

소독부산물 생성에 미치는 물리화학적인 인자 영향

정 용 · 김 준 성*

연세대학교 의과대학 예방의학교실, *메사추세츠 주립대학 환경공학과
(2005년 7월 22일 접수; 2005년 10월 13일 채택)

The Effect of Physical Chemistry Factors on Formation of Disinfection by-products

Chung Yong and Jun-Sung Kim*

Department of preventive medicine, Yonsei University, Seoul 120-752, Korea

*Department of Civil and Environmental Engineering, University of Massachusetts
in Amherst, Amherst 413-543-0111, USA

(Manuscript received 22 July, 2005; accepted 13 October, 2005)

This research studied the effect of factors that are able to form disinfection by-products (DBPs) of chlorination, including natural organic matter (NOM) with sewage, bromide ions, pH and contact time. Trihalomethane (THMs) yield of 0.95 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ was higher than other DBPs yield for the chlorinated humic acid samples. THMs yield of sewage sample was 0.14 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ and haloacetonitriles (HANs) yield in the sewage samples were 0.13 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ but only 0.02 $\mu\text{mol}/\text{mg}$ for the humic acid samples. As the concentration of bromide ions increased, brominated DBPs increased while chlorinated DBPs decreased, because bromide ions produce brominated DBPs. THMs were highest (55.55 $\mu\text{g}/\text{L}$) at a pH of 7.9 and haloacetic acids (HAAs) were highest (34.98 $\mu\text{g}/\text{L}$) at a pH of 5. Also THMs increased with increasing pH while HAAs decreased with increasing pH. After chlorination, the rate of THMs and HAA formation are faster at initial contact time and then reaches a nearly constant value after 24 hours. This study considers ways to reduce DBP formation by chlorination.

Key Words : Trihalomethanes, Disinfection by-products, DBPs factors, Chlorination

1. 서 론

미생물을 제거하기 위해 사용되어온 염소소독제는 원수 중 오염된 유기물질과 반응하여 염소소독화합물이 생성된다. 이 중 인체 발암력을 지니고 있는 trihalomethanes (THMs) 이외에도 haloacetic acids (HAAs), haloacetonitriles (HANs), halo ketones (HKs) 그리고 halopicrine 등이 생성된다.^{1,2)}

소독부산물의 전구물질은 식물성분 등이 토양 중에 분해되거나 결합하여 생성된 것과 수생생물 성분으로부터 생성되는 물질이 있으며 자연수에는 토양에서 수중으로 유입된 것과 수중에서 생성된 것이 함께 존재하고 있다. 이러한 소독부산물의 전구물질로는 humic substances와 조류의 생체물질, 대

사부산물인 아미노산과 pyrimidine, 그리고 산업폐수 중 phenol 등과 같은 유기물로 이 중에서 humic substance가 대부분을 구성한다.

수중에 존재하는 humic substance는 동식물의 부식물과 조류의 대사산물 또는 인위적인 오염물 등으로부터 유래되므로 지형, 지질, 기후, 하천과 호소, 인공오염원의 분포 등에 따라 구성, 분자량, 산도와 같은 물리화학적 특성의 차이를 나타내게 된다.

정수처리 과정 중 염소소독시 소독부산물 생성에 영향을 주는 물리·화학적 인자는 pH, 접촉시간(contact time), 온도와 계절, 전구물질(NOM)의 특성과 농도, 염소투여량과 잔류염소량, bromide 농도 등이 있다. 염소처리시 이러한 인자들간의 변화가 중요한 변수로서 작용하여 소독부산물 생성량에 영향을 미치게 되어 생성농도가 증가 또는 감소 될 수 있다. 염소처리 시 이들 인자들을 고려하면 살균효과는 감소되지 않는 범위에서 소독부산물 생성저감 효과

Corresponding Author : Yong Chung, Department of preventive medicine, Yonsei University, Seoul 120-752, Korea
Phone: +82-2-361-5832
E-mail: icychung@yumc.yonsei.ac.kr

를 얻게 되어 안전한 음용수를 공급할 수 있는 방안을 제시하게 될 것이다.

한편, 우리나라 상수원수의 경우, 인위적인 오염에 의한 하수가 유입되어 오염된 상수원수를 이용하여 정수처리를 실시하고 있다. 따라서 본 연구에서는 하수에 의해 오염된 원수가 소독시 발생될 수 있는 소독부산물의 영향을 연구하기 위해, 하수성분이 함유되어 있는 조제수를 이용하여 유기물 특성에 따른 소독부산물 생성량을 조사하여 특성을 밝히고자 하였다. 또한 소독부산물 생성에 영향을 줄 수 있는 bromide 이온농도, pH 및 접촉시간에 따른 소독부산물의 생성량을 조사하여 소독부산물 종류별로 생성인자가 미치는 영향을 조사하였다. 이를 토대로 소독시 소독부산물 생성을 저감 시킬 수 있는 저감방안을 세울 수 있는 자료를 제시하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 분석항목

