는 컬럼, 컬럼에서 분리된 성분을 CO₂로 산화시키는 TFR(Thin Film Reactor)과 UV₂₅₄ 검출기, NDIR 검출기 그리고 검출된 크로마토그램을 정성정량 분석하는 프로그램으로 구성되어 있고, 분석 흐름은 Fig. 2와 같다. HPSEC는 고분자물질의 경우 컬럼 충전물의 pore 안에 깊숙이 들어가지 못하기 때문에 빠르게 통과하고, 저분자 물질들은 pore 안에 들어가 밖으로 통과하기까지 많은 시간이 걸려 분자량 크기별로 분리가 가능한 원리를 이용한다. 이동상 용매로는 0.028 mol/L phosphate buffer를 사용하였고, 컬럼을 통하여 분리된 화합물질들은 UV₂₅₄ 검출기를 통하여 일차 측정되고, 연속적으로 인산염(pH 1.5)과 합쳐져 TFR로 이동된다. 인산염은 무기탄소 제거에 목적이 있으며, TFR에 이송된 시료중 무기탄소 성분은 반응기 내부에 주입된 고순도 질소가스의 stripping process를 통하여 반응기의 상부를 통하여 제거되고, 유기탄소 성분 물질은 하부로 질소가스에 의하여 이송되면서 185 nm의 파장을 갖는 UV 램프에 의하여 CO₂로 산화된 뒤 NDIR 검출기로 실시간 검출된다. 검출된 시그널은 정량분석 프로그램을 통하여 유기물질 농도로 환산되고, 분자크기별로 5~50 µg/L의 검출한계를 갖는다. LC-OCD에 의하여 측정되는 NOM 크로마토그램은 지문과 같이 시료별로 독특한 특성을 보인다(Fig. 3). 분석 시작 후 약 20~40분경에 분리되는 첫 번째 피크는 유기 colloid와 단백질 성분의 biopolymer 계열 피크로 분자량 20,000 g/mol 이상으로 구성되어 있다. 두 번째와 세

Table 2. Some technical data of LC-OCD systems

Energy consumption	1.5 KWh
Environment temperature	20~30°C (25°C recommended)
UV-Lamp zero water reactor	990 V/80 mA
UV-Lamp thin film reactor	2000 V/40 mA
Carrier gas	Nitrogen 4.0 or 5.0, about 20 L/h
Mobile phase	Phosphate buffer 28 mmol, pH6.58, about 2 L/24 hrs
Acidification solution	Phosphoric Acid pH 1.5, about 0.5 L/24 hrs
Measuring range TOC	10~5,000 µg/L
Detection limit TOC	2~10 µg/L
Detection limit LC-OCD	5~50 µg/L (per compound)

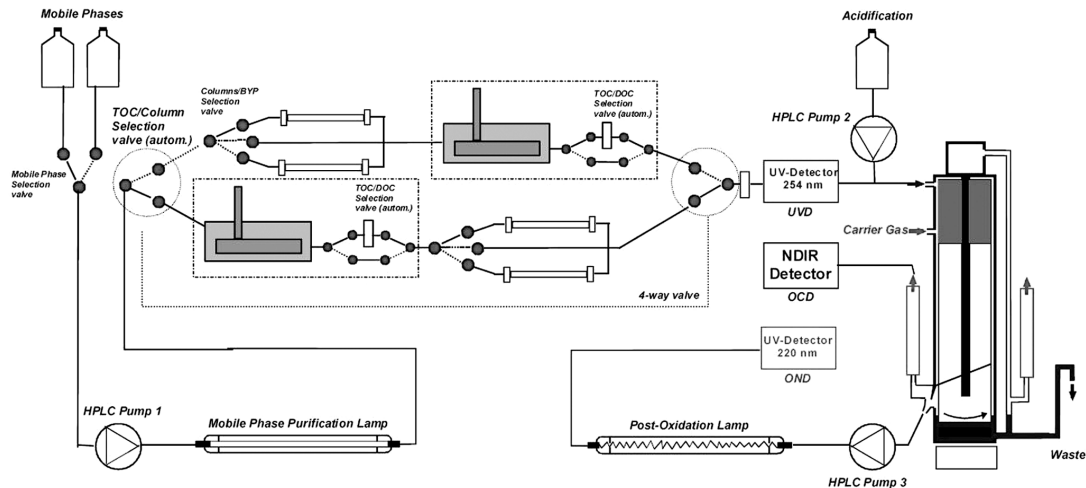


Fig. 2. Flow Scheme of liquids in the LC-OCD system.

