정수처리 공정 중 염소 소독부산물 생성특성에 관한 연구

- 전구물질의 소수성 및 친수성 특성을 중심으로 -

연세대학교 보건대학원

환경관리학과

전 희 경

정수처리 공정 중 염소 소독부산물 생성특성에 관한 연구

- 전구물질의 소수성 및 친수성 특성을 중심으로 -

지도 정 용 교수

이 논문을 보건학석사 학위논문으로 제출함

2000년 6월 일

연세대학교 보건대학원

환경관리학과

전 희 경

감사의 글

지난 이년 반 동안 저에게 또 하나의 가정으로 자리잡은 환경공해연구소에서의 생활을 뒤돌아봅니다.

부족한 제자에게 아버지 같은 엄격함과 자상함으로 지도해 주신 정 용 교수님, 특히 많은 이해와 배려를 베풀어 주셨던 최윤찬 박사님, 논문의 시작부터 마지막까지 함께 고민해주시고 부족한 부분의 지적을 아끼지 않으셨던 최윤호 선생님께 깊은 감사를 드립니다.

항상 좋은 말씀으로 지도해주신 신동천 교수님, 따뜻한 격려로 용기를 북돋아 주신 이종태 교수님과 임영욱 선생님, 함께 연구하며 많은 것을 느끼고 배우게 해주신 이보영 선생님과 박성은 선생님, 인간미 넘치는 충고로 대해주신 조성준 선생님께도 진심으로 감사를 드립니다.

연구소 생활을 처음 시작할 때부터 가장 가까운 곳에서 고민을 들어주시고 문제에 부딪힐 때마다 해결책을 제시해준 준성선배와 바쁜 와중에도 분석을 도와준 연신언니, 큰언니 같은 지연언니, 함께 출장 다니며 정든 만식선배, 같은 방에서 함께 지내며 정들었던 형석선배, 영주언니, 혜련언니에게 고마움을 전합니다.

무엇보다도 언제나 곁에서 든든한 힘이 되어 주었던 은아언니와 힘든 순간을 함께 한 진용오빠와 영대오빠의 동기애에 고마움을 느끼며 앞으로의 삶에서도 서로에게 힘이 되는 우정을 간직했으면 합니다.

진지함과 여유로 좋은 벗이 되어 준 지호, 석주오빠, 편안함으로 많은 대화상대가 되어준 창수오빠, 원석오빠, 즐겁게 실험할 수 있도록 해준 준환오빠, 부족한 선배를 믿고 따라준 지영이와 경숙이, 논문 실험을 함께 해준 효진이, 명헌이, 석재, 호현오빠 모두에게 고마움을 느끼며 함께 지내온 소중한 시간들은 정말 잊지 못할 추억으로 남을 겁니다. 특히, 언제나 웃음을 간직하게 해준 인경이와 상준오빠에게도 고마움을 전하며 모두에게 언제나 좋은 일들만 가득하기를 바랍니다.

문제에 부딪힐 때마다 부족한 제자에게 조언을 아끼지 않았던 황인철 교수님과 항상 정성어린 관심으로 지켜봐 주신 옥치상 교수님께 감사를 드리며 앞으로도 더욱 열심히 살아갈 것을 약속드립니다.

바쁘다는 핑계로 소홀한 친구에게 기도와 격려를 아끼지 않았던 나의 소중한 친구 은정, 미성, 진희, 윤경, 용희, 윤희, 현혜, 현정, 동고동락하며 우정을 나눈 룸메이트 경원, 상현, 혁표, 무수, 종훈, 택수오빠에게 고마움을 느낍니다.

든든한 기도 후원자이신 라영호 목사님과 이두선 사모님, 낯선 객지생활에서 부모님 같은 자상함으로 돌봐주신 김계현 목사님과 사모님, 듬직한 조언자 백승민 전도사님, 수일오빠, 광현오빠, 경완, 경우, 광일에게 고마움을 전하며 그 누구보다도 나의 입장에서 이해해 주려고 노력하고 염려해준 진석오빠에게 깊은 감사를 드립니다.

마지막으로, 나의 힘의 원동력이 되었던 사랑하는 가족들, 할머니, 큰아버지와 큰어머니, 언니, 형부, 동생 병규와 어떤 감사의 말로도 감히 표현할 수 없을 만큼 끝없는 희생을 베풀어주신 아버지, 어머니에게 저의 작은 결실을 바칩니다.

차 례

표 차 례

그 림 차 례

국 문 요 약

상수원수 중에 존재하는 병원성 미생물을 제거하기 위하여 정수처리 시 염소 소독을 실시하고 있다. 그러나 처리 후에도 잔류하는 유기물과 소독제가 반응하여 염소소독부산물을 생성하며, 보건학적으로 위해성을 나타내고 있다. 이러한 소독부산물 생성의 원인이 되는 상수원수 중의 유기물은 매우 불균일한 복합물로서 지금까지도 명확한 구조와 소독부산물 생성의 경향을 규명하지 못한 상태이다.

지금까지 소독부산물 전구물질의 연구 초점의 대부분은 휴믹물질(소수성 유기물)에 국한되어 있었다. 그러나 수중에 존재하는 유기물은 휴믹물질 이외의 다른 유기물을 모두 포함하고 있다. 최근 미국환경보호청(US EPA)의 소독제 및 소독부산물 규정(D/DBP Rule)에서는 총트리할로메탄(TTHMs)의 최대오염허용수준(MCL)을 달성하기 위한 최적처리기법을 전구물질 제거 기술에 중점을 두고 있다(US EPA, 1997). 이에 따라 소수성 유기물과는 달리 응집처리를 통해서도 잘 제거되지 않고 남아있는 친수성 유기물에 주목하게 되었으며 이들의 소독부산물 생성 가능성이 제시되고 있다(Owen 등, 1993).

따라서 이 연구에서는 소독부산물의 전구물질 관리를 위하여 유기물을 물리화학적 분류특성에 따라 소수성과 친수성으로 분리하여 정수처리공정별 제거율을 비교하고 그에 따른 염소소독부산물 생성 특성을 파악하고자 하였다.

실험대상은 이미 주요한 소독부산물 전구물질로 알려진 휴믹물질과 우리나라 상수 오염원의 약 90%를 차지하는 생활하수를 조제하여 사용하였다.

그리고 국내 상수원수 중 오염원의 분포특성상 하류지역으로 오염이 점차 심화되어 체감오염이 가장 높으며 오염원도 다양한 낙동강원수를 선정하였으며, 시기는 1999년 10월에 채수하였다. 휴믹물질과 하수는 동일한 DOC 농도(약 4.5 ㎎/ℓ)로 조제한 후 응집제 PAC를 이용하여 급속교반 200 rpm에서 3분, 완속교반 30 rpm에서 15분 동안 응집시켰으며, 1시간 침전후에 상등수의 50 60 %를 채수하여 사용하였다. 낙동강 원수는 기존 정수처리공정을 중심으로 한 염소처리공정(전염소, 응집 · 침전수, 후염소)과 현재 낙동강 원수를 대상으로 일부 정수장에서 가동되고 있는 고도정수처리공정을 중심으로 한 오존처리공정(원수, 전염소, 응집 · 침전수, 후오존, 후염소)을 실험실적 규모(laboratory scale)로 정수 처리하여 취수하였다.

수중에 존재하는 유기물의 분류는 Croue(1993)의 방법에 따라 XAD계열 수지 흡착실험을 통하여 전구물질을 소수성물질과 친수성물질로 나누어 평가하였다. 소수성과 친수성으로 분리된 유기물의 염소 소독부산물생성능을 조사하기 위하여, pH 7.0±0.2에서 Cl_2 : DOC = 4 : 1로 Chlorine Dose를 결정하여 25±2 ℃의 암실에서 3일(72hr)간 반응시킨 후 GC Mass로 분석하였다(Croue, 1993). 조사된 소독부산물은 trihalomethanes(THMs), haloacetic acids(HAAs), haloacetonitrile(HANs), haloketones(HKs), choral hydrate (CH) 그리고 chloropicrine(CP)을 측정하였다.

본 연구의 결과는 아래와 같다.

휴믹물질과 하수로 조제한 원수를 대상으로 응집 · 침전처리후의 변화를 조사한 결과, 휴믹물질은 75.8%가 제거되었으나 하수는 8.5%의 제거율을 보였다. 또한 휴믹물질과 하수의 유기물을 DOC로서 분리한 결과, 하수에서 소수성과 친수성 유기물이 각각 54%와 44%로 거의 유사한 비율을 보였으며,

휴믹물질은 소수성 유기물 85%, 친수성 유기물 14%로 소수성이 친수성에 비해 훨씬 많은 부분을 차지하였다. 그리고, 소수성 유기물은 휴믹물질과 하수에서 85.8%와 12.7%의 제거율을 나타냈으며, 친수성 유기물은 16.1%, 3.0%로 소수성 유기물이 응집·침전을 통해 효과적으로 제거되었다. 따라서 유기물의 농도가 같을지라도 그 성분에 따라 제거율에 차이가 있음을 알 수 있었다.

낙동강원수의 유기물 구성은 소수성 0.91 ㎎/ℓ(37%), 친수성 1.56 ㎎/ℓ(63%)로 친수성 유기물의 비율이 높게 측정되었으나, 정수처리과정을 통하여 소수성 유기물은 83.5%, 친수성 유기물은 34.6%가 제거되었다.

또한, 하수 성분과 휴믹물질의 THMFP Yield는 각각 9.05 ㎍/㎎, 172.65 ㎍/㎎로 나타나 동일한 농도의 전구물질이 존재할 때 휴믹물질의 소독부산물 발생량이 훨씬 많음을 확인하였다. 하수와 휴믹물질의 유기물 특성에 따른 THMFP Yeild는 휴믹물질의 소수성 유기물과 친수성 유기물이 하수의 소수성 유기물과 친수성 유기물에 비해 높게 나타났으며, 각각의 값은 175.37, 156.59, 9.88, 7.99 ㎍/㎎이었다.

낙동강 원수의 염소 소독부산물 생성능은 각기 THMFP 59.6 ㎍/ℓ, HAAFP 89.3 ㎍/ℓ, HANFP 27.7 ㎍/ℓ로 총 DBPFP는 196.6 ㎍/ℓ 였다. 한편, 처리공정에 따른 염소소독부산물 생성량을 보면 DOC의 50%가 응집·침전과정을 통하여 제거된 것과 마찬가지로 응집·침전과정에서 DBPFP가 약 50% 정도 감소되었다. 낙동강 원수의 DBPFP는 소수성 유기물 75.2 ㎍/ℓ, 친수성 유기물 121.4 ㎍/ℓ로 친수성의 생성능이 높게 측정되었지만, DBPFP Yield는 소수성 유기물이 82.7 ㎍/㎎으로 친수성 유기물의 77.8 ㎍/㎎에 비해 약간 높은 경향을 보였다. 그러나 후염소 이후에 소수성 유기물의

DBPFP는 13.5 ㎍/ℓ로 82%의 제거율을 보인 반면 친수성 유기물은 100.9 ㎍/ℓ로 약 17%의 제거에 그쳐 최종 처리수에서는 친수성 유기물이 더욱 많은 생성능을 차지하였다.

이상과 같이 본 연구에서는 전구물질의 특성에 따른 소독부산물의 생성능을 평가하여 본 결과 소수성, 친수성 특성에 따라 응집·침전처리 시 제거정도와 소독부산물 생성능이 다르다는 것을 확인하였으며 무엇보다도 동일한 특성의 유기물일지라도 휴믹물질 또는 생활하수의 기인성에 의하여 특성에 차이가 있음을 알 수 있었다. 그러므로 유기물의 특성을 고려하지 않은 일률적인 처리에서 벗어나 전구물질의 유기물 특성과 오염원을 감안하여 이를 최소화 할 수 있는 방안이 개발되어져야 할 것이다.