소독부산물 분석항목은 US EPA drinking water standards and health advisories에 규정하고 있는 chloroform, bromodichloromethane(BDCM) dibromodchloromethane(DBCM) 그리고 bromoform을 합친 THMs(4종), chloroacetic acid(MCAA), dichloroacetic acid(DCAA), trichloroacetic acid(TCAA), bromoacetic acid(MBAA), bromochloroacetic acid(BCAA), 그리고 dibromochloroacetic acid(DBCAA)을 합친 HAAs(6종), trichloroacetonitrile(TCAN), dichloroacetonitrile(DCAN), bromochloroacetonitrile(BCAN), 그리고 dibromoacetonitrile(DBAN)을 합친 HANs(4종) 이외에도 1,1,1-dichloropropanone(DCP)과 1,1,1-trichloropropanone(TCP)를 합친 Haloketone(HKs) 등을 선정하였고 분석방법은 US EPA method를 이용하여 GC/MSD와 GC/ECD를 이용하여 분석하였다³⁻⁶⁾. 또한 측정된 대상항목을 모두 더한 값을 disinfection by-products(DBPs)라 표기하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 유기물이 소독부산물 생성에 미치는 영향

하수가 유입되어 오염될 수 있는 상수원수의 특성을 파악하기 위해 하수성분이 함유된 상수원수를 소독시 발생될 수 있는 소독부산물의 종류 및 양의 차이를 조사하였다. 증류수에 humic acid(Aldrich Co.)와 생활하수를 각각 total organic carbon(TOC) 농도별로 조제한 시료와 이들을 1 : 1로 혼합한 시료에 각각 20 mg/L의 염소를 투여하여 20±2°C 항온실에서 48시간 경과후 생성되는 소독부산물을 조사하고 유기물 형태별 생성특성을 조사하였다.

2.2.2. Bromide ion이 소독부산물 생성에 미치는 영향

상수원수에 bromide ion이 존재할 때 염소처리시 생성되는 소독부산물의 변화를 조사하기 위해 증류수에 humic acid(Aldrich Co.) 5 mg/L를 첨가하여 시료를 조제하였다. 여기에 각각 0, 0.5, 2.5 및 5 mg/L의 bromide가 함유되도록 하였고 이 시료에 10 mg/L의 염소를 투여한 후 20±2°C 항온실에서 48시간 경과후 소독부산물의 생성변화를 관찰하였다.

2.2.3. pH가 소독부산물 생성에 미치는 영향

염소처리시 원수의 pH에 따라 생성되는 소독부산물의 변화를 관찰하기 위해 정수장에서 원수로 사용되는 상수원수를 채수하여, pH 조정하지 않은 원수(pH 7.9)와 pH 5.5, pH 7.0으로 조정한 시료를 대상으로 염소 5mg/L를 투여하고 온도 20±2°C에서 24시간 반응시킨 후 생성된 소독부산물의 생성변화를 관찰하였다.

2.2.4. 반응시간이 소독부산물 생성에 미치는 영향

염소투여후 반응시간에 따라 생성되는 소독부산물의 생성변화를 조사하기 위해 정수처리에 사용되어지고 있는 상수원수에 염소 5 mg/L를 투여한 후 온도 20±2°C 조건에서 6시간, 24시간, 그리고 48시간으로 반응시킨 후 소독부산물의 생성변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물이 소독부산물 생성에 미치는 영향

Humic acid 및 하수성분이 전구물질로서 염소와 반응하여 생성되는 소독부산물의 특성을 조사하기 위하여, Humic acid와 하수성분을 유기물 농도(TOC)별로 조제한 시료를 동일한 조건으로 염소처리하여 생성된 소독부산물을 측정된 결과 다음과 같은 경향을 관찰할 수 있었다(Fig. 1).

Humic acid의 경우, TOC로서 1.1 mg/L와 4.0 mg/L일 때 THMs는 각각 121 µg/L와 578 µg/L가 생성되어 유기물량 증가에 따른 THM 생성량 증가를 관찰할 수 있었다. 그러나, 하수성분의 경우 동일한 TOC 농도의 humic acid에 비하여 낮은 THMs가 생성되었을 뿐 아니라, 하수성분량의 증가에 따른 THMs 생성량 증가는 뚜렷히 관찰되지 않았다. 이와 같은 결과는 하수 유기물 특성에는 THMs를 생성시킬 수 있는 hydrophobic substance가 적고 hydrophilic substance가 상대적으로 많이 존재하여 THMs의 생성이 적었을 것으로 사료된다. 또한 humic acid와 하수성분을 유기물량 기준으로 동일한 비율로 혼합하여 조제한 시료에서는 유기물 농도의 증가에 따라 THMs 생성량도 증가하는 경향이 나타