번째 피크는 humic 물질(치환된 페놀성분과 폴리카복실산의 혼합물)과 building blocks(폴리카복실산)로 각각 20,000~1,000 g/mol, 350~500 g/mol의 분자량대의 특성을 보인다. 네 번째 피크는 낮은 분자량의 유기산이 주성분이고, 다섯 번째 피크도 역시 저분자량의 neutrals and amphiphilic species(아미노산, 알콜, 알데하이드, 케톤 등)로 모두 350 g/mol 이하의 분자량 특성을 갖는다. 모든 분자량 구성 물질은 OCD 검출기와 UV 검출기에 반응한다. humic 물질은 어떤 특정 분자식으로 구성되지 않아 물질 정의에 어려움이 있다. 또한 "Fulvic 산은 pH 2이하의 산에서 침전하고 humic 산은 모든 pH에서 안정적이다"라는 표현 역시 수중의 humic물질에 대한 정의로 너무 간단하기 때문에 이들을 통계적인 방법으로만 특성화 될 수 있는 특성을 갖는 물질로 간주해야한다. Huber에 의하여 고안된 Humic Substances Diagram (HS-Diagram)은 *aquagenic FA*에서 *pedogenic HA*까지 연속적인 시스템을 묘사한다(Huber, 1998). LC-OCD chromatogram에서 얻어진 Mn 값은 분자상을 의미하고, SAC/OC 비는 방향성을 의미한다. 본 연구에서는 HS-Diagram 분석을 통하여 공정에 따른 humic 물질의 특성변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LC-OCD를 이용한 NOM의 분자크기 분포 변화

공정별 NOM의 분자크기 분포변화는 5월~11월 사이 총 5회에 걸쳐 LC-OCD를 이용하여 분석되었다. 공정별, 분자크기별 5회 평균값은 Table 3과 같다. 각 공정별 NOM의 분자크기 분포변화는 LC-OCD 크로마토그램을 통하여 가시화 될 수 있었다. Fig. 3은 5회차 분석 결과에 대한 크로마토그램으로 오존처리의 경우 주입농도 2 mg/L를 대표로 제시하였다. 크로마토그램의 피크 크기는 조사 시점에 따라 차이는 있었으나 공정별 제거 양상은 큰 차이를 보이지 않았다. LC-OCD 크로마토그램에서 정량된 5개의 피크 biopolymer, humic 물질, building blocks, neutrals, Acids 성분 각각에 대한 공정별 구성비율 변화 조사 결과 biopolymer와

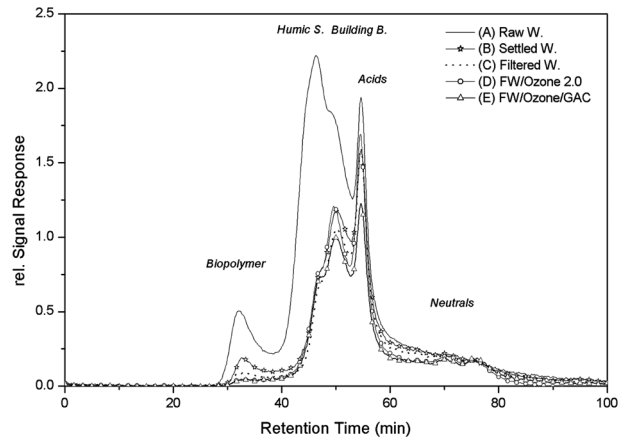


Fig. 3. LC-OCD chromatograms of (A) raw water, (B) settled water, (C) sand filtered water, (D) ozonated water (2 mg/L) and (E) GAC filtered water.

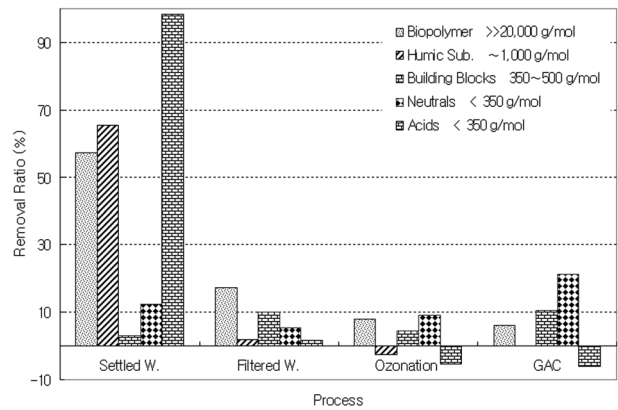


Fig. 4. Removal ratio of the different NOM fractions in the different stages of the water treatment process (n=5).

humic 물질의 구성비가 감소하고, building blocks, neutrals 성분은 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 4). 이는 고분자물질들이 저분자물질들보다 수처리 공정을 통하여 잘 제거되면서 전체 구성비 중에서 차지하는 비율이 낮아지기 때문으로 해석된다.