핵심되는 말 : 소독부산물, 생성능, 전구물질, 소수성 유기물, 친수성 유기물, 휴믹물질, 하수

Ⅰ. 서 론

상수원수 중에 존재하는 병원성 미생물을 제거하기 위하여 정수처리 시 염소 소독을 실시하고 있다. 그러나 처리 후에도 잔류하는 유기물과 소독제가 반응하여 염소소독부산물을 생성하며, 보건학적으로 위해성을 나타내고 있다. 또한 염소소독부산물 중 일부물질이 동물 실험을 통해 발암성이 입증됨에 따라 이들 부산물이 포함된 음용수의 섭취에 따른 건강피해에 관심이 고조되고 있다(정용 등, 1997). 특히 클로로포름(chloroform)의 경우는 염소처리를 실시한 모든 수도수에서 검출되어 클로로포름(chloroform)의 생성이 염소처리와 관계가 있음이 발견되었으며(Symons 등, 1975), 1976년 국제 암협회(National Cancer Institute; NCI)에서는 클로로포름(chloroform)을 발암물질로 규정하였다.

이에 따라 미국환경보호청(US EPA)에서는 1979년에 총트리할로메탄 규정(Total Trihalomethane Rule; 이하 TTHMs)을 제정하고 TTHMs의 최대오염허용수준(maximum contamination level; MCL)을 0.10㎎/ℓ로 설정하였다. 우리 나라에서도 1982년 권숙표, 정용등에 의해 트리할로메탄류(trihalomethanes; 이하 THMs)에 관한 연구가 시작되었으며, 1990년에는 미국과 동일한 0.01㎎/ℓ의 트리할로메탄(THMs) 규제치를 음용수 수질기준으로 제정하게 되었다.

또한 최근 1998년 미국환경보호청(US EPA)에서는 소독제 및 소독부산물 규정(disinfectant / disinfection by-products rule; 이하 D/DBP Rule)을 발표하여 소독제의 사용량과 소독부산물의 발생수준을 규제하기 위하여 두 단

계로 나누어 저감시키도록 하고 있다. Stage Ⅰ에서는 1998년 11월부터 THMs 80㎍/ℓ, 할로아세틱산(haloacetic acids; 이하 HAAs) 60㎍/ℓ로 규제하고 있으며, 그 다음 단계인 Stage Ⅱ에서는 2002년 5월까지 THMs 40㎍/ℓ, HAAs 30㎍/ℓ로 강화될 예정이다(Federal register, 1998).

소독부산물은 상수 원수에 존재하는 기존의 오염물질과는 달리, 물 속에 존재하는 자연유기물이 소독과정에서 소독제와 반응하여 생성되는 2차 오염물질이라고 할 수 있다. 소독부산물은 생성되기 전이나 생성된 후에 제거될 수 있는데, 일단 생성된 후에는 제거되기 어려우므로 생성되기 전에 생성인자를 제어하는 것이 제거하는 것이 바람직하다고 할 수 있다. 이러한 관점에서 소독부산물의 효과적인 제어방안으로 고려되는 것이 소독부산물의 전구물질, 즉 유기물의 제거이다.

유기물은 자연수 중에 존재하는 유기복합체로서 소수성과 친수성 특성에 따라 humic fraction과 non-humic fraction으로 나눌 수 있다. humic fraction은 소수성 물질(hydrophobic substance)로 물에 녹는 용해도(평형상태를 의미하기 보다는 액상에 균질하게 분포하는 정도를 의미) 정도에 따라 humic acid, fulvic acid, humin으로 구성된다. 정의에 의하면 humic acid는 용해성이지만 pH 2이하의 용액에서는 불용성 형태로 침전하는 fraction이며, fuvic acid는 모든 pH 범위에서 용존상태로 존재하는 fraction이다. 그리고 humin은 어떤 pH에서도 물에 녹지 않는 fraction이라고 할 수 있다(Malley, 1988; Wershaw등, 1985). non-humic fraction은 친수성 물질(hydrophilic substance)로 hydrophilic acid, proteins, amino acids 등으로 구성되어 있다.

또한, 유기물은 발생원에 따라서 서로 다른 물리적, 화학적 특성을 가진다. 대표적인 특성으로는 pH, 이온강도, 친수성/소수성(hydrophobic/

hydrophilic), 분자의 크기, 음전하 등이 있다. 이 결과로, 유기물은 소독부산물 생성, 음용수 수질과 급수시설에서의 미생물 재성장, 수처리시 응집제와 산화제 요구량 증가에 따른 약품비 증가, 색도 그리고 맛과 냄새에 영향을 준다(Owen, 1995).

유기물의 이질적이고 불명확한 특성 때문에 직접적으로 측정하기 위한 분석 기술이 없는 실정이며, 수중에서 유기물을 측정하기 위한 지표로 현재 사용되고 있는 것은 총 유기탄소(total organic carbon; 이하 TOC)와 ultraviolet 254nm absorbance(이하 UV254) 등이 있다(Alken, 1985). 그러나 동일한 분석기술을 사용하여 다양하고 구체화된 유기물의 특성, 즉 수질의 화학적 구성성분과 반응도를 제공할 수 있는 정보는 거의 없는 실정이다. 이러한 정보가 없는 상태에서 다양한 원수에 대한 유기물의 처리효율을 비교하는 것은 어려우며, 음용수 오염규제의 성과를 거두기 위한 처리기법을 예측하기는 사실상 불가능하다.

지금까지 연구 초점의 대부분은 humic fraction에 국한되어 있었다. 그러나 수중에 존재하는 유기물은 humic과 nonhumic fraction 모두를 포함하고 있다. humic fraction은 소수성 유기물로 흡착과 응집에 의해 대부분 제거된다고 알려져 있다(Owen, 1993). 반면, nonhumic fraction은 친수성 유기물로 과거에는 음용수 수질 문제에 거의 거론되지 않았으며 연구도 미흡한 실정이다. 그러나 최근 소수성 유기물에 비해 생성량은 적을지라도 친수성 유기물의 소독부산물 생성 가능성들이 제시되고 있다. 또한 친수성 유기물은 배·급수과정에서 박테리아의 재성장과 관련된 생분해성 유기 탄소(biodegradable organic carbon; 이하 BDOC) 비율이 더욱 큰 원인이 될 수 있다고 한다(Mogren, Scarpino, Summers, 1990). 따라서 친수성 유기물의

특성을 파악하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다(Leenheer, 1985).

이상과 같이 유기물의 특성에 따라 소독부산물의 전구물질로 작용하는 정도가 다를 것으로 예상되며, 이에 대한 연구로써 유기물의 특성을 소수성/친수성으로 나누어 그 특성에 따른 소독부산물 생성에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

Croue JP. (1993)의 연구에 의하면 소수성 및 친수성 유기물이 유사한 비율로 구성되어 있다고 하였으며, Singer PC. (1993)의 연구에 의하면 유기물 중 소수성 구획이 친수성 구획보다 응집에 의한 제거율이 높다고 보고한 바 있다. 따라서 응집을 포함하고 있는 수처리 공정에 유입되는 원수의 유기물 비율은 중요하다고 할 수 있다.

우리나라의 경우, 금강수계를 사용하고 있는 부여정수장 원수의 소수성 유기물은 2.56㎎/ℓ, 친수성 유기물은 2.11㎎/ℓ이며, 낙동강 수계를 사용하는 선암정수장 원수는 소수성이 1.17㎎/ℓ, 친수성이 2.19㎎/ℓ로 상수원에 따라 유기물 형태가 다를 수 있을 것으로 예상된다(수자원공사 1996).

또한 최근에는 정수처리공정별 유기물 제거에 대한 연구가 이루어지고 있고 기존의 정수처리 과정에 고도정수공정을 추가로 도입하여 소독부산물 등 수질악화로 인한 여러 가지 문제를 해결하고자 노력하고 있다(박은주 등 1997). 그러나, 유기물 특성에 따른 각 정수처리공정별 유기물 제거에 대한 연구와 소독부산물 감소를 위한 최적의 전구물질 제거방법에 대한 연구는 여전히 미흡하다. 그러므로 소독부산물의 주요한 전구물질인 유기물의 제거효율을 높이기 위하여 상수원수의 유기물을 소수성/친수성 fraction으로 나누어 그 특성과 처리공정별 제거율을 비교하여 그에 따른 소독부산물의 생성능을 파악하는 연구가 필요한 실정이다.

본 연구의 목적은 소독부산물의 전구물질 관리를 위하여 유기물의 화학적 분류특성에 따른 처리공정별 제거율을 비교하고 그에 따른 염소소독부산물 생성 특성을 알고자 하였으며 세부연구목적은 다음과 같다.

첫째, 소독부산물의 전구물질인 용존유기물(Dissolved Organic Carbon; DOC)을 물리화학적 특성에 따라 분리하여 구성비를 조사하고,

둘째, 분리된 소독부산물 전구물질의 특성별로 처리후의 제거 특성을 비교하고자 하였으며,

셋째, 소독부산물 전구물질 특성에 따른 염소소독부산물 생성능을 파악하고자 하였다.

이 결과를 통하여 정수처리공정에 의해 제거가 어려운 유기물의 특성을 조사하고, 그에 따른 소독부산물 생성특성을 파악함으로써 향후 소독부산물 발생저감을 위한 전구물질의 주요 처리대상을 보다 특성화, 세분화하고 원수의 특성에 따라 특정한 성질의 유기물을 보다 선택적으로 제어할 수 있는 새로운 처리기술을 도입, 적용하는데 기초자료로 제공될 것으로 기대한다.

II. 연구내용 및 방법

1. 연구내용

소독부산물의 전구물질로 알려진 유기물을 물리화학적 특성에 따라 분리하고 각 공정별 제거효율과 염소소독부산물의 생성특성을 조사하기 위하여 다음과 같은 내용으로 연구하였다.

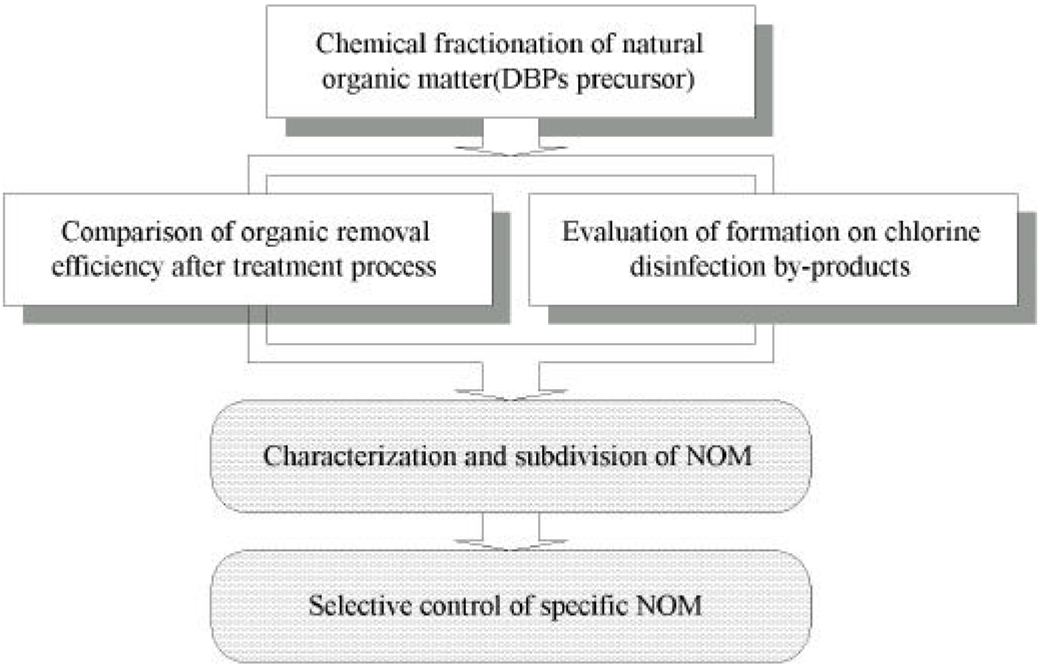


Fig. 1 Frame of this study

소독부산물의 주요 전구물질로 알려진 휴믹물질과 우리 나라 주요 수질 오염원인 하수, 그리고 국내 상수원수 중 오염도가 가장 높으며 오염원이 다양한 낙동강 원수를 대상으로 수중에 존재하는 유기물을 분리하였다. 휴믹물질과 하수는 응집・침전처리를 하였으며, 낙동강원수는 기존 정수처리공정을 중심으로 한 염소처리공정(전염소, 응집・침전수, 후염소)과 고도정수처리공정을 중심으로 한 오존처리공정(원수, 전염소, 응집・침전수, 후오존, 후염소)을 실험실적 규모(laboratory scale)로 정수 처리하여 시료를 취수하였다. 유기물 분리는 XAD계열 수지 흡착실험을 통하여 소수성물질(hydrophobic substance)과 친수성물질(hydrophilic substance)로 나누어 유기물 분류에 따른 전구물질 특성을 평가하였으며, 분리된 전구물질의 특성에 따른 염소소독부산물 생성능(DBP formation potential)을 분석하였다. 연구내용의 틀은 Fig. 1과 같다.