소독부산물 생성에 미치는 물리화학적인 인자 영향

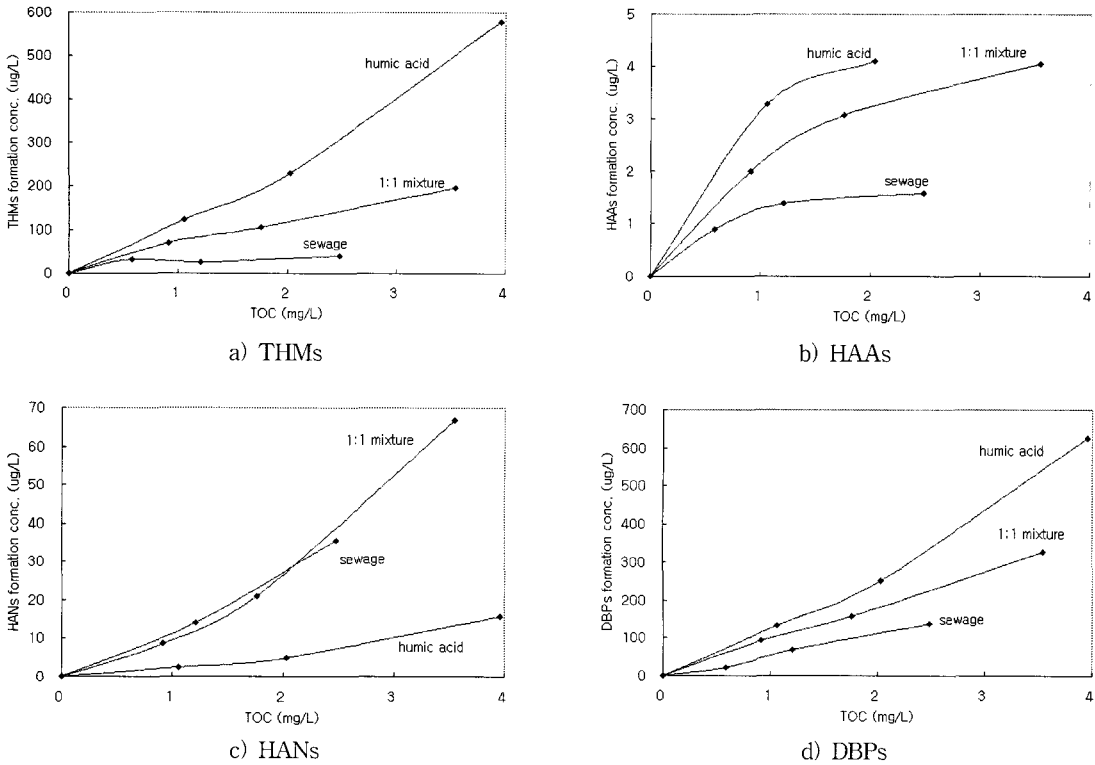


Fig. 1. Variation of DBP formation of humic acid and sewage by chlorination.

났으나, humic acid에 의한 THMs yield 보다는 적고, 하수성분에 의한 yield보다는 높은 수준이었다.

반면, HANs의 경우, TOC 농도에 따라 생성되는 HANs는 humic acid의 TOC농도가 2.0 mg/L일 때 5.0 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며, 하수의 경우 TOC농도가 2.5 mg/L일 때 35.41 $\mu\text{g/L}$ 로 humic acid보다 높은 농도를 보였다. 이는 하수성분속에 포함된 aspartic acid와 같은 amino acid가 존재하여 HANs 화합물을 생성시키는 전구물질로 작용했기 때문에 하수시료에서 더 높은 HANs 생성능을 보인 것으로 사료된다⁷⁾.

결과적으로 Fig. 1에서 나타난바와 같이 humic acid는 염소와 반응하여 DBPs를 생성시킬 수 있는 hydrophobic 성분이 많이 함유되어 있기 때문에 DBPs ratio가 높게 나타났으며, 하수성분에는 염소와 반응하여도 DBPs yield가 낮은 hydrophilic substance가 많은 특성을 나타낸 것으로 판단된다.

한편, 유기물 성분에 따른 소수성 유기물의 비율과 소독부산물의 반응율을 계산하면 Table 1과 같다. 휴믹성분과 하수성분이 총 유기탄소량(TOC) 기준으로 약 2 mg/L일 경우, 휴믹산의 UVA:TOC(L/mg·m)는 9.5 L/mg·m이었고 하수성분은 1.3 L/mg·m로서 유기물 중에 함유된 소수성 유기물 비율은 하수성분이 휴믹성분에 비하여 매우 낮은 수준이었다.

한편, 염소와 반응에 의해서 THMs를 생성시키는 반응율을 유기물 성분별로 비교하면, humic acid의 경우 TOC 1 mg당 0.95 μmol 의 THMs이 생성되었으며, 하수성분에서는 TOC 1 mg당 0.14 μmol 의 THMs를 생성되었다. 즉, 유기물 성분에 따라 생성되는 THMs의 생성량은 차이를 보일 수 있었고 이와 같은 결과는 유기물중 함유된 소수성 물질의 비율 때문인 것으로 사료된다. 그러나 위와 같은 경향은 모든 소독부산물류가 같지는 않았다. 즉, HANs의 경우 휴믹성분의 반응율이 0.02 $\mu\text{mol/mg}$ 인 반면, 하수성분은 0.13 $\mu\text{mol/mg}$ 로서 하수성분이 휴믹성분보다 더 높았다. 우리나라의 경우 대부분의 상수원이 하천수이며 하수성분이 유입될 가능성이 크다고 할 수 있다. 따라서 염소처리시 이들과 반응하여 HANs의 생성될 가능성이 높을 것으로 예상된다.