Table 3. LC-OCD values of the different NOM fractions in different stages of purification process (n=5)

	TOC	DOC	Biopolymer >>20,000 g/mol	Humic sub ~1,000 g/mol	BB 350~500 g/mol	Neutrals < 350 g/mol	Acids < 350 g/mol	Aromaticity (SUVA-HS)	Mol-weight
									\bar{M}_n
									$\mu\text{g/L}$
									L/(mg*m)
Raw W.	1,663	1,597	134	853	236	275	2	3.29	673
Settled W.	934	886	57	294	229	241	0	1.55	508
Filtered W.	909	835	34	277	205	227	0	1.49	507
Ozone 0.5	905	868	32	303	211	224	0	1.11	513
Ozone 1.0	850	849	28	309	206	218	(0)	1.05	519
Ozone 2.0	818	779	24	300	195	202	0	0.88	519
Ozone 0.5+GAC	759	703	23	288	171	156	3	1.13	518
Ozone 1.0+GAC	717	680	23	281	167	164	(0)	1.24	519
Ozone 2.0+GAC	746	710	26	278	180	168	0	1.06	519

* \bar{M}_n : number-average molecular weight

3.2. Pilot Plant 공정별 NOM 제거특성 분석

3.2.1. 응집·침전공정에서 NOM 제거 특성

본 공정에서는 응집제로 PAC가 사용되었고, 응집·침전 공정을 통한 NOM 제거특성을 LC-OCD로 분석하였다. 실험 결과 응집·침전 공정 후 biopolymer, humic 물질, building blocks 성분들의 피크가 원수의 피크에 비하여 현저히 감소되는 것으로 나타났다(Fig. 3). NOM 제거율은 시기에 따라 31~47%로 변화를 보였고, 평균제거율은 44%로서 전 공정 중 가장 높은 제거효율을 보였다. 분자량 20,000 g/mol 이상인 biopolymer는 57%, 소독부산물질 전구물질로 잘 알려진 humic 물질은 66% 제거되었고, neutrals 성분과 acids는 각각 12%, 98% 제거되었으나 building blocks 성분은 3%의 낮은 제거율을 나타내었다(Fig. 4, 5). 고분자 물질 성분이 저분자 물질보다 잘 제거됨을 보였는데 “작은 분자보다는 소수성고분자물질과 산성 분자를 더 잘 제거한다”고 보고한 기존의 연구결과와 일치하였다(Amy et al., 1992; Nissinen et al., 2001). NOM에 대한 LC-OCD 분석을 통하여 humic 물질에 대한 수평균분자량 값과 SUVA 값을 얻을 수 있는데 이들 값을 도표의 x축과 y축에 각각 대입하여 얻어진 그래프가 바로 HS-Diagram(Humic substance diagram)이다. HS-Diagram을 통하여 humic 물질의 특성 분석과 수처리 효율 평가 등에 활용이 가능하여 본 연구에 도입하였다. HS-Diagram 분석 결과 SUVA 값과 humic 물질의 수평균분자량은 각각 3.29→1.55 L/mg·m, 673→508 g/mol로 낮아지거나 작아져 전 공정 중 가장 큰 폭의 변화를 보이는