2. 연구방법

가. 연구대상

(1) 휴믹물질과 하수

유기물의 성분과 오염원에 따른 수처리 효율과 소독부산물 생성능을 관찰하기 위하여 증류수에 휴믹물질과 생활하수를 조제하여 실험하였다.

휴믹물질은 Aldrich Chemical사의 humic acid를 사용하였으며, 하수는 중랑구 하수처리장의 유입수를 채수하여 사용하였다. 일반적으로 상수원수의

DOC 농도는 약 2 3ppm의 범위를 보이고 있다. 본 연구에서는 DOC를 기준으로 이 보다 높은 농도인 약 4.5ppm으로 조제하여 사용하였다.

(2) 낙동강 원수

본 원수는 낙동강 하류 매리취수장에서 취수하였다. 낙동강은 강원도 태백에서 발원하여 중류에서 금강호와 접하고 하류에서 황강과 남강이 접하며 유역면적은 23,817㎢에 이른다. 유역인구는 510만명으로 한강의 1/4도 안되지만 대부분이 중류지역에 집중되어 낙동강 중 · 하류지역 오염이 악화되고 있는 실정이며 오염원도 다양하다(환경백서, 1999). 또한, 낙동강 수계는 하루 2,849㎥의 오 · 폐수가 발생하고 있어 한강수계의 6,909㎥에 비하면 41%에 불과하지만 오염원의 분포 특성상 중류로부터 오염이 점차 심화되어 오염체감은 낙동강유역이 훨씬 심한 편이다. 낙동강 수계의 오염원의 대부분은 생활하수로 전체 오 · 폐수 발생량의 81%를 차지하며 이 밖에 산업폐수가 17.5%, 축산폐수가 1.5%를 차지한다(환경통계연보, 1999).

본 연구에서 사용된 원수는 1999년 10월에 채수되었으며 당시 일반적인 수질 상태는 Table 1에 나타내었다. 원수의 DOC는 2.47ppm, UV_{254}는 0.108 ㎎$^{-1}$으로 조사되었으며 이에 따른 specific ultraviolet absorbance(이하 SUVA) 값은 4.37 L/㎎ · m으로 계산되어졌다. SUVA 값은 UV_{254}를 DOC로 나눈 값으로서 소독부산물 전구물질 중 휴믹성분의 특성을 나타내거나 생성반응을 평가하기 위한 지표로 이용된다(Stuart, 1995). 미국 환경보호청에서는 원수의 SUVA 값이 2 L/㎎ · m 이하인 경우에는 최적응집이나 연수화과정이 불필요한 원수임을 나타낸다. 그러므로 본 대상원수인 낙동강원수의 경우는 SUVA 값이 2 L/㎎ · m 이상으로 매우 높아 최적응집이나 연수화

과정이 필요한 원수로 보여진다.

Table 1 Water quality parameters of Nakdong river

Parameters	Nakdong River
pH	7.45
Temp. (℃)	19
DOC (㎎/ ℓ)	2.47
UV254 (㎝-1)	0.108
SUVA(L/ ㎎ · m)	4.37
NH_3-N (㎎/ ℓ)	0.04
alkalinity (㎎/ ℓ)	25

나. 정수처리 실험방법

취수한 낙동강 원수는 Fig. 2와 같은 단계에 따라 처리되었다. 처리공정은 두가지 형태로서 기존 정수처리공정을 중심으로 한 염소처리공정과 현재 낙동강 원수를 대상으로 일부 정수장에서 가동되고 있는 고도정수처리공정을 중심으로 한 오존처리공정으로 구성하였다. 염소처리공정에서는 원수, 전염소, 응집 · 침전수, 후염소로 시료를 취수하였으며 오존처리공정에서는 원수, 전염소, 응집 · 침전수, 후오존, 후염소로 시료를 취수하였다. 본 실험은 실험실적 규모(laboratory scale)로 이루어 졌다.

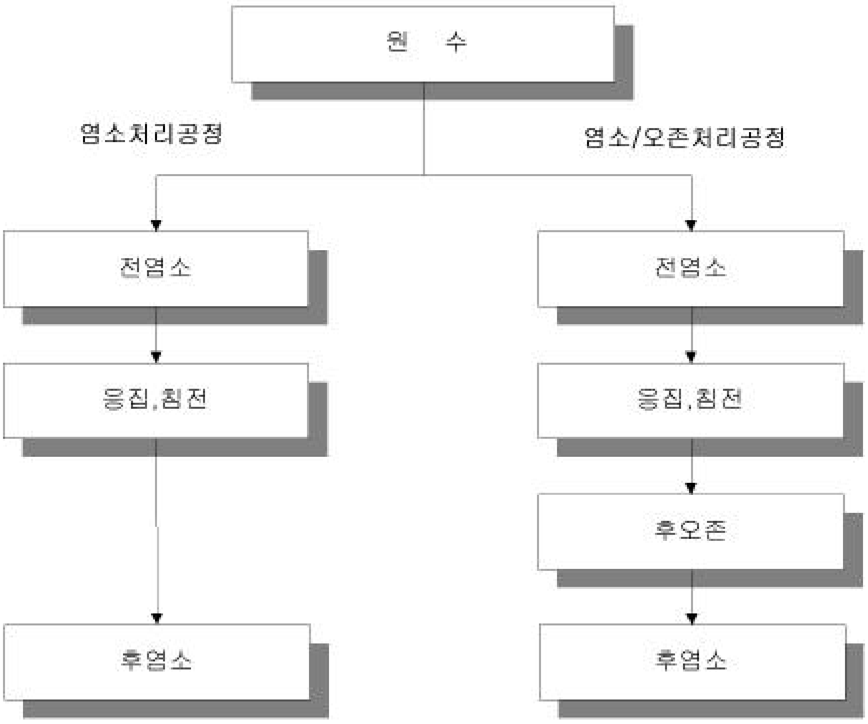


Fig. 2 Flowchart of lab-scale water treatment system

(1) 전염소 처리

정수공정에서 전염소를 쓰는 목적은 암모니아 파과, 응집보조역활, 살균 목적으로 사용되어진다. 원수의 암모니아 농도에 따라 염소소독량이 결정되어지기 때문에 암모니아 농도가 많을 경우 이를 파과시키기 위해 과량의 염소가 사용되어진다. 그러므로 전염소 투여량 결정은 standard method 5710B에서 제시한 방법으로 원수의 염소요구량을 측정하여 구한 후, 염소요구량에 맞게 투여하여 실험하였다. 본 실험에서는 1.5㎎/ℓ의 전염소를 투여하였다.

(2) 응집ㆍ침전 처리

대상원수의 최적응집제 투여량을 결정하기 위하여 응집제 PAC를 사용하여 최적투여량을 결정하였다. 실온상태의 원수를 급속교반 200 rpm에서 3분, 완속교반 30 rpm에서 15분 동안 jar test 결과 최적 응집제 투여량을 선정하였다. 본 실험에서 사용한 휴믹물질, 하수, 낙동강원수의 최적 응집제 투여량은 각각 4, 3.5, 5㎎/ℓ로 나타났다. 모든 시료는 같은 조건으로 응집제 PAC를 이용하여 응집시킨 후 1시간동안 침전시켰으며, 침전후 상등수의 50 60 %를 분리시켜 사용하였다.

(3) 후오존 처리

오존은 강력한 소독력을 지니고 있는 것 외에도 맛, 냄새제거 및 철, 망간을 산화시키고 유기물을 산화시키는 장점을 지니고 있으나 잔류성이 없는 단점을 가지고 있다. 고도정수처리공정에서 후오존은 응집, 침전으로 인해 제거되고 남은 유기물을 산화시켜 AOC(Assimilable Organic Carbon) 형태로 변환시킨 후 활성탄으로 흡착시키거나, 후오존-BAC를 이용하여 AOC를 분해시키기 위해 사용된다.

본 실험에서 사용한 오존 발생기는 삼성 매진 오존(주) 제품인 BKM201 모델을 사용하였고 산소 봄베로부터 산소를 질량 유속 조절기를 거쳐 분당 30 ㎖ 유속으로 오존발생장치로 보내 오존을 발생시켰다. 일정한 유속으로 오존을 발생시켰을 때, 오존의 농도를 결정하기 위해 2% KI 용액에 흡수되어 산화된 삼요오드화 이온을 UV-VIS 분광 광도계로 측정함으로써 오존 발생량을 간접적으로 정량하였다.

낙동강 원수를 대상으로 하는 일부 정수장에서 후오존을 이용하여 고도정

수처리를 실시하고 있으며 후오존 투여량을 1.5ppm으로 투여하는 것으로 조사되었다. 본 실험에서는 대상원수에 실제 사용되고 있는 농도를 고려하여 오존을 동일한 농도인 1.5ppm 투여하여 실험하였다.

(4) 후염소 처리

정수처리후 잔존하는 미생물 및 송수시 발생될 수 있는 2차 오염을 방지하기 위해 후염소 처리를 하고 있다. 미국 음용수 수질기준 중 미생물에 관한 Giardia의 MCL는 최소 99.99 % 제거를 목표로 하고 있으며 이를 달성하기 위해서는 필요소독능(CT value)을 만족시켜야 한다. 필요소독능은 C (concentration) × T (time) 값에 의해 결정되어 지는데, 15℃ 상온에서 2시간 후에 Giardia를 99.9 %를 제거할 수 있도록 CT값을 만족할 수 있는 염소투여량을 결정하여 실험하였다. 본 실험에서는 후염소 투여량이 1.5㎎/ℓ였으며, 시료 채수 당시의 유리잔류염소(free chlorine residual)량은 0.44㎎/ℓ로 측정되었다.

다. 유기물 fractionation 실험방법

(1) XAD Resin 세척

본 실험에서 사용된 XAD resin 세척 방법은 standard method 5510을 이용하였다. 입자크기가 20 40 mesh이고 비표면적이 450m^2/g이며 공극의 평균직경이 250Å인 메틸메타크리레이트 공중합물 재질로된 미국 Rohm and Haas 사의 Amberlite XAD-8 resin을 0.1N NaOH를 가하여 슬러리 상태로 만들어 5일 동안 용액을 교체해주며 방치한 다음 NaOH 용액을 버리고

hexane, methanol, acetonitrile, methanol을 속실렛 장치로 각각 24시간동안 차례로 추출하여 resin에 묻어있는 유기물과 기타 불순물들을 제거하였다. 속실렛 세척이 끝난 resin을 methanol 슬러리 상태로 glass column에 충진하여 증류수로 유출액의 DOC 농도가 0.5㎎/ℓ 이하가 될 때까지 세척한다. 이렇게 세척한 수지를 사용하기 전에 다시 0.1N NaOH와 0.1N HCl로 번갈아 가며 각각 3번씩 세척하고 최종적으로 column에 HCl이 남아있게 한다. column에 충진하고 남은 resin은 methanol에 담아 보관하였다.

(2) XAD resin을 이용한 유기물의 분류

유기물 분류방법은 Croue(1993)의 방법에 따라서 시료를 입경 0.2㎛ 크기의 membrane filter로 여과한 후 1N HCl을 사용하여 pH 2 이하로 조절하였다. XAD-8 resin을 충진한 유리관을 통과하는 시료의 유출속도는 1㎖/mim으로 유지시켰다. XAD-8 resin이 충진된 유리관의 유출수 중 처음 100㎖는 버리고 이후 유출액의 적당량을 용기에 받아 분석용으로 시약병에 보관하였다.

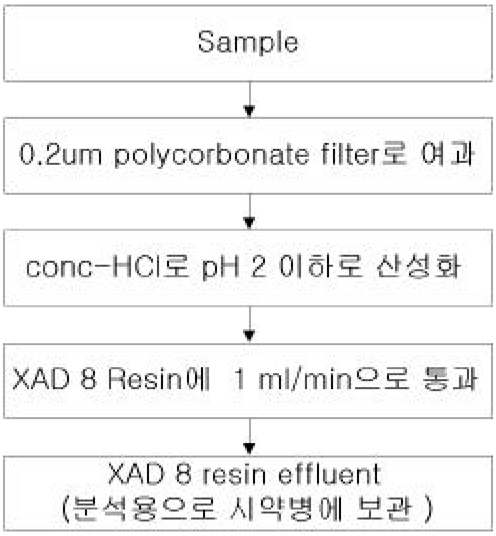


Fig. 3 Fractionation procedure of NOM in water by the resin

resin을 통과한 유기물의 분류는 아래와 같은 수식으로 계산되었다.