소독시 소독부산물을 발생시키는 자연수중 유기물(NOM)은 자연수중에 존재하는 유기물의 복합체를 일컫는다. NOM은 humic fraction과 nonhumic fraction으로 나눌 수 있다. Humic fraction은 소수성이며 humic acid와 fulvic acid로 구성된다. Nonhumic fraction은 소수성이 약하고 hydrophilic acids, proteins, amino acids 그리고 carbohydrates로 구성되어 있어 염소와 반응하여도 소독부산물 생성률이

Table 1. Characteristics and DBP yield with sample types by chlorination

parameter	humic acid	humic : sewage	sewage
TOC(mg/L)	2.03	1.76	2.48
UV-254(cm ⁻¹)	0.193	0.103	0.033
THMs(μmol/L)	1.92	0.89	0.34
HAAs(μmol/L)	0.03	0.02	0.01
HANs(μmol/L)	0.04	0.19	0.32
DBPs(μmol/L)	1.99	1.10	0.67
UVA : TOC(L/mg · m)	9.5	5.9	1.3
THM : TOC(μmol/mg)	0.95	0.51	0.14
HAA : TOC(μmol/mg)	0.02	0.01	0.01
HAN : TOC(μmol/mg)	0.02	0.11	0.13
DBP : TOC(μmol/mg)	0.98	0.63	0.27

났다. 따라서 연구결과를 통해 하수시료에 non-humic fraction, 즉 hydrophilic substances가 많이 함유되어 있음을 알 수 있다. 음용수원의 humic substances는 총유기탄소의 약 75%를 구성하고⁸⁾, 용존 유기물의 60% 정도를 구성하고 있으며, 다른 유기물이나 무기물과 반응한다⁹⁾. 여러 연구들은 aquatic humic substances 중 약 50%가 carbon으로 구성되어 있고 그것들의 주요 작용기는 carboxylic acid, phenolic-hydroxylic, carbonyl and hydroxyl groups이라는 것이 증명되었다¹⁰⁾. 또한, 자연수중 aquatic humic matter 농도의 대부분이 fulvic acid로 이루어져 있고 범위는 최저 0.05 mgC/L (in ground water)에서 최고 30 mgC/L (in colored rivers)라고 알려져 있다¹⁰⁾.

Thurman¹¹⁾ 등의 연구에서는 humic substances의 분자 크기를 결정하기 위한 방법으로 X-ray scattering을 사용하였다. Humic acid는 1,000~10,000 AMW이고 fulvic acid는 500~2,000 AMW의 분포에 해당된다고 하였다. 여러 수원에서 fulvic acid가 휴믹물질의 약 90%이상을 차지함에도 불구하고, humic acid가 염소와 더 쉽게 반응하기 때문에 DBPs 생성능에 대한 상대적인 기여도가 fulvic acid보다 크다¹²⁾.

지금까지도 Humic substances와 염소와의 반응에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있으며, 여러 가지 반응 메카니즘과 경로가 제시되고 있으나, 아직까지 뚜렷한 경로가 밝혀지지 않고 복잡하기 때문에 일반적인 형태로 TOX (Total Organic Halides)로 표현하기도 한다¹³⁾. 또한 염소투여량의 증가는 TOX에 큰 영향을 주기 때문에 THMs 이외의 non-THMs 생성이 증가된다¹⁴⁾.

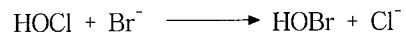
3.2. Bromide ion이 소독부산물 생성에 미치는 영향

Humic acid의 농도가 5 mg/L 상태 하에서 bromide의 농도에 따라 생성되는 소독부산물의 특성을 Fig. 2에 나타내고 있다. chloroform, DCBM, MCAA, DCAA 및 TCAA는 bromide 이온의 농도가 증가할

수록 감소된 반면, bromoform, MBAA, DBAA는 bromide농도에 비례하여 증가되었다. 이는 원수 중에 bromide 이온 존재 시 bromine이 chlorine 보다 유기물질과의 반응속도가 더 빠르기 때문이다. bromide ion이 존재하지 않은 상태에서는 153.6μg/L의 chloroform이 생성되었지만 원수 중 bromide 농도가 증가할수록 생성이 감소되는 반면, bromoform은 bromide가 없는 상태에서는 생성되지 않았고 bromide 농도가 증가할수록 생성능이 증가하다가 bromide 농도가 2.5 mg/L에서부터는 일정한 농도로 유지되고 있었다. 한편, DBCM과 DCAN은 증가되다가 bromide 5 mg/L에서 감소되는 경향을 나타내었고, HKs와 chloropicrin은 생성된 양이 미량 측정되어 뚜렷한 경향을 관찰할 수가 없었다.