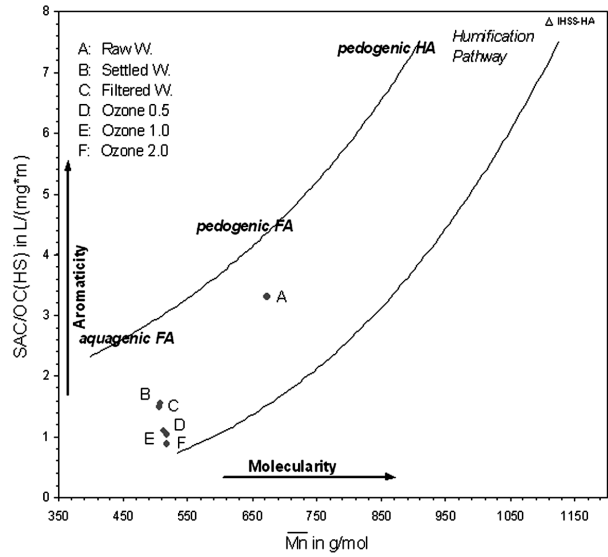


Fig. 6. HS-Diagram in the different stages of the water treatment process. (A) raw water, (B) settled water, (C) filtered water, (D) 0.5 mg/L ozone, (E) 1.0 mg/L ozone, (F) 2.0 mg/L ozone.

것으로 나타났다(Fig. 6).

3.2.2. 여과공정에서 NOM 제거 특성

응집·침전공정을 거친 뒤 급속모래여과 공정에서 제거되는 NOM의 제거율은 약 2%로 나타났고, 이는 LC-OCD

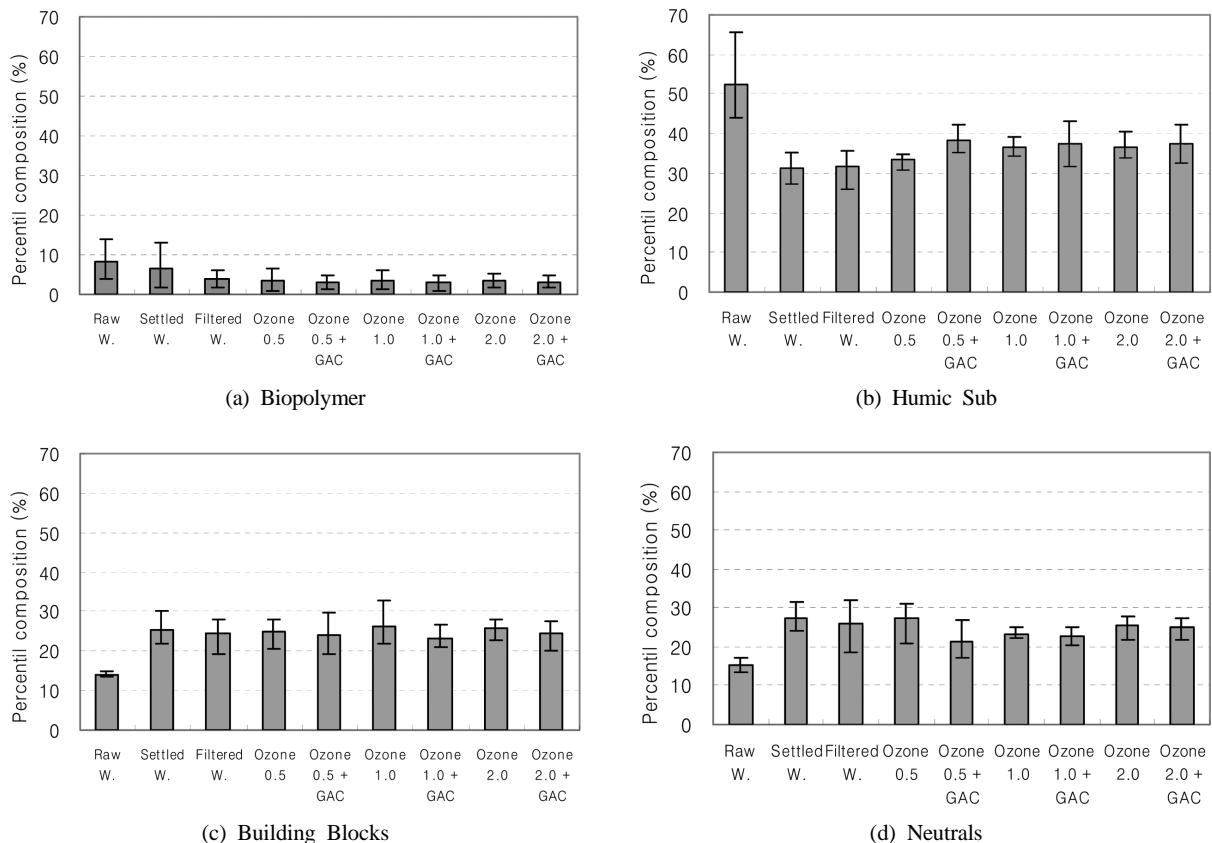


Fig. 5. Composition ratio of the different NOM fractions in the different stages of the water treatment process (n=5).