Hydrophobic Substances = DOC raw water - DOC XAD8 effluent

Hydrophilic Substance = DOC XAD8 effluent

라. 소독부산물 생성능 실험

소독부산물 생성능은 Croue(1993)의 방법을 이용하여 실험하였다. 시료를 완충용액을 이용하여 pH 7.0±0.2로 조정한 후, Cl_2와 DOC를 4 : 1로 하여 Chlorine Dose를 결정하였다. 염소를 시료에 투여하고 25±2℃가 유지되는 항온실의 암 조건에서 3일(72hr)간 반응시킨 후 소독부산물을 측정하였다.

마. 소독부산물 분석대상물질

본 연구의 대상물질로 선정한 염소계 소독부산물 18**종의 물리화학적인 특성은** Table 2**와 같다**.

Table 2 Physical and chemical characteristics of chlorine by-products

대상물질	세부항목	분자식	분자량	밀 도	mp/ bp
trihalomethane (THMs)	chloroform(CF)	$CHCl_3$	119.39	1.48	-63.5/61
	bromodichloromethane(DCBM)	$CHBrCl_2$	163.83	2.45	-20/87
	dibromochloromethane(DBCM)	$CHBr_2Cl$	208.28	1.98	-57/119 120
	bromoform(BF)	$CHBr_3$	252.77	2.90	7.5/150
haloacetic acid (HAAs)	chloroacetic acid(MCAA)	$ClCH_2COOH$	94.50	1.58	62/189
	bromoacetic acid(MBAA)	$BrCH_2COOH$	138.96	1.93	50/208
	dichloroacetic acid (DCAA)	$Cl_2CHCOOH$	128.95	1.56	9.7/193
	trichloroacetic acid(TCAA)	Cl_3CCOOH	163.40	1.63	57/196
	bromochloroacetic acid(BCAA)	BrClCHCOOH	173.39	-	-
	dibromoacetic acid(DBAA)	$Br_2CHCOOH$	217.86	-	48/232
haloacetonitrile (HANs)	trichloroacetonitrile(TCAN)	CCl_3CN	144.39	1.44	-/85.7
	dichloroacetonitrile(DCAN)	Cl_2CHCN	109.94	-	-/110 112
	bromochloroacetonitrile (BCAN)	BrClCHCN	154.4	-	-
	dibromoacetonitrile(DBAN)	Br_2CHCN	198.84	-	-
haloketones	1,1-dichloropropanone(1,1-dcp)	$CH_3COCHCl_2$	126.98	1.31	-/117 118
	1,1,1-trichloropropanone (1,1,1-tcp)	CH_3COCCl_3	161.42	-	-/134 135
halopicrine	chloropicrine(CP)	CCl_3NO	164.39	1.65	-/112
chloral hydrate	chloral hydrate(CH)	$Cl_3CCH(OH)_2$	165.42	1.91	57/98

바. 소독부산물 분석방법

(1) Trihalomethanes

(가) 시료 채취 및 전처리

측정 분석 및 수중 잔류 변이폭의 문제로 인해 각 지점마다 모두 duplicate로 채취하였다. 물속에 함유되어 있을 수 있는 잔류염소나 THM의 고정을 위해 시료 채수전에 ascorbic acid 25㎎을 vial에 넣고 빈공간(head space) 없이 시료를 채수한 후 시료 부피 50㎖에 대해 1:1 HCl 200㎕를 첨가한다. 시료는 채수 후 4℃이하로 냉장보관 하였고 14일 이내에 분석하였다.

(나) 측정기기 및 장치

분석기기로는 Tekmar ALS 2016 autosampler와 Tekmar LSC-2000 Purge and Trap(with Cryo-focusing interface, MCM)을 HP 6890 Series Gas Chromatograph와 HP 5972A MSD에 연결하여 사용하였다. Data의 측정과 분석에는 HP MS Chemstation(Product of USA, 1996)과 WILEY 138K Mass Spectral Database soft ware를 사용하였다.

(다) 실험방법

휘발성 유기오염물질의 경우 그 존재농도가 극미량이기 때문에 휘발성분의 손실을 최소화 할 수 있는 분석방법을 선택해야 하는데, 본 실험에서는 물중에 미량으로 존재하는 휘발성 유기오염물질의 검출을 위해 US EPA

Method 524.2(Purge & Trap /Gas Chromatography/Mass Selective Detector)법을 응용하여 분석하였다.

이는 비교적 비극성이며 분자량이 작고 물에서의 용해도가 작은 VOC에 적당한 방법으로 평가받고 있다. 이 방법은 휘발성 유기오염물질을 불활성 기체에 의한 purge에 의해 추출하여 흡착제에 흡착시킨 다음, 적당한 온도로 가열하여 탈착시키고 이들을 GC/MSD에서 확인 및 정량하는 방법이다. 각 휘발성 유기화합물은 크로마토그램상에 나타난 피이크의 머무름 시간과 표준물질에 의해 얻은 머무른 시간 및 특정 질량이온과 비교하여 확인하였다.

1) 시약 및 시료제조

모든 용기는 사용전에 수돗물, 질산(질산:증류수 ; 1:1), 증류수로 세척하고 오븐에서 가열, 건조시킨 후 실온에서 방냉하여 사용하였다.

표준시약은 Supelco사 제품인 EPA 524.2 VOC Mix 표준시약(200㎍/㎖ in methanol)을 구입하였다. 표준용액 제조시에 HPLC용 메탄올을 이용하였고, 전처리시약 및 기타시약은 ACS reagent grade를 사용하였다.

정량방법으로는 내부표준법을 이용하였다. 내부표준물질로는 Fluorobenzene을 이용하였고 Supelco사 제품 표준시약(200㎍/㎖ in methanol)을 구입하여 이용하였다. 표준물질 혼합용액 stock solution은 메탄올을 이용하여 10㎎/ℓ와 1㎎/ℓ로 희석하였다. Fluorobenzene stock solution역시 메탄올을 이용하여 50㎎/ℓ로 희석하였다.

표준검정곡선은 0.01 - 50㎍/ℓ 범위에서 9 points를 선택하였고, reagent water 5㎖에 50㎎/ℓ 내부표준물질 0.5㎕와 1㎎/ℓ과 10㎎/ℓ 표준물질 혼합용액을 첨가하여 검정곡선을 작성하였다.

2) 분석조건

표준용액 및 시료의 분석은 먼저 시료 5㎖를 취하여 Purge and Trap의 sparger에 주입하게 된다. P&T 과정은 purge, desorb 및 trap bake의 세 과정으로 진행된다. purge과정에서 VOC들은 sample matrix로부터 분리되어 trap에 흡착되며 MCM desorb 단계에서 Tenax 같은 hydrophobic trap으로부터 과량의 물이 제거된다. 이때 dry gas는 purge vessel을 통과하지 않고 trap만 통과하게 된다. VOC가 흡착된 trap은 가열되어 desorb 과정이 이루어지면서 capillary interface를 통하여 GC column으로 주입되어 분석된다. 이때 끓는점이 매우 낮은 물질들을 위한 capillary cooldown을 -180℃까지 시행하였다. trap에 남아있을 수 있는 잔류물질들과 물은 trap bake 과정에서 제거되며 trap은 다음시료를 purge할 수 있도록 냉각되어진다. 이때 시행된 Purge & Trap조건은 Table 3에 기술하였다.

Table 3 Analytical condition of Purge & Trap for volatile organic compounds

Item	Condition
Purge Flow	40㎖/min
Sample volume	5㎖(frit sparger)
Trap	Tenax / Silica Gel / Charcoal No. #3
Standby	35℃
Purge time	8 min
MCM Desorb	Cooled at 0℃
Cryo cooldown	-180℃
Desorb Preheat	225℃
Desorb time	2 min
Inject	1 min at 200℃
Bake	10 min at 225℃
Autodrain	on

Purge&Trap에서 시료가 탈착되기 직전, GC를 연결해 주는 capillary interface는 -180 ℃로 냉각된 후 탈착과정에서 탈착된 물질들을 응축하였다가 GC로 주입한다. GC에 주입된 시료는 다음 Table 4의 조건에 따라 분석이 진행되었다.

Table 4 Operating condition of GC/MSD for volatile organic compounds

Item	Condition
Injection port	Purge & Trap transfer line과 연결된 Splitless Injection port
Carrier gas	99.999% He
Column	J & W Scientific DB-5, 50m×0.2mm×0.33um
Detector temperature	280℃
Column flow rate	Purge & Trap의 External Regulator에서 20psi
Integrator	HP UNIX Chemstation
Oven temperature program	Init. ; 7.0 min at 35℃
	1 step ; 1.5℃/min to 50℃
	2 step ; 5.0℃/min to 80℃
	3 step ; 10℃/min to 230℃ at 5 min

위와 같은 실험조건으로 분리된 VOCs 각 표준물질들의 질량 스펙트럼을 구하고, base peak를 선택하여 SIM(Selected Ion Monitoring) mode를 만들어 정성 분석하였다. 이 방법은 검출한계가 낮으며 방해물질에 의한 영향이 거의 없고 각 이온의 분리와 정성 및 정량이 동시에 가능하다. 각 물질의 머무름 시간과 특성질량 토막이온을 표준물질과 비교하여 확인하고 해당되는 peak의 area와 내부표준물질의 area비를 사용하여 각 시료내의 VOC의 농도를 계산하였다.

분석시 SIM(selected ion monitoring) mode 조건은 VOCs 각 표준물질의 질량스펙트럼을 구하고, base peak을 선택하여 각 성분에 대한 특정이온으로 정하였고 조건은 Table 5과 같다.

0.01 50㎍/ℓ의 범위에서 검량선을 작성하였고, 시료 15회 주입마다 5,

10μg/ℓ 표준물질을 측정함으로써 QC(Quality Control)을 수행하였다. 분석 시 각 성분의 검출한계 및 검량식의 a, b값 및 상관계수는 Table 6과 같았고, 검량선은 Fig. 4와 같았다.

Table 5 SIM mode of volatile organic compounds

Trihalomethanes	Start time (min)	Selected Ions (m/z)
Chloroform	2.0	83, 85, 47
Dichlorobromomethane	7.8	83, 85, 127
Dibromochloromethane	18.0	129, 127
Bromoform		173, 175, 252