이러한 결과를 종합하여 볼 때 bromide 농도가 증가할수록 brominated DBPs는 증가되었고, 이와 반면 chlorinated DBPs는 감소되는 경향을 나타내고 있었다. 그러나 Fig. 2에서와 같이 조사된 총 소독부산물은 일정 농도까지 bromide 농도가 증가함에 따라 비례하여 증가되는 경향으로 나타내고 있었다.

투여된 염소는 bromide 이온과 정량적으로 결합하여 hypobromous acid 형태로 반응한다.



이때의 반응속도는 bromide가 거의 남지 않을 때까지 빠르게 반응하며 형성된 hypobromous acid는 유기물질과 반응할 수 있다. 그러므로 bromide의 존재하에, halogen 활동이 chlorine에서 bromine으로 상승한다. 이러한 사실은 chlorine dose보다 bromine이 유기물질과 빠르게 반응하기 때문이다. 예를 들면, bromine은 chlorine보다는 acetone과 반응하여 더 많은 trihalomethane (bromoform)을 형성시킨다.

소독부산물 생성에 미치는 물리화학적인 인자 영향

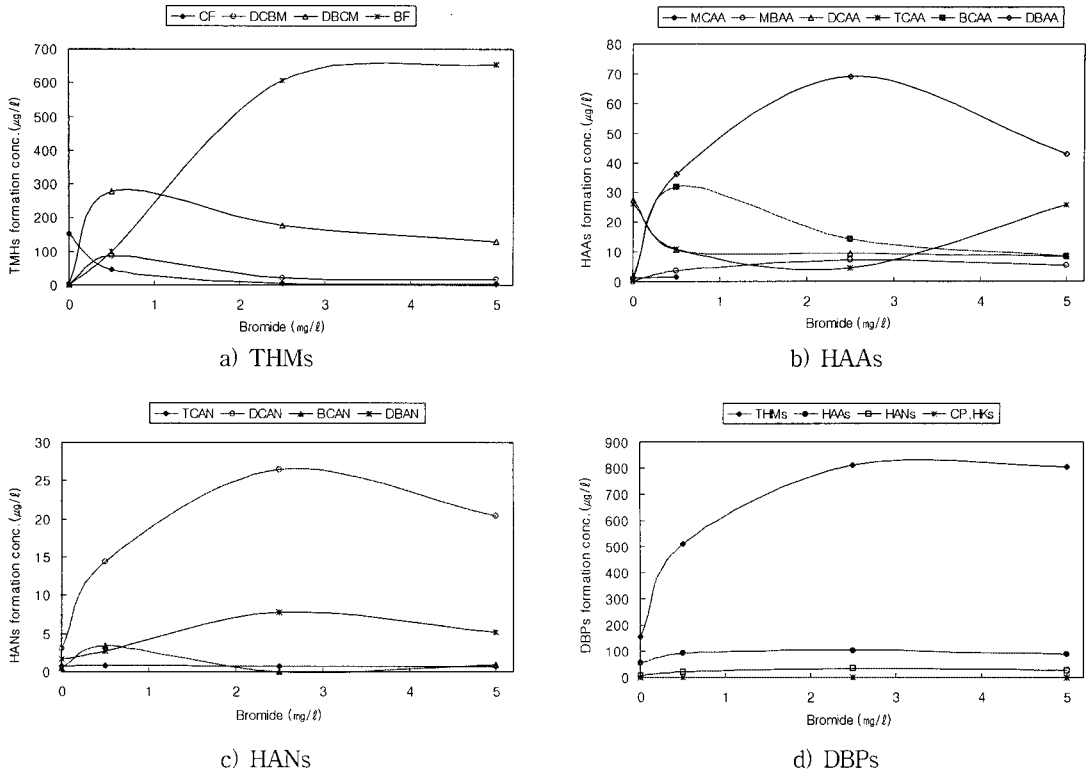


Fig. 2 Variation of DBPs formation as bromide ion.

Stevens¹⁴⁾은 진구물질이 할로겐화 될 때 브롬 원자가 클로로원자보다 더 반응적이라는 이론을 제시하였다. 반면에 chlorine은 resorcinol과 반응시 bromine보다 더 높은 농도의 trihalomethane을 생성시킨다^{14,15)}.

원수에 포함되어 있는 브롬이온은 염소처리시 소독부산물의 형성에 중요한 요소로 작용하므로 주요 유기염소계 소독부산물 196종 중 28종이 브롬화합물에 의해서 생성되어진다.

Brominated DBPs는 chlorinated DBPs보다 인체에 위해한 물질을 많이 포함하고 있다고 알려져 있어 bromide가 다량 존재하는 경우 소독부산물에 대한 위해도는 커질 것으로 사료된다¹⁶⁾. 따라서 원수에 고농도의 bromide가 검출될 경우 기존의 정수처리 방법으로는 제거가 거의 되지 않고 brominated DBPs를 생성시킬 가능성이 높기 때문에 상수원수로의 사용문제를 고려하여야 하고 처리공정에서 bromide를 제거시키는 방안을 검토하여야 할 것이다.