크로마토그램 분석 결과에서 피크의 크기가 크게 달라지지 않는 것으로도 확인되었다(Fig. 3). Biopolymer, building block, 성분이 각각 17, 10% 제거되는 것으로 확인되었고, humic 물질, neutrals, acids 성분들이 각각 2, 5, 2% 제거되어 제거율이 낮은 것으로 나타났다(Fig. 4, 5). 여과공정에서 낮은 NOM 제거율을 보인 것은 급속 여과지의 특성상 짧은 접촉시간으로 미생물에 의한 BDOC 성분의 제거가 충분치 못한 것으로 판단된다. 아울러 여과공정을 거친 뒤 SUVA 값과 humic 물질의 수평균분자량은 각각 1.55→1.49 L/mg·m, 508→509 g/mol로 다소 감소하여 SUVA 값은 변하나 수평균분자량 값은 변화가 없는 것으로 확인되었다(Fig. 6B, 6C).

3.2.3. 오존처리 공정에서 NOM 제거 특성

기존의 수처리 공정을 통해 일차 제거된 NOM 물질을 대상으로 오존주입 농도 0.5~2.0 mg/L 범위에서 처리하였다. 오존 접촉조는 상향류식 인젝터와 static 혼합 형태이며, 접촉시간은 35분이었다. 처리수를 LC-OCD로 분석한 결과 biopolymer와 neutrals 성분이 각각 8%, 9% 제거되었으나 humic물질을 포함하여 저분자 물질인 acids와 Neutral 성분들이 주입 오존 농도에 상관없이 제거효과가 거의 관찰되지 않았고, 오히려 3~5% 증가되는 현상을 보였다(Fig. 4, 5). 김성진과 홍성호(2005)도 이러한 유사한 결과를 보고하며 이에 대한 원인으로 응집·침전 공정을 통하여 오존처리에 직접 영향을 받는 고분자 물질이 대부분 제거되었기 때문으로 해석하였다. 오존공정 전후의 HS-Diagram 분석 결과 오존주입농도 2 mg/L의 경우 수평균 분자량 값은 507 g/mol에서 519 g/mol로 변화가 미미한 반면에 SUVA 값은 1.49에서 0.88 L/mg·m으로 크게 낮아졌다(Fig. 6C, 6F). 특히 오존 주입농도의 변화에 따라 OCD 값은 변화가 작은 반면에 UV₂₅₄ 값은 주입 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 뚜렷이 보였다(Fig. 7, Fig. 8). 이는 NOM에 오존처리를 하면 아마도 오존이 큰 분자의 humic물질을 깨뜨리고 MSD를 저분자물질로 변환시키는데 원인이 있는 것으로 보고한 기존의 발표(Amy et al., 1992; Hongve et al., 1989;

Kainulainen et al., 1994; Tan and Amy, 1991)와는 차이가 있는 결과로서 오존처리공정을 통하여 humic 물질의 분자 크기는 바뀌지 않고 단지 분자 내 이중결합 등 UV를 흡광하는 구조들이 단일결합으로 바뀌면서 UV 흡광이 낮아지는 현상으로 해석된다. 그러나 오존처리 후 humic물질은 변하지 않았으나 저분자물질인 acids와 neutrals 성분이 2~3% 증가되었다는 결과는 biopolymer 성분이나 neutrals 성분이 오존 산화를 통하여 저분자물질로 변화되었을 가능성을 배제할 수 없다. 향후 NOM에서 이들 성분을 분리 후 오존처리 실험을 통하여 확인 작업이 필요할 것으로 판단된다.

3.2.4. 활성탄 공정에서 NOM 제거 특성

본 실험에서는 오존 주입농도를 0.5~2.0 mg/L 범위에서 처리한 시료를 EBCT 14분의 활성탄 컬럼에 통과 시킨 뒤 결과를 분석하였다. 실험결과 유기탄소의 농도는 8~9%의 제거율을 보였다(Fig. 4). 분자크기별 분석 결과 고분자 물질, humic 물질, building block, 분자량 350 g/mol 이하인 neutrals 성분은 각각 6~8%, 0%, 11~16%, 21~26%의 제거율을 보였고, 분자량 350 g/mol 이하인 acids는 약 6% 증가하였다(Fig. 5, 9). 활성탄 공정 전후의 HS-Diagram 분석 결과 수평균 분자량 값은 변화가 없는 반면에 SUVA 값은 약간 증가하였다(Fig. 11). 특히 오존공정과는 반대로 LC-OCD 피크는 약간 작아진 반면에 LC-UVD는 전혀 변화를 보이지 않았다(Fig. 9, 10). 이러한 결과를 토대로 정리하면 활성탄공정을 통하여 humic 성분의 일부가 제거되었으나 이 공정이 humic물질의 분자 결합에는 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다.