Table 6 Calibration equation and detection limits of VOCs in water sample

THMs	Selected Ion (m/z)	y=ax+b			DL (μg/ℓ)
		a	b	r	
Chloroform	83	0.3161	0.0486	0.9998	0.01
Bromodichloromethane	83	0.2157	-0.0105	0.9999	0.01
Dibromochloromethane	129	0.4835	-0.0315	0.9999	0.01
Bromoform	173	0.0614	0.0073	0.9993	0.05

y : peak area ratio to internal standard(ASTD/AISTD)

x : concentration ratio(CSTD/CISTD)

r : correlation coefficient

DL : Detection Limit

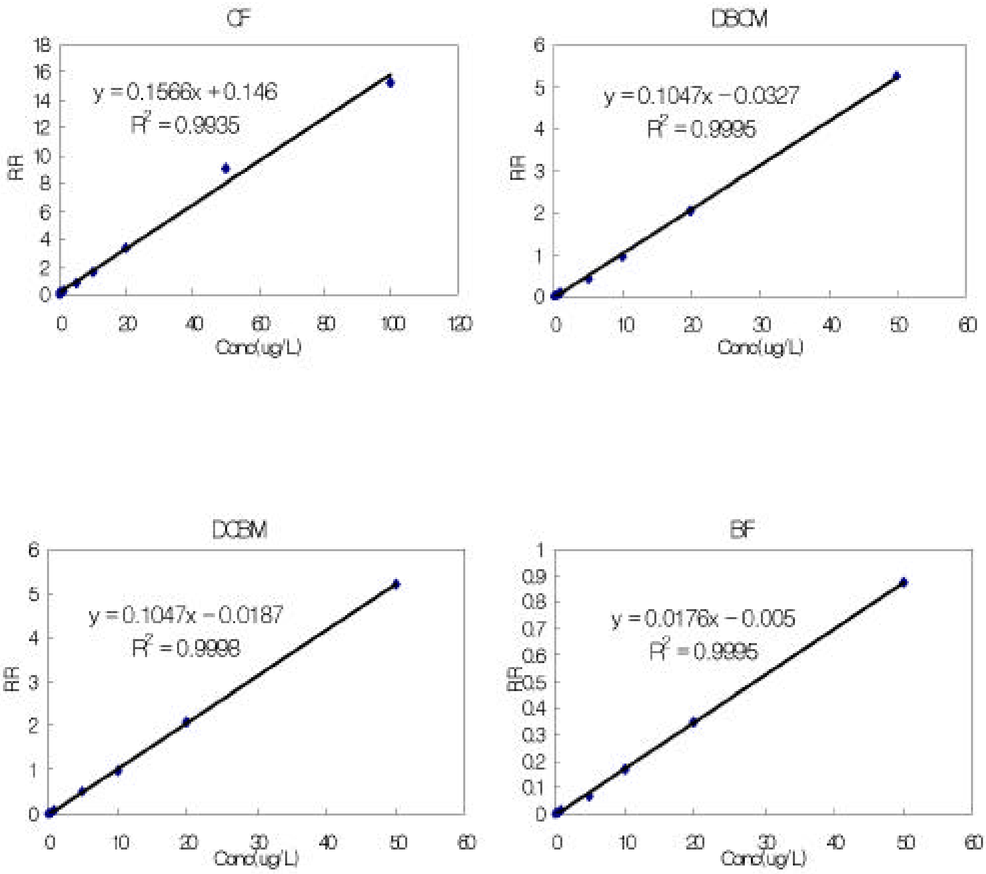


Fig. 4 Standard calibration curve of trihalomethanes

(2) Haloacetic acids

(가) 시료 채취 및 전처리

각 시기마다 duplicate으로 채취하며, 물속에 함유되어 있는 잔류염소의 고정을 위해 시료 채수전에 10㎎/㎖ NH_4Cl 1% aqueous solution 2.5㎖를 bottle에 주입하였다. 시료는 채수 후 28일 이내에 분석하였고 추출이전까지 빛을 피하여 4℃이하로 냉장 보관하였다.

(나) 측정기기 및 장치

염소소독부산물중 비 휘발성분인 HAAs의 분석에는 GC/ECD와 GC/MSD를 사용하였다. GC/MSD를 사용하여 HAAs 각각의 성분을 정성적으로 확인한 후, 실제 시료의 측정은 할로겐화물에 민감한 GC/ECD를 이용하였다. 분석기기로는 HP 5890 Series Ⅱ Gas Chromatograph/Electron capture detector(GC/ECD)와 HP Gas Chromato- graph/5972 Mass selective detector(GC/MSD)를 사용하였다. 시료의 주입에는 HP 6890 Series Auto sampler를 사용하고 Data의 측정과 분석에는 HP MS Chemstation(Product of USA, 1996)과 WILEY 138K Mass Spectral Database soft ware를 이용하였다.

(다) 실험방법

미국의 US EPA Method 552.1(Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by ion-exchange liquid-solid extraction and gas chromatography with electron capture detection)법을 응용하여 분석하

였다.

1) 시약 및 시료제조

모든 용기는 사용전에 수돗물, 질산(질산:증류수 ; 1:1), 증류수로 세척하고 오븐중에서 가열, 건조시킨 후 실온에서 방냉하여 사용하였다.

표준시약은 Supelco사 제품인 EPA 552 halogenated acetic acids mix(2000㎍/㎖ each in MTBE)를 사용하였다. 표준용액 제조시 및 추출용매로는 Fluka chemika의 HPLC용 Methyl-tert-butyl-ether(MTBE)를 이용하였고, 전처리시약 및 기타시약은 ACS reagent grade를 사용하였다.

정량방법으로는 내부표준법을 이용하였다. 내부표준물질로는 Supelco사 제품 표준시약 1,2,3-trichloropropane(200㎍/㎖ in methanol)을 구입하여 사용하였다. 표준물질 혼합용액 stock solution은 MTBE를 이용하여 1㎎/ℓ로 희석하였고, 1,2,3-trichloro propane stock solution 역시 MTBE를 이용하여 희석하였다.

표준검정곡선은 0.1 - 100㎍/ℓ 범위에서 7 points를 선택하였고, 바탕액 100㎖에 표준물질 혼합용액을 첨가하여 추출과정을 거친 후 내부표준물질을 첨가하여 분석한 후 검정곡선을 작성하였다.

2) Sample preparation

시료의 추출 및 정제시에는 Supelco 사의 solid phase extraction 장치를 사용하였고 추출한 시료는 48시간 이내에 분석하였다. Fig. 5는 전체 과정을 도식화한 그림이다.

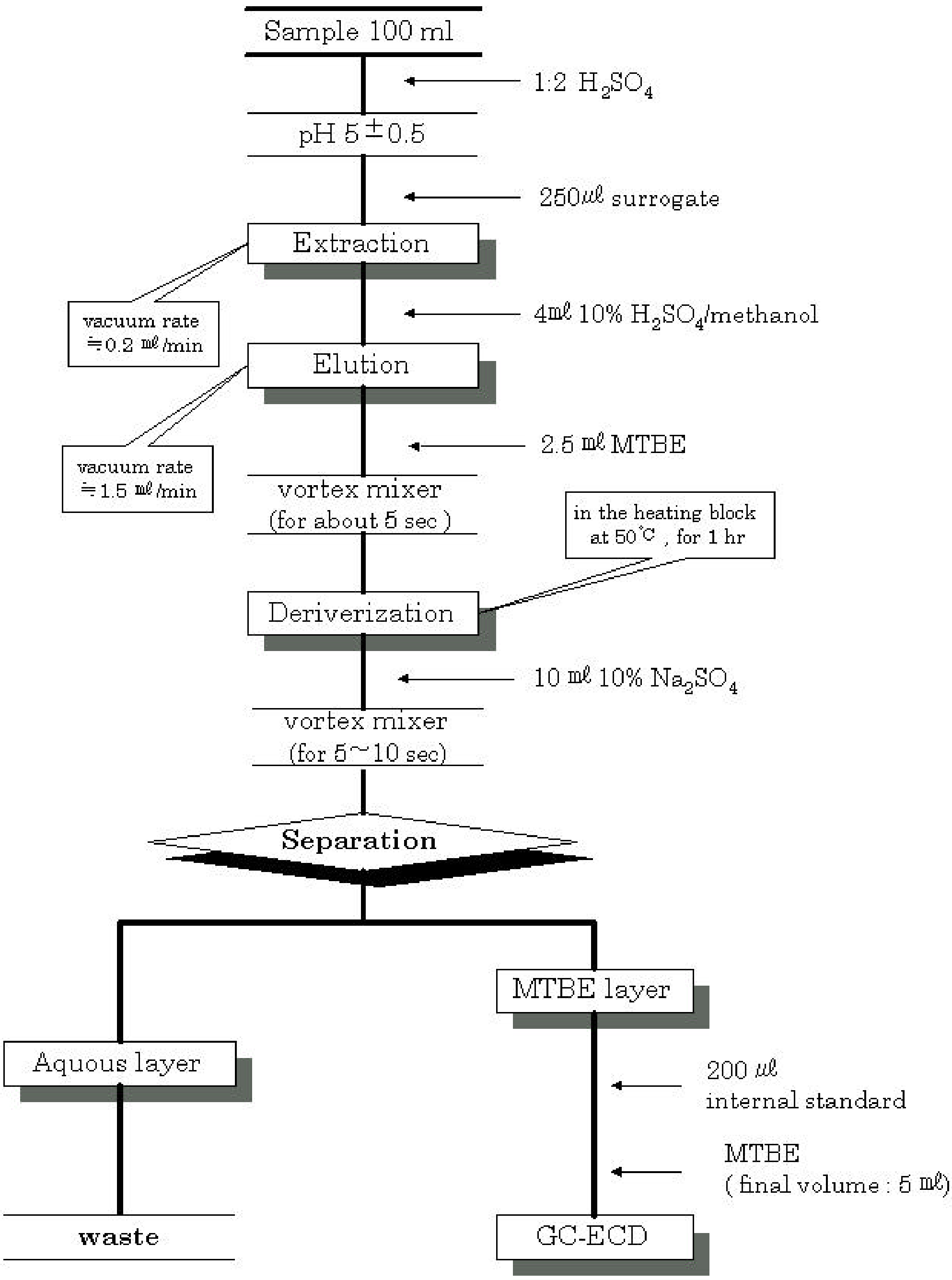


Fig. 5 Sample preparation for haloacetic acids analysis in water

3) 분석조건

가) Selected Ion Monitoring 방법에 의한 정량분석

SPE 장치를 통해 전처리한 고농도(1ppm 100ppm)의 표준용액을 GC/MSD에 주입하여 scan mode로 분석하였다. 질량 스펙트럼으로부터 얻은 각 화합물의 특성질량 토막이온으로부터 base peak, 분자이온 또는 이온세기가 큰 특성이온을 선택하여 SIM mode를 작성하였다. 표준용액을 전처리하여 주입 후 각 물질을 정성적으로 확인하였고, GC에 주입된 시료는 Table 7의 조건에 따라 분석하였다.

Table 7 Operating condition of GC/ MSD for haloacetic acids

Item	Condition
Injection port	Splitless injection port
Carrier gas	99.999% He
Column	J & W Scientific DB 1701 (14% Cyanopropylphenyl - Methylpolysiloxane. 30m × 0.32 mm내경× 0.25um필름두께)
Injection port temperature	250℃
Detector temperature	280℃
Column flow rate	10psi
Integrator	HP UNIX Chemstation
Scan mode solvent delay	2 min
Oven temperature program	Init. ; 2.0 min at 40℃
	1 step ; 5℃/min to 50℃ at 10 min
	2 step ; 5.0℃/min to 90℃ at 2 min
	3 step ; 15℃/min to 250℃ at 5 min

Table 8 SIM mode of haloacetic acids

Group	HAAs	Start time(min)	Selected Ions(m/z)
1	monochloroacetic acid	2.50	59, 64, 77
2	monobromoacetic acid dichloroacetic acid	4.00	59, 83, 106, 108, 121, 152,
3	trichloroacetic acid	6.50	59, 82, 113, 117
4	bromochloroacetic acid	8.00	59, 127, 129, 131
5	dibromoacetic acid	12.00	59, 173, 107, 109

나) 실제 시료의 분석

GC/MSD로 각 화합물을 정성적으로 확인한 후, MSD에서 haloacetic acids자체에 대한 낮은 감도와 추출용매의 영향으로 인하여 실제시료의 분석에는 많은 제한점이 존재한다. 따라서 실제 물중의 HAAs분석에는 할로겐화합물에 가장 좋은 감도를 나타내는 전자포획검출기(ECD)를 이용하였다.

실험방법에 의한 전처리를 통하여 최종적으로 얻은 시료를 GC-ECD로 분리 정량하였고 분석조건은 Table 9와 같다.

Table 9 Operating condition of GC/ECD for haloacetic acids

Item	Condition
Injection port	Splitless Injection port
Carrier gas	99.999% N_2
Column	J & W Scientific DB 1701 (14% Cyanopropylphenyl - ethylpolysiloxane. 30m × 0.32 mm 내경× 0.25um 필름두께)
Injection port temperature	200℃
Detector temperature	260℃
Column flow rate	20psi
Total flow rate	50㎖/min
Integrator	HP GC Chemstation Rev A.04.01
Injection volume	2㎕
Oven temperature program	Init. ; 2.0 min at 40℃
	1 step ; 5℃/min to 50℃ at 10 min
	2 step ; 5.0℃/min to 90℃ at 2 min
	3 step ; 15℃/min to 250℃ at 5 min

(라) 회수율 측정 및 검량선 작성

증류수에 HAAs 표준 혼합용액 10㎍/ℓ를 Spike시킨 후 추출회수율 측정 결과 85 113%의 회수율을 얻었다(Table 10).

HAAs 각 물질의 검출한계 및 검량식은 Table 11과 같으며, 검량선은 Fig. 6와 같았다.