3.3. pH가 소독부산물 생성에 미치는 영향

염소소독시 pH에 따른 소독부산물의 생성량은 Fig. 3과 같다. 염소투여후 24시간이 경과되어 생성된 THMs은 pH 5.5에서 pH 7.9로 pH 증가할수록

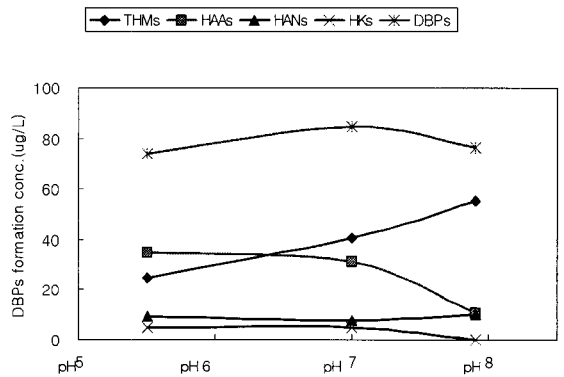


Fig. 3 Variations of DBPs formation as pH.

24.71 $\mu\text{g/L}$ 에서 55.55 $\mu\text{g/L}$ 로 생성능이 증가되었고 HAAs는 pH 5.5에서 pH 7.9로 pH가 증가할수록 34.98 $\mu\text{g/L}$ 에서 10.73 $\mu\text{g/L}$ 로 감소되었다. pH 조절에 의해 알칼리성으로 조절하면 HAAs가 점차 적게 생성되는 반면 THMs는 많이 생성되며, 이와 반대로 약산성으로 조절하면 THMs가 줄어드는 반면 HAAs가 증가되는 경향을 보여 HAAs의 pH에 따른 trade-off 현상이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 또한 이들을 합한 총 DBPs는 pH 7에서 84.94 μg

μ/L로 가장 높았으며 pH 5.5와 pH 7.9에서 각각 75.05 μg/L, 76.58 μg/L로서 큰 차이가 없었다.

DBPs 형성시 화학적으로 가장 중요한 영향을 주는 것은 pH로 밝혀져 있다¹⁴⁾. 거의 모든 할로겐 유기물은 액성에 따라 최대 또는 최소로 부산물이 생성되기도 한다. THMs의 경우 pH가 알칼리성으로 됨에 따라 증가되며, 이러한 현상은 humic acid의 용해성이 높아져 수용액내에서 넓은 분자표면을 가지게 되어 용액내의 OH⁻이온의 농도가 높아질수록 chloroform 생성반응 속도가 빨라지기 때문인 것으로 알려져 있다¹⁷⁾.

Humic substance 분자표면의 정전기적 인력은 pH가 낮아질수록 감소되는데 이 또한 DBPs 생성을 저하시키는 역할을 하며, 화학적으로 산성을 띄는 작용기는 낮은 pH에서 이온화 되지 않고 Van der Waals force가 분자 집합체에 유도되어 결과적으로 humic substance의 용해성을 감소시키게 되지만 생성을 제어하기에는 그 영향은 미미할 정도이다¹⁸⁾. 또한 Stevens¹⁴⁾은 TCAA의 농도가 pH 5와 pH 7에서는 거의 동일하게 생성되었으나 pH 9.4일 때는 크게 감소된 것으로 분포하였다. 그리고 DCAA의 농도는 알칼리성에서 주로 생성된다고 하였다.

pH에 따라 소독부산물들간의 구성이 달라지며, pH에 따른 소독부산물 생성변화는 Table 2에 나타나있다.

이들의 pH에 의한 영향을 평가할 때 생성량에 의한 것보다는 각 소독부산물의 구성비와 개개물질들

의 위해성을 고려한 “risk-based approach” 개념에 의해 해석되어야 할 것이다^{16,19)}. 즉, 소독부산물의 영향을 최소화하는 pH 조건을 제시하고자 할 경우에는 발생하는 소독부산물의 총량에 근거하는 것보다는 pH에 의해 개개 부산물질의 생성경향이 다르다는 것을 고려하여 이들의 위해성을 각기 고려한 후 각 pH 별로 전체 소독부산물량의 위해성을 평가하여 가장 낮은 수준의 위해성이 예측되는 pH를 최적 조건으로 제시하여야 할 것으로 사료된다.

3.4. 반응시간이 소독부산물 생성에 미치는 영향
 염소소독후 반응시간의 경과에 따라 생성되는 소독부산물의 생성량은 Fig. 4와 같다. 염소처리후 생성된 THMs 중 chloroform은 6시간과 48시간에서 각각 16.22 μg/L와 40.39 μg/L로 반응시간이 경과됨

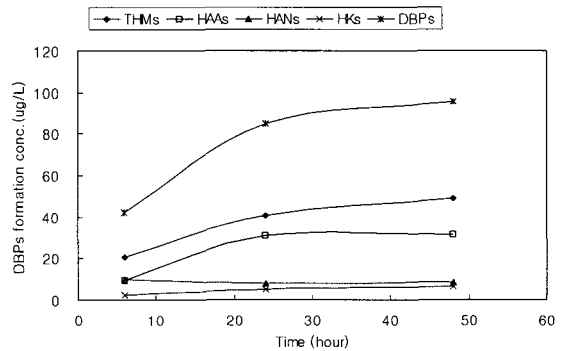


Fig. 4. Variations of DBP formation as reaction time.