4. 결론

Direct injection mode를 이용한 SEC와 고감도의 유기탄소 검출기를 장착한 LC-OCD를 이용하여 기존 수처리 공정 및 고도산화공정에서 NOM의 분자크기 분포 변화에 대한 분석을 실시하였다. 한강수계 팔당원수의 연중 TOC 값은 1,058~2,011 µg/L 범위에서 변화하였다. 기존수처리 공

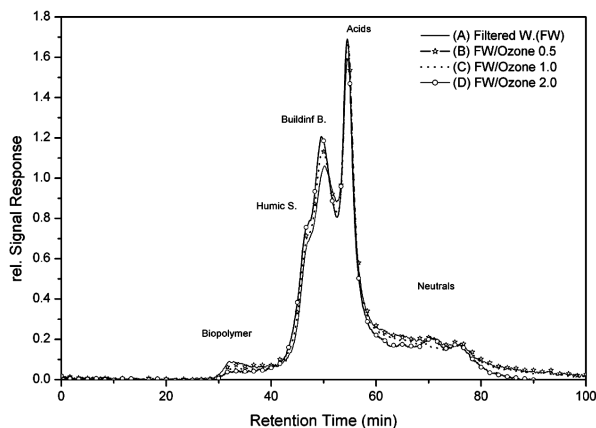


Fig. 7. LC-OCD chromatograms of (A) filtered water, (B) ozonated water (0.5 mg/L) (C) ozonated water (1.0 mg/L), (D) ozonated water (2.0 mg/L).

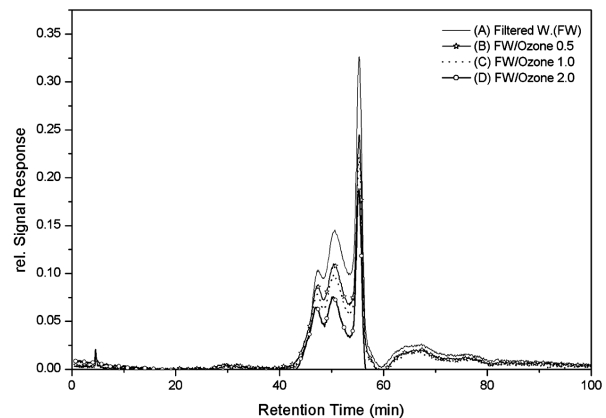


Fig. 8. LC-UVD(254 nm) chromatograms of (A) filtered water, (B) ozonated water (0.5 mg/L) (C) ozonated water (1.0 mg/L), (D) ozonated water (2.0 mg/L).

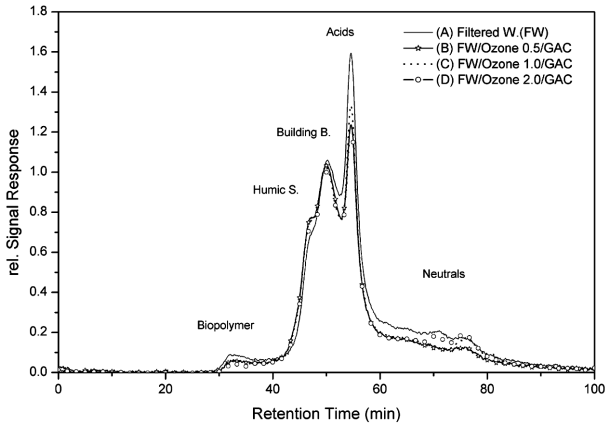


Fig. 9. LC-OCD chromatograms of (A) filtered water, (B) ozone (0.5 mg/L)+GAC (C) ozone (1.0 mg/L)+GAC, (D) ozone (2.0 mg/L)+GAC.