Table 10 Recovery data of haloacetic acids

Compounds	Spike concentration	Extraction Recovery(%)
Monochloroacetic acid	10㎍/ℓ	113
Monobromoacetic acid	10㎍/ℓ	98
Dichloroacetic acid	10㎍/ℓ	112
Trichloroacetic acid	10㎍/ℓ	111
Bromochloroacetic acid	10㎍/ℓ	99
Dibromoacetic acid	10㎍/ℓ	85

Table 11 Calibration equation and detection limits of HAAs in water sample

HAAs	y = ax + b			DL (㎍/ℓ)
	a	b	r	
Monochloroacetic acid	0.0279	0.1456	0.9587	0.1
Monobromoacetic acid	0.2088	0.0807	0.9985	0.1
Dichloroacetic acid	0.2989	0.0851	0.9993	0.1
Trichloroacetic acid	0.4579	0.0382	0.9994	0.1
Bromochloroacetic acid	0.5118	0.0744	0.9985	0.1
Dibromoacetic acid	0.5364	-0.0149	0.9965	0.1

y : peak area ratio to internal standard(ASTD/AISTD)

x : concentration ratio(CSTD/CISTD)

r : correlation coefficient

DL : Detection Limit

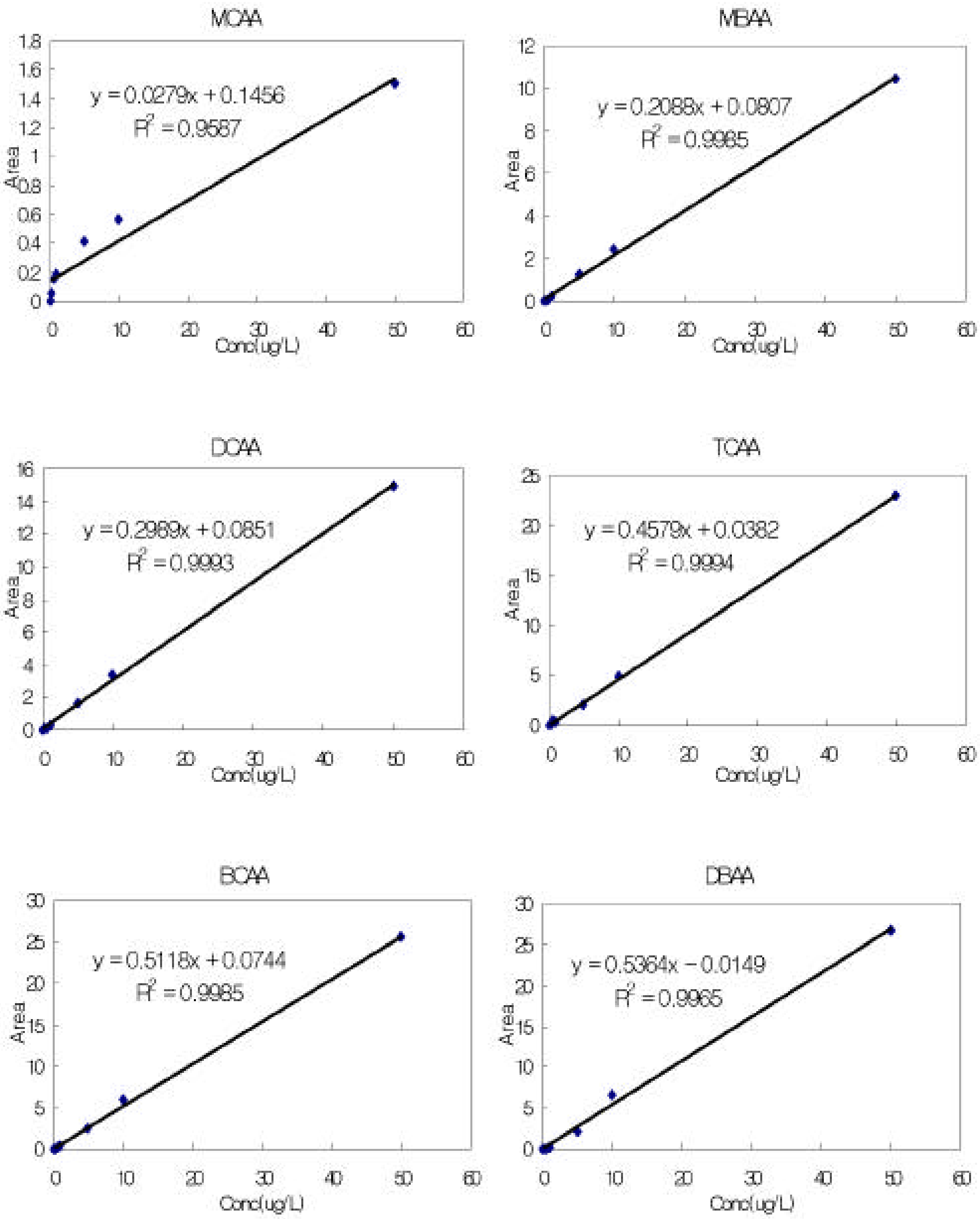


Fig. 6 Standard calibration curve of haloacetic acids

(3) Haloacetonitriles, HKs, CH, CP

(가) 시료 채취 및 전처리

각 지점마다 duplicate로 채취하였고 물속에 함유되어 있는 잔류염소의 고정을 위해 시료 채수 전에 40㎎/㎖ NH_4Cl 4% aqueous solution 125㎕를 vial에 주입한 후 빈공간 없이 채수하였다. 시료 부피 50㎖에 대하여 0.2N HCl 200㎕를 첨가하였고, 이때 pH 4.0이하에서는 분석물질들이 안정하지 못하므로 pH 4.2 이하로 떨어지지 않게 특히 주의하였다.

시료는 채수 후 14일 이내에 분석하였으며 4℃이하에서 냉장 보관하였다.

(나) 측정기기 및 장치

HANs의 정성적 확인을 위해 GC/MSD를 이용하여 각 물질의 spectra와 fragment를 확인하였다. 실제 시료의 정량분석은 MTBE를 사용하여 액상-액상 추출과정을 거친 후 할로겐 화합물에 감도가 좋은 GC/ECD를 사용하였다.

(다) 실험방법

EPA Methode 551(Determination of chlorination by-products and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection)을 이용한 액상-액상 추출법/GC/ECD를 이용하여 분석, 정량하였다.

1) 시약 및 시료제조

모든 용기는 사용전에 수돗물, 질산(질산:증류수 ; 1:1), 증류수로 세척하고 오븐중에서 가열, 건조시킨 후 실온에서 방냉하여 사용하였다.

표준시약은 Supelco사 제품인 EPA 551B halogenated volatiles mix(2000 ㎍/㎖ each in acetone)와 Fluka chemika의 chloral hydrate를 사용하였다. 표준용액 제조시 및 추출용매로는 Fluka chemika의 HPLC용 methyl-tert-butyl-ether(MTBE)를 이용하였고, 전처리시약 및 기타시약은 ACS reagent grade를 사용하였다.

정량방법으로는 외부표준법을 이용하였다. 표준물질 혼합용액 stock solution은 MTBE를 이용하여 1㎎/ℓ와 10㎎/ℓ로 희석하였다.

표준검정곡선은 0.1 - 100㎍/ℓ 범위에서 8 points를 선택하였고, 바탕액 40㎖에 표준물질 혼합용액을 첨가하여 추출과정을 거친 후 분석하여 검정곡선을 작성하였다.

2) sample preparation

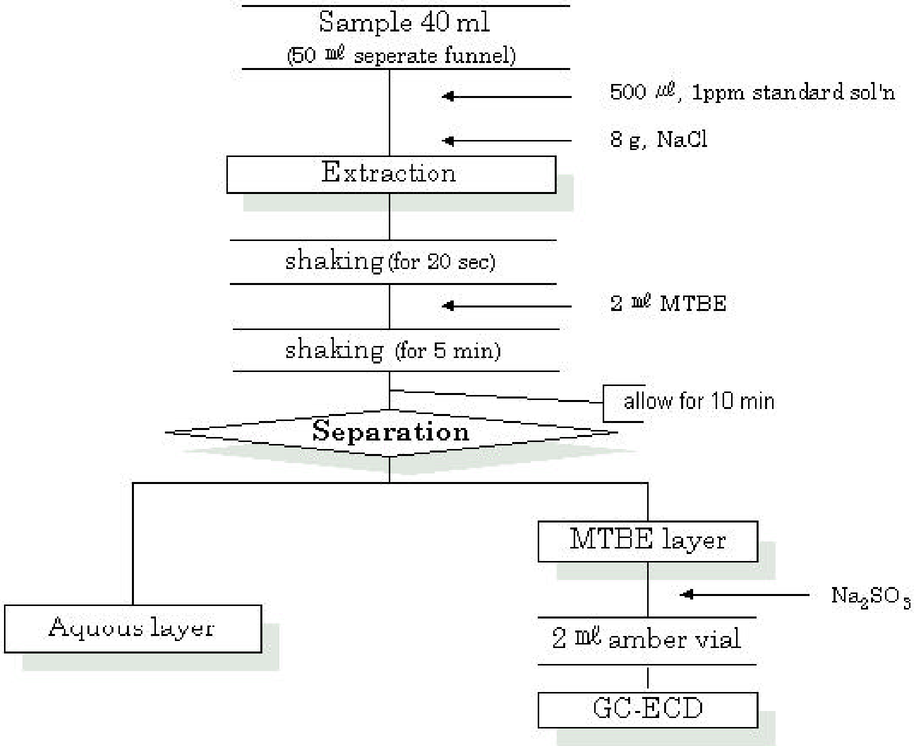


Fig. 7 Sample preparation for haloacetonitriles and miscellaneous analysis in water

3) **분석조건**

가) Selected Ion Monitoring **방법에 의한 정량분석**

액상-액상 추출과정을 거친 표준용액을 GC/MSD**에 주입하여** scan mode**로 분석하였다**. **질량스펙트럼으로부터 얻은 각 화합물의 특성질량토막이온으로부터** base peak, **분자이온 또는 이온세기가 큰 특성이온을 선택하여** SIM mode**를 작성 하였다**(Table 13). GC**에 주입된 시료는** Table 12**의 조건에 따라 분석되었다**.

Table 12 Operating condition of GC/MSD for haloacetonitriles and miscellaneous

Item	Condition
Carrier gas	99.999% He
Injetionport temperature	200℃
Column	ultra 2 (50m × 0.2mm I.D × 0.33㎛)
Detector temperature	290℃
Column flow rate	20psi
Integrator	HP UNIX Chemstation
Split ratio	1/40
	Initial step ; 1.0 min at 35℃
Oven temperature	1 step ; 4.0℃/min to 70℃ at 2min
program	2 step ; 5.0℃/min to 120℃ at 5min
	3 step ; 20℃/min to 250℃ at 7min

Table 13 SIM mode of haloacetonitriles and miscellaneous

Compounds	Start time(min)	Selected Ions (m/z)
TCAN	7.7	108, 110, 47, 73
DCAN 1,1-DCP	9.0	74, 43, 76, 35, 38, 63, 48, 37
Chloropicrin BCAN	11.5	117, 74, 119, 82, 47, 39, 47
1,1,1-TCP	14.8	43, 47, 35, 125
DBAN	17.0	120, 79

나) 실제 시료의 분석

물중에 미량으로 존재하는 염소소독부산물인 HANs**은 할로겐화합물로 시료분석시 선택적인 검출기를 필요로 한다. 따라서 전처리를 통하여 최종적으로 얻은 시료는** GC-ECD**로 분리 정량하였고 분석조건은** Table14**와 같았다.**

Table 14 Operating condition of GC/ECD for haloacetonitriles and miscellaneous

Item	Condition
Column	ultra 2 (50m × 0.2mm I.D × 0.33㎛)
Carrier gas	N_2
Column flow rate	1 ㎖/min
Split ratio	1:50
Injection port temperature	200℃
Detector temperature	290℃
Oven temperature program	initial step : 1 min at 40℃ 1 step : 6℃/min to 80℃ for 1min 2 step : 5℃/min to 150℃ for 2min 3 step : 10℃/min to 200℃ for 1min

(라) 회수율 측정 및 검량선 작성

증류수에 표준 혼합용액 20㎍/ℓ를 Spike시킨 후 추출회수율 측정결과 76 110%의 회수율을 얻었다(Table 15).