Table 2. DBP formation at various pH conditions

By-product	Conditions of Formation		
	chlorination at pH 5	chlorination at pH 7	chlorination at pH 9.4
TTHMs	lower formation		higher formation
TCAA		similar formation	lower formation
DCAA		similar formation—perhaps slightly higher at pH 7	
MCAA		at concentrations < 5 μg/L, trends not discernible	
DBAA		at concentrations < 1 μg/L, trends not discernible	
CH		similar formation	forms within 4h; decays over time to < 5 μg/L
CP		at concentrations < 1 μg/L, trends not discernible	
DCAN	higher formation	forms within 4h; then decays over time to < 5 μg/L	at concentrations < 2 μg/L, trends not discernible
BCAN		at concentrations < 2 μg/L, trends not discernible	
DBAN		at concentrations < 0.5 μg/L, trends not discernible	
TCAN		not detected	
111-TCP	higher formation	at concentrations < 2 μg/L, trends not discernible	not detected

* Stevens, 1989¹⁴⁾

에 따라 생성능은 증가하였다. HAAs 중 TCAA와 DCAA는 6시간과 24시간에서 각각 4.46 $\mu\text{g/L}$ 와 3.68 $\mu\text{g/L}$ 및 17.14 $\mu\text{g/L}$ 와 11.08 $\mu\text{g/L}$ 로 급격히 증가하다가 48시간에서 각각 16.32 $\mu\text{g/L}$ 와 12.13 $\mu\text{g/L}$ 으로 24시간일 때와 유사한 경향을 보였다. 한편, HANs 화합물은 염소투여 후 6시간에는 9.96 $\mu\text{g/L}$ 가 생성 되었지만, 그 이후에는 6시간 일 때 보다 오히려 감소하였다. 이는 HANs중 대부분을 차지하고 있는 DCAN의 반감기가 25°C의 실험실 조건에서 0.75~30 시간이라고 알려져 있고²⁰⁾, 가수분해에 의해 소멸되기 때문인 것으로 사료된다. 결과적으로 THMs와 HAAs는 시간이 지날수록 초기에는 급격히 증가하다가 24시간이 지난 후 부터는 서서히 증가되는 경향을 나타내고 있으며, HKs도 시간에 따라 서서히 증가되었다.

시간경과에 따른 소독부산물 총량의 생성경향은 24시간까지는 급격히 증가하다가 그후 서서히 증가하고 있어 염소처리후 24시간이내에 소독부산물의 생성이 빠르게 증가됨을 알 수 있었다.

처리수는 급수관망을 통과하여 가정에 도달하는 시간이 약 6~24시간 정도 소요되어지며 이때 잔류염소에 의해 소독부산물 생성이 증가됨을 확인할 수 있었다.

대부분 소독부산물은 빠른 haloform 반응에 의해 초기에 급격히 형성되어지다가 일정시간 경과 후에 반응시간이 길수록 수도수에 포함되는 잔류염소와 미량 유기물에 의해 낮은 비율로 지속적으로 생성된다. Ozawa 등²¹⁾은 염소투여 후 생성되는 소독부산물이 초기에는 빠른 생성비율로 나타나다가 6시간이후에는 생성비율이 낮아졌으나 1~2일 후까지도 계속해서 생성됨을 밝혔다.

염소소독시 온도가 DBPs 생성에 영향을 주는 요소로 작용하는 이유는 온도가 증가할수록 반응속도가 증가되기 때문이다.^{22,23)} 계절별 DBPs 발생량을 보면 여름에 가장 많이 생성되고 다음으로는 가을, 봄에 생성이 줄어들며 겨울에 발생하는 DBPs가 가장 적었다.^{24,25)}

5. 결 론

소독시 물리화학적인 인자에 의한 소독부산물의 생성변화를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Humic acid 조제수에서 THMs yield가 0.95 $\mu\text{mol/mg}$ 로 하수시료보다 높은 생성을 나타낸 반면, 하수시료에서는 HANs yield가 0.13 $\mu\text{mol/mg}$ 로 THM yield인 0.02 $\mu\text{mol/mg}$ 보다 높게 나타났다.
- 2) Bromide 농도가 증가할수록 brominated DBPs는 증가되었으나 chlorinated DBPs는 감소되는 경향을 나타내었다.

- 3) THMs은 pH가 증가할수록 24.71 $\mu\text{g/L}$ 에서 55.55 $\mu\text{g/L}$ 로 생성능이 증가되었고 HAAs는 pH가 감소할 수록 10.73 $\mu\text{g/L}$ 에서 34.98 $\mu\text{g/L}$ 으로 증가하였다. 총 DBPs는 pH 7에서 84.94 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 높았으며 pH 5.5와 pH 7.9에서 각각 75.05 $\mu\text{g/L}$, 76.58 $\mu\text{g/L}$ 로서 큰 차이가 없었다.
- 4) 소독시간에 따라 생성된 THMs와 HAAs는 시간이 지날수록 초기에는 급격히 증가하다가 24시간이 지난 후 부터는 서서히 증가되는 경향을 나타내고 있으며, HKs도 시간에 따라 서서히 증가되었다.