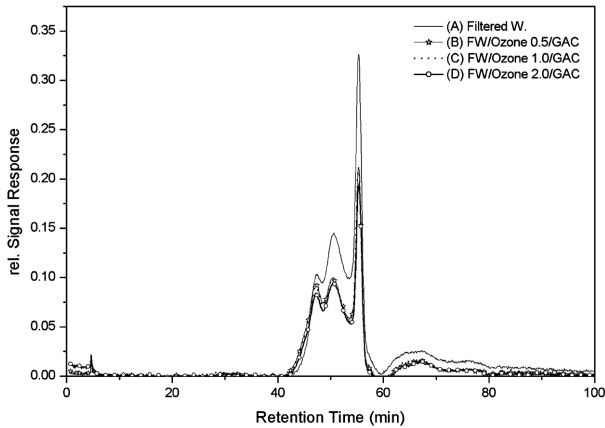


Fig. 10. LC-UVD 254 nm chromatograms of (A) filtered water, (B) ozonated water (0.5 mg/L) +GAC (C) ozonated water (1.0 mg/L) +GAC, (D) ozonated water (2.0 mg/L) +GAC.

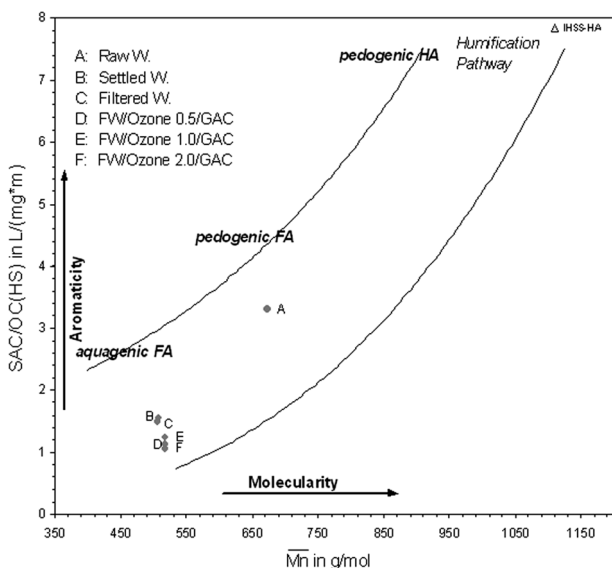


Fig. 11. HS-Diagram in the different stages of the water treatment process. (A) raw water, (B) settled water, (C) filtered water, (D) 0.5 mg/L ozone +GAC, (E) 1.0 mg/L ozone +GAC, (F) 2.0 mg/L ozone +GAC.

정 중 응집·침전 공정을 통한 NOM 제거율은 평균 43%로서 전 공정 중 가장 높은 제거효율을 보였고, 고분자물질이 저분자물질보다 잘 제거됨을 보였다. 급속여과 공정을 통하여 제거되는 NOM의 제거율은 10% 수준이었다. 오존 공정을 통한 유기물질의 제거는 오존 농도에 상관없이 미미하였고, humic 물질의 분자크기는 바뀌지 않고 단지 분자 내 이중결합, 방향족 고리 등 UV를 흡광하는 구조들이 단일결합으로 바뀌면서 UV 흡광이 낮아지는 현상을 보였다. 활성탄 컬럼을 통하여 고분자물질인 biopolymer와 humic 물질은 추가적인 제거 현상은 나타나지 않았고, 상대적으로 저분자 물질들인 building blocks 성분과 acids 성분이 일부 제거되는 결과를 보였다. 본 연구에서는 향후 원수 및 정수처리 공정에서 NOM의 특성 규명 및 분자량 크기별 변화 모니터링에 대한 LC-OCD의 적용 가능성을 제시하였다.

참고문헌

김도희, 안효원, 조재원(2004). Flow Field Flow Fraction (FFF)를 이용한 멤브레인 전하 및 이온강도가 자연유기물 분리 및 멤브레인 오염에 미치는 영향. *대한환경공학회지*, pp. 798-803.

김성진, 홍성호(2005). 응집과 오존처리가 NOM 분자량 분포 특성과 활성탄 흡착능에 미치는 영향. *상하수도학회지*, **19**(4), pp. 480-486.

손희종, 최근주, 김상구(2007). 활성탄 공정과 생물여과 공정에서의 자연유기물질 제거특성. *대한환경공학회지*, pp. 205-213.

허진, 신재기, 박성원(2006). 하천 및 호소 수질관리를 위한 용존 자연유기물질 형광특성 분석. *대한환경공학회지*, pp. 940-948.

홍성호, 김성진, 오현제(2003). 강화된 응집이 활성탄 흡착에 미치는 영향. *상하수도학회지*, **17**(3), pp. 378-385.