각 물질의 검출한계 및 검량식은 Table 17 및 17과 같으며, 검량선은 Fig. 8, 9과 같았다.

Table 15 Recovery data of haloacetonitriles and miscellaneous

Compounds	Spike concentration	Extraction Recovery(%)
Trichloroacetonitrile	20㎍/ℓ	110
Dichloroacetonitrile	20㎍/ℓ	102
Bromochloroacetonitrile	20㎍/ℓ	85
Dibromoacetonitrile	20㎍/ℓ	76
1,1-dichloropropanone	20㎍/ℓ	85
1,1,1-trichloropropanone	20㎍/ℓ	92
Chloropicrin	20㎍/ℓ	85
Chloral hydrate	20㎍/ℓ	87

Table 16 Calibration equation and detection limits of haloacetonitriles in water sample

HANs	y = ax + b			DL (㎍/ℓ)
	a	b	r	
Trichloroacetonitrile	17619	6606.2	0.9713	0.1
Dichloroacetonitrile	34099	-4424.8	0.9965	0.1
Bromochlroacetonitrile	2696.5	-935.57	0.9959	0.5
Dibromoacetonitrile	9012.6	2616.2	0.9933	0.5

y : peak area
x : concentration
r : correlation coefficient
DL : Detection Limit

Table 17 Calibration equation and detection limits of miscellaneous in water sample

	y = ax + b			DL
	a	b	r	(μg/ℓ)
Chloral hydrate	14277	9746.9	0.9781	0.5
1,1-Dichloropropanone	19320	1619.4	0.9901	0.5
Chloropicrin	9815.9	151.53	0.993	0.5
1,1,1-Trichloropropanone	23378	-8391.1	0.9952	0.5

y : peak area
x : concentration
r : correlation coefficient
DL : Detection Limit

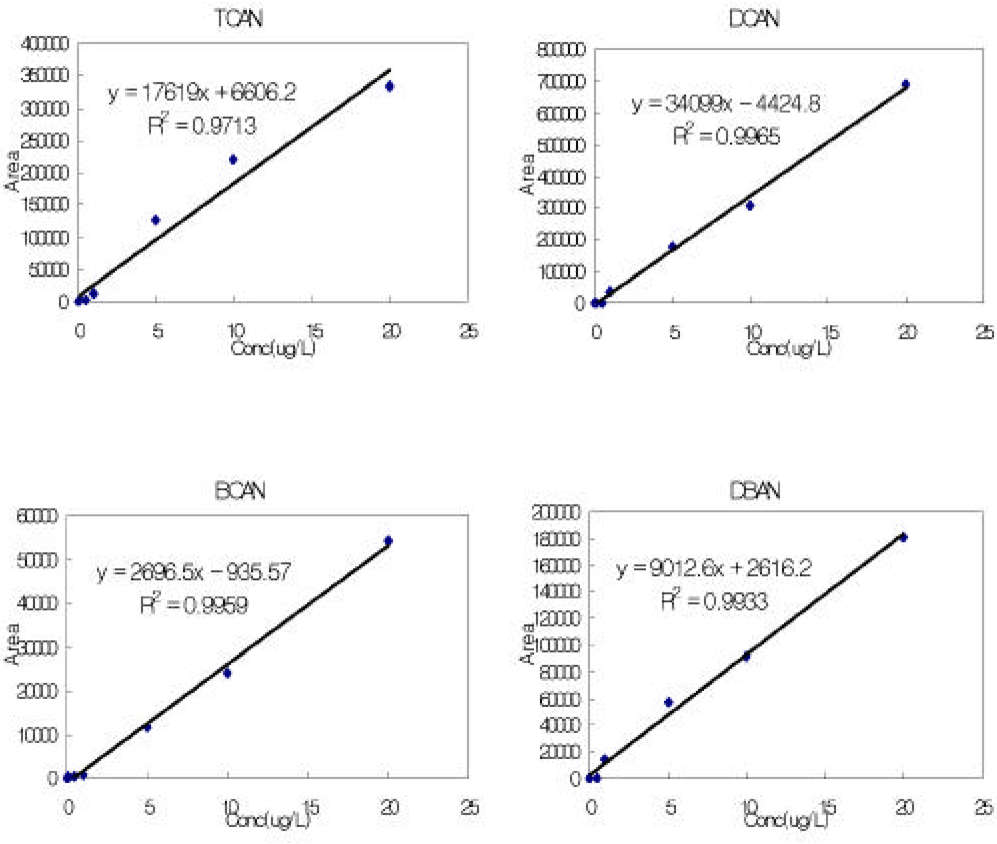


Fig. 8 Standard calibration curve of haloacetonitriles

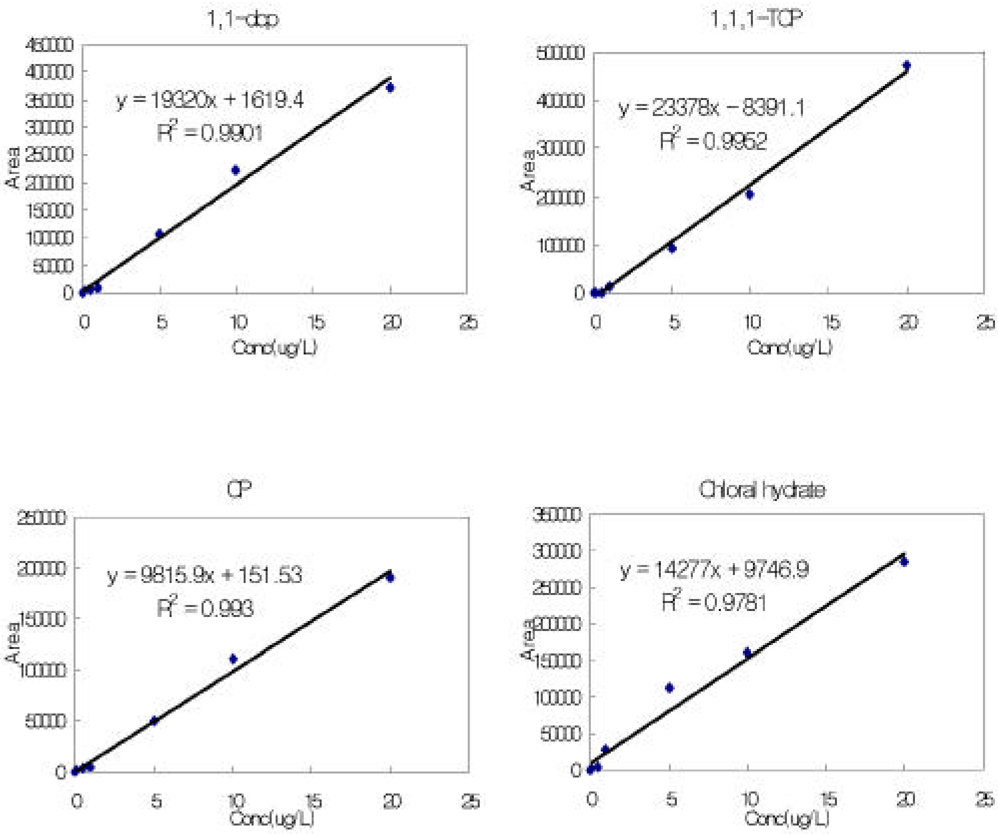


Fig. 9 Standard calibration curve of miscellaneous

사. 기타 측정항목

(1) 용존유기탄소(dissolved organic carbon; DOC)

DOC의 측정은 시료를 입경이 0.2㎛인 여지로 여과한 후, Sievers사의 800 potable total organic carbon analyzer를 이용하여 측정하였다. 입자상 유기물은 여과를 통하여 제거할 수 있다. 그러나 제거 과정에서 여지가 자체적으로 함유하고 있는 유기물이 유출되어 시료를 오염시킬 수 있다(USEPA, 1997). 그러므로 여지가 함유하고 있는 유기물을 제거하기 위하여 증류수로 여지를 충분히 세척한 후 사용하였다. 또한, 시료 중에 DOC에 비하여 IC (inorganic carbon)의 농도가 높은 경우 분석결과의 정확도가 감소되므로 DOC/IC가 0.1미만인 경우에는 IC 제거과정을 거치도록 하고 있다. 즉, 6M H_3PO_4를 수방울을 시료에 주입한 후 N_2 gas를 사용하여 약 5 10분간 탈기(purging)하여 IC를 제거한 후에 시료를 분석하였다.

(2) UVA(ultraviolet absorbance)

UV_{254}는 수중에 포함되어 있는 소독부산물의 전구물질을 측정하기 위한 surrogate로서 미리 증류수에 세척된 0.2㎛ 여과지에 시료를 여과시킨 후 Shimadzu UV-1601 UV-Visible spectrophotometer를 이용하여 ultraviolet absorbance 254㎚ 파장에서 시료를 측정하였다.

(3) SUVA(specific ultraviolet absorbance)

SUVA는 USEPA의 National primary drinking water regulation에 제시된 방법을 이용하였다(USEPA, 1997). 즉, 아래의 식과 같이 시료의 자외선 흡광광도값(파장-254nm)을 TOC(Total organic carbon)값으로 나눈후 100을 곱하여 계산하였다.

$$SUVA(L/mg \cdot m) = 100(cm/m) \times \{ UV254nm(cm^{-1}) / DOC(mg/\ell) \}$$

SUVA는 수중 유기물 중 humic substances의 특성을 나타내거나 소독부산물의 생성반응을 평가하기 위한 지표로 이용된다(Stuart, 1995). Humic substances는 대부분 화학적 응집에 의해 쉽게 제거되기 때문에, 낮은 UVA : TOC 비율은 nonhumic fraction이 많이 포함되어 있으며 응집에 의한 TOC 감소율이 적을 것이라고 예상할 수 있다(Najm, 1994). 예를들어 입경이 0.45㎛인 여지를 통과시킨 원수의 SUVA가 2 L/mg·m 이하인 경우에는 enhanced coagulation나 enhanced softening이 불필요한 원수임을 나타낸다(USEPA, 1997).

Ⅲ. 연구결과 및 고찰

1. 화학적 분리(chemical fractionation)에 의한 유기물 분포

가. 휴믹물질과 하수

최종처리된 음용수에서 생성되는 소독부산물은 온도, 염소투여량, pH, bromide, 전구물질 등과 같은 수질인자 뿐 아니라 유기물의 특성에 따라서 매우 다양하게 나타날 수 있다(Singer, 1999).

수중의 휴믹물질은 일반적으로 하천수의 총 유기물질(TOC) 중 40 50%를 차지하며 식물의 사체 또는 동물의 배설물 등을 미생물이 분해하여 형성된다고 알려져 있다. 이들은 유기토양, 하천수, 해양 외에 분뇨처리수 등에도 존재하며 상수원에 오염된 휴믹물질은 염소 소독시 발생하는 소독부산물의 주요한 전구물질로 알려져 있다(Ranald, 1982). 한편, 자연수에는 휴믹물질 이외에도 다른 형태의 유기물이 포함되어 있으며 이러한 유기물의 형태에 따라 소독부산물의 생성이 달라질 수도 있다. 우리나라의 경우 대부분의 상수원이 하천수이며 하수성분이 유입될 가능성이 크다고 할 수 있다. 또한 오염원의 약 90%가 생활하수임을 고려해 볼 때 이에 대한 영향은 매우 클 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 소독부산물의 전구물질인 유기물의 주요 오염원을 휴믹물질과 하수로 가정하고 이들이 소독부산물 생성에 미치는 영향을 조사하였다.

하수와 휴믹물질의 조제수는 DOC를 기준으로 동일하게 약 4.5ppm으로

조제하여 응집·침전처리 전·후의 DOC 제거율을 조사하였다(Table 18). 하수의 경우는 응집·침전처리 후에 DOC 농도로서 8.5%의 제거율을 보였다. 반면 휴믹물질은 원수 4.42㎎/ℓ에서 처리후에 1.07㎎/ℓ로 75.8%의 제거율을 보여 하수는 휴믹물질에 비해 응집의 처리효율이 떨어짐을 알 수 있었다. 또한, SUVA 값은 유기물의 aromtic carbon 함량의 지표로 이용할 수 있는데 처리 전·후에서 모두 하수에 비해 휴믹물질이 매우 높게 나타났다. 이는 동일한 농도의 유기물일지라도 휴믹물질이 하수보다 DOC 성분 내에 높은 비율의 aromatic carbon을 차지하고 있음을 알 수 있다.