감사의 글

이 논문은 2003년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음(M01-2003-000-10044-0).

참 고 문 헌

- 1) Boyce, S. D. and J. F. Hornig, 1983, Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid, Environ. Sci. Technol., 17(4), 202-211.
- 2) Trussel, R. R. and M. D. Umphres, 1978, The formation of trihalomethanes, J. AWWA, 70, 604-612.
- 3) U.S. Environmental Protection Agency, 2004, Edition of drinking water standards and health advisories, U.S. EPA, 20pp.
- 4) U.S. Environmental Protection Agency, 1990, Methods for the determination of organic compounds in drinking water supplement I Method 551, U.S. EPA, 169pp.
- 5) U.S. Environmental Protection Agency, 1992, Methods for the determination of organic compounds in drinking water supplement II Method 552, U.S. EPA, 201pp
- 6) U.S. Environmental Protection Agency, 1979, National interim primary drinking water regulations; Control of trihalomethanes in drinking water, Fed. Reg., 44(231), 68624-68707.
- 7) Trehy, M. L. and T. I. Bieber, 1980, Proceedings of the ACS division of environmental chemistry; San Francisco, CA, Aug.24-29, Washington D.C., 443pp.
- 8) Joop, C. K., M. A. Gaag and D. Kooy, 1989, Effect of ozonation and chlorination on humic substances in water, Aquatic humic substances,

- American Chemical Society, 663-680.
- 9) Kim, J. S., E. S. K. Chain and F. M. Saunders et al., 1989, Characteristics of humic substances and their removal behavior in water treatment. Aquatic humic substances, American Chemical Society, 473-497.
 - 10) Malley, J. P., 1988, A fundamental study of dissolved air flotation for treatment of low turbidity waters containing natural organic matter, University of Massachusetts in Amherst, 130pp.
 - 11) Thurman, E. M. and R. C. Malcolm, 1981, Preparative isolation of aquatic humic substances, *Envir. Sci. & Technol.*, 15(4), 463-466.
 - 12) Rafael, J. G. V. and G. Cesar, et al., 1997, Formation, evaluation and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: 1. At the municipal treatment utilities, *Wat. Res.*, 31(6), 1299-1308.
 - 13) Morris, J. C., 1978, The chemistry of aqueous chlorine in relation to water chlorination, Water chlorination : Environmental impact and health effects, *Ann. Arbor Sci. Publ.*, 251pp.
 - 14) Stevens, A. A., 1989, Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products, *J. AWWA*, 81(10), 54-60.
 - 15) Oliver, B. G. and D. B. Shindler, 1980, Trihalomethanes form the chlorination of aquatic algae, *Envi. Sci. & Tech.*, 14(12), 1502-1504.
 - 16) 정 용, 신동천, 양지연, 박연신, 김준성, 1997, 수도수중 염소 소독부산물로 인한 건강위해성 평가에 관한 연구, *한국환경독성학회*, 12(3), 31-41.
 - 17) Rook, J. J., 1975, Formation and occurrence of haloforms in drinking water, *Proc. 95th Ann. AWWA Conf.*, 32-34.
 - 18) Singer, P. C. and G. W. Harrington, 1993, Coagulation of DBP precursors: theoretical and practical considerations, *Proc. Water qual. technol. conf.*, AWWA, Denver, Colo., 1-19.
 - 19) U.S. Environmental Protection Agency, 1986, Guideline for the health risk assessment of chemical mixtures, *Fed. Reg.*, 51(185), 34014-34025.
 - 20) Biber, T. I. and M. L. Trehy, 1991, Dihalooxonitriles in chlorinated natural waters, In water chlorination: environmental impact and health effects. Chemistry and water treatment, *Ann. Arbor Science*, Ann. Arbor, MI. Cited in *IARC*, 4, 85-96.
 - 21) 이성식, 성낙창, 이종팔 등, 2004, 정수처리공정에서 소독부산물인 트리할로메탄의 생성모델, *한국환경과학회지*, 13(3), 297-300.
 - 22) Ogawa, I. and J. S. Fritz, 1985, Determination of low concentrations of low-molecular weight aldehydes and ketones in aqueous samples, *J. of Chromatography*, 329, 81-89
 - 23) Siddiqui, M., W. Zhai and G. Amy, 1996, Bromate ion removal by activated carbon, *Wat. Res.*, 30(7), 1651-1660.
 - 24) Krasner, S. W., M. J. McGuire and J. G. Jacangelo et al., 1989, The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water, *J. AWWA*, 81(8), 41-53.
 - 25) Nieminski, E. C., S. Chaudhuri and T. Lamoreaux, 1993, The occurrence of DBPs in Utah drinking waters, *J. AWWA*, 85(9), 98-105.