Allpike, B. P., Heitz, A., Joll, C. A., and Kagi, R. I. (2007). A new organic carbon detector for size exclusion chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1157**, pp. 472-476.

Amy, G., Sierka, R. A., Bedessem, J., Price, D., and Tan, L. (1992). Molecular size distributions of dissolved organic matter. *Journal of American Water Works Association*, **84**(6), pp. 67-75.

Bradley, P. A., Heitz, A., Cynthia A., Robert, J., and Kagi, I. (2007). A new organic carbon detector for size exclusion chromatography. *Journal of Chromatography*, **1157**, pp. 472-476.

Buffle, J. (1988). Complexation reaction in a aquatic systems. Ellis Horwood.

Conte, P. and Piccola, A. (1999). High pressure size exclusion chromatography (HPSEC) of humic substances: molecular sizes, analytical parameters and column performance. *Chemosphere*, **38**, pp. 517-528.

Cornelissen, E. R., Moreau, N., Siegers, W. G., Abrahamse, A. J., Rietveld, L. C., Grefte, A., Dignum, M., Amy, G., and Wessels, L. P. (2008). Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research*, **42**(1-2), pp. 413-423.

Croué, J. P., Debroux, J. F., Amy, G., Aiken, G. R., and Leen-

- heer, J. A. (1999). Natural organic matter: structural characteristics and reactive properties. In: P. C. Singer (ed.) Formation and control of disinfection by-products in drinking water. Denver, *American Water Work Association*, pp. 65-117.
- Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., Yoon, Y., and Kosenka, P. (2002). Optimization of Method for Detecting and Characterizing NOM by HPLC-Size Exclusion Chromatography with UV and On-Line DOC Detection. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, pp. 1069-1076.
- Hongve, D., Kesson, G., and Becher, G. (1989). Some effects of ozonation of humic substances in drinking water. Lecture Notes in Earth Sciences, *Springer*, Berlin, Germany, pp. 217-223.
- Huber, S. and Frimmel, F. H. (1992). A liquid chromatographic system with multi-detection for the direct analysis of hydrophilic organic compounds in natural waters. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **342**(1-2), pp. 198-200.
- Huber, S. (1998). The value of chromatographic characterization of TOC in process water plants. *Ultrapure Water*, pp. 16-20.
- Kainulainen, T., Tuhkanen, T., Vartiainen, T., Heinonen-Tanski, H., and Kalliokoski, P. (1994). The effect of different oxidation and filtration processes on the molecular size distribution of humic material. *Water Science and Technology*, **30**(9), pp. 169-174.
- Kennedy, M. D., Chun, H., Yangali, V., Heijman, B. G. J., and Schippers, J. C. (2005). Natural organic matter (NOM) fouling of ultrafiltration membranes: fractionation of NOM in surface water and characterisation by LC-OCD. *Desalination*, **178**(1-3), 10 July 2005, pp. 73-83.
- Kennedy, M. D., Kamanyi, J., Heijman, B. G. J., and Amy, G. (2008). Colloidal organic matter fouling of UF membranes: role of NOM composition & size. *Desalination*, **220**(1-3), pp. 200-213.
- Manahan, S. E. (1991). Environmental chemistry, 5th ed. Chelsea: *Lewis Publishers*, pp. 83-92.
- Matilainen, A., Lindqvist, N., Korhonen, S., and Tuhkanen, T. (2002). Removal of NOM in the different stages of the water treatment process. *Environment International*, **28**, pp. 457-465.
- Meylan, S., Hammes, F., Traber, J., Salhi, E., Urs von Gunten, and Pronk, W. (2007). Permeability of low molecular weight organics through nanofiltration membranes. *Water Research*, **41**(17), pp. 3968-3976.
- Müller, M. B. and Frimmel, F. H. (2002). A new concept for the fractionation of DOM as a basis for its combined chemical and biological characterization. *Water Research*, **36**(10), pp. 2643-2655.
- Nissinen, T. K., Miettinen, I. T., Martikainen, P. J., and Vartiainen, T. (2001). Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters. *Chemosphere*, **45**, pp. 865-873.
- Tan, L. and Amy, G. (1991). Comparing ozonation and membrane separation for colour removal and disinfection by-product control. *Journal of American Water Works Association*, **83**(5), pp. 74-79.
- Wilkinson, K. J., Joz-Roland, A., and Buffle, J. (1997). Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.*, **42**(8), pp. 1714-1724.