Table 18 DOC and UV254 of untreated and corresponding treated water

water source	untreated water			after coagulation & sedimentaion (removal, %)		
	DOC (㎎/ℓ)	UV254 (cm^{-1})	SUVA (L/㎎·m)	DOC (㎎/ℓ)	UV254 (cm^{-1})	SUVA (L/㎎·m)
sewage	4.60±0.12	0.129	2.80	4.21±0.00 (8.5)	0.115 (14.7)	2.74
humic substance	4.42±0.09	0.600	13.59	1.07±0.05 (75.8)	0.100 (83.3)	9.57

휴믹물질과 하수의 유기물 분포 특성과 응집·침전처리후의 변화를 Table 19에서 살펴보았다. 하수의 경우는 소수성과 친수성 유기물이 각각 56%와 44%로 거의 유사한 비율을 차지하였으나, 휴믹물질은 소수성 유기물 86%, 친수성 유기물 14%로 소수성이 친수성에 비해 매우 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다.

하수의 응집 · 침전 처리 후의 DOC 변화를 보면, 소수성 유기물은 12.7%가 감소했고 친수성 유기물은 겨우 3%의 감소에 그쳐 거의 제거되고 있지 않음을 알 수 있었다. 휴믹물질은 처리 후에 소수성 유기물의 85.8%가 제거되어 좋은 처리효율을 보였으며, 친수성 유기물은 16.1% 제거되었다. 전체적으로 응집 · 침전에 의하여 소수성 유기물이 친수성에 비해 높은 처리효율을 보이고 있으며, 주목할 만한 사실은 동일한 소수성 유기물일지라도 오염원에 따라서 응집 · 침전 처리율에 차이가 있음이 조사되었다. 즉, 동일한 소수성 유기물이라 하더라도 하수의 소수성 유기물이 휴믹물질의 소수성 유기물에 비하여 응집 · 침전처리에 의하여 제거가 잘 되지 않고 원수 중에 잔존할 가능성이 더 높음을 알 수 있었다.

Table 19 hydrophobic/hydrophilic fraction distribution of the untreated and corresponding treated water

water source	treatment	hydrophobic substance			hydrophilic substance		
		DOC (㎎/ℓ)	UV254 (cm^{-1})	SUVA (L/㎎·m)	DOC (㎎/ℓ)	UV254 (cm^{-1})	SUVA (L/㎎·m)
sewage	untreated water	2.59±0.10	0.054	2.08	2.01±0.10	0.075	3.74
	after coagulation & sedimentaion	2.26±0.03	0.044	1.94	1.95±0.03	0.072	3.66
	removal (%)	12.7	18.5		3.0	4.0	
humic substance	untreated water	3.80±0.01	0.522	13.74	0.62±0.01	0.078	12.65
	after coagulation & sedimentaion	0.54±0.03	0.046	8.52	0.52±0.03	0.056	10.67
	removal (%)	85.8	91.2		16.1	28.2	

나. 낙동강 원수

정수처리공정별 유기물 변화를 조사하기 위하여, 현재 대다수의 정수장에서 실시하고 있는 기존처리공정을 중심으로 한 염소처리공정과 고도정수처리를 중심으로 한 염소 및 오존처리공정을 대상으로 각 유기물을 소수성과 친수성으로 분류하여 공정별 유기물 분포를 파악하고자 하였다. 먼저 정수처리공정별 유기물 농도 변화를 Table 20에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 낙동강 하류인 매리취수장 원수의 DOC는 2.47㎎/ℓ, UV254는 0.108cm^{-1}로 나타났다. 염소처리공정의 경우는 전염소, 응집·침전, 후염소로 진행될수록 DOC가 감소하여 후염소후에는 1.17㎎/ℓ의 농도를 나타내었다. 반면, 오존처리공정은 응집·침전까지는 감소하여 최종처리수에서는 1.26㎎/ℓ로 염소처리공정보다 DOC 농도가 약간 높은 수준이었다. 또한 DOC는 응집·침전을 통해 50% 이상이 제거되었으나 그 이후의 처리공정을 통해서는 제거율에 거의 기여하지 못하는 것으로 나타났다. 서울시의 경우도 주요 제거대상물질인 탁도는 약 96% 이상의 제거율을 보이지만 유기물질은 전공정을 통하여 평균 30%의 제거율을 보이고 있다고 한다(서울시 수도기술연구소, 1999).

UV254는 염소처리공정과 오존처리공정 모두에서 감소되는 경향을 보였으며 최종처리수에는 각각 0.058cm^{-1}과 0.055cm^{-1}로 측정되었다. 오존처리공정에서 후오존 이후에 DOC가 약간 증가되었으나, 여전히 UV254는 감소되는 경향을 보이는데 이는 후오존에 의해 탄소의 이중결합(π결합) 고리가 파괴되었기 때문으로 사료된다. UV254는 응집·침전과정을 통해 41.7%가 제거되며 DOC와는 달리 후염소후에 46.3%, 후오존과 후염소후에 49.1%로 이후의 처리과정을 통해서도 꾸준히 제거되는 것을 볼 수 있다.

Table 20 Variation of DOC and UV254 after water treatment plant

process	parameter	raw water	pre-chlorination	coagulation& sedimentation	post-ozonation	post-chlorination
chlorination treatment plant	DOC (㎎/ℓ)	2.47	1.85	1.18		1.17
	removal (%)		25.1	52.2		52.6
	UV254 (cm-1)	0.108	0.090	0.063		0.058
	removal (%)		16.7	41.7		46.3
	SUVA (L/㎎·m)	4.37	4.86	5.3		4.96
ozonation treatment plant	DOC (㎎/ℓ)	2.47	1.85	1.18	1.24	1.26
	removal (%)		25.1	52.2	49.8	49.0
	UV254 (cm-1)	0.108	0.090	0.063	0.056	0.055
	removal (%)		16.7	41.7	48.1	49.1
	SUVA (L/㎎·m)	4.37	4.86	5.3	4.52	4.37

chlorination treatment : pre-Cl_2 + coagulation & sedimentation + post-Cl_2
chlorination/ozonation treatment : pre-Cl_2 + coagulation & sedimentation + post-O_3 + post-Cl_2

상수원수에 존재하는 유기물은 그 오염원에 따라 크게 인위적인 오염에 의한 성분과 자연발생에 의한 성분으로 나누어질 수 있다. 특히 우리나라의 경우, 유기물 오염은 자연발생적 오염 이외에 인위적인 오염 즉, 하수에 의한 오염이 86.8%로상당히 높은 비율을 차지하고 있는 실정이다. 문헌에 의하면 소독부산물 전구물질은 주로 자연발생적인 소수성 유기물로 알려져 있다(Pome, 1999). 그러나 처리공정에 따른 제거율의 차이로 오히려 다른 성

분, 즉 친수성 유기물이 최종적으로는 소독부산물의 생성에 더 많은 기여를 할 수 있다는 가능성들이 제시되고 있다(Croue, 1993).

Table 21에서는 각 처리 공정별로 유기물을 소수성 유기물과 친수성 유기물로 나누어 유기물의 분포특성을 알아보고 처리공정에 따른 제거율을 조사한 결과 다음과 같았다. 염소처리공정의 경우, 소수성 유기물은 DOC가 처리공정을 거치면서 원수 0.91㎎/ℓ에서 후염소 이후에 0.15㎎/ℓ로 감소되었으며 친수성 유기물은 원수 1.56㎎/ℓ에서 응집·침전 0.94㎎/ℓ로 감소되었으나 후염소 이후에 1.02㎎/ℓ로 다시 증가되었다. DOC 제거율을 보면 소수성 유기물은 응집·침전과 후염소를 통하여 73.2%, 83.5%의 제거율을 나타낸 반면, 친수성 유기물은 응집·침전과 후염소에서 각각 40%와 34.6%의 제거율을 보여 소수성 유기물에 비해 저조한 제거율을 보였다.

한편, Eric M. Vrijenhoek(1998)의 연구에 의하면 수처리 과정 중 응집과 침전단계에서 대부분의 탁도와 색도가 감소되어 DOM(dissolved organic matter)제거를 위한 최적 응집(enhanced coagulation)이 초점이 되고 있다고 한다. 이와 같이 본 연구에서도 유기물 모두가 제거효율에 차이는 있지만 대부분이 응집·침전과정을 통해 제거되고 있는 것을 볼 수 있다.

UV254는 소수성 유기물과 친수성 유기물에서 모두 감소하는 것으로 나타났다. 제거율은 DOC와 마찬가지로 후염소 이후에 소수성 유기물은 70.4%, 친수성 유기물은 38.3%로 소수성 유기물의 제거율이 높은 것으로 나타났다.

오존처리공정의 경우, 소수성 유기물은 DOC가 처리공정을 거치면서 원수 0.91㎎/ℓ에서 후염소 0.13㎎/ℓ으로 감소되었으며 친수성 유기물은 원수 1.56㎎/ℓ에서 응집·침전 0.94㎎/ℓ, 후오존, 후염소 1.13㎎/ℓ으로 후오존

이후에 다시 증가하는 것으로 나타났다. DOC 제거율은 후오존 이후에 소수성 유기물 87.9㎎/ℓ, 친수성 유기물 27.6㎎/ℓ로 소수성 유기물의 제거율이 높았다.

UV254는 소수성 유기물과 친수성 유기물 모두가 처리과정을 통해 감소하였으며 제거율은 후오존 이후에 소수성 유기물 92.6%, 친수성 유기물 33.3%로 DOC와 유사한 경향을 보였다.

원수의 유기물 특성을 보면 소수성 유기물에 비해 친수성 유기물이 높은 농도를 나타내고 있으며 제거 효율 또한 소수성 유기물이 높아 전 공정에서 친수성 유기물의 농도가 높게 나타나고 있다. 한편, 친수성 유기물은 염소처리공정과 오존처리공정에서 각각 후염소와 후오존 이후에 DOC 농도가 증가하는 경향을 보인다. 이는 문헌에 의하면 소수성 유기물은 고분자 물질이 많으며 상대적으로 친수성 유기물은 저분자 물질이 많은 부분을 차지하고 있다고 한다(AWWARF, 1993). 따라서 오존과 염소처리 이후에 고분자 화합물이 저분자 화합물로 전환하는 성질 때문인 것으로 판단된다(Owen et al., 1993).

Table 21 Hydrophobic/hydrophilic fractions distribution of the each water treatment plant

step	hydrophobic substance				hydrophilic substance			
	DOC (㎎/ℓ)	DOC removal (%)	UV254 (cm-1)	UV254 removal (%)	DOC (㎎/ℓ)	DOC removal (%)	UV254 (cm-1)	UV254 removal (%)
raw water	0.91		0.027		1.56		0.081	
pre-chlorination	0.73	19.8	0.023	14.8	1.12	28.2	0.067	17.3
coagulation& sedimentation	0.24	73.2	0.009	66.9	0.94	40.0	0.054	33.3
post-chlorination	0.15	83.5	0.008	70.4	1.02	34.6	0.050	38.3
raw water	0.91		0.027		1.56		0.081	
pre-chlorination	0.73	19.8	0.023	14.8	1.12	28.2	0.067	17.3
coagulation& sedimentation	0.24	73.2	0.009	66.9	0.94	40.0	0.054	33.3
postozonation	0.11	87.9	0.002	92.6	1.13	27.6	0.054	33.3
post-chlorination	0.13	87.9	0.002	92.6	1.13	27.6	0.052	35.8

Fig. 10 11에서는 각 공정별로 유기물의 제거정도와 구성비의 변화를 살펴보았다. 원수의 경우는 친수성 유기물(63%)가 소수성 유기물(37%)에 비해 높게 나타났다. 본 연구의 원수와 동일한 낙동강 수계를 사용하는 선암정수장 원수를 대상으로 유기물을 분류한 결과, 소수성 유기물 1.17㎎/ℓ(35%), 친수성 유기물 2.19㎎/ℓ(65%)로 친수성 유기물이 우세하게 나타나 본 실험과 유사한 결과를 보였다(수자원공사, 1996). 또한 호소수와 강을 대상으로

한 J. P. Croue (1993)의 연구에 의하면 소수성과 친수성의 fraction이 유사한 비율로 나누어 진 것을 볼 수 있으며, 호소수가 강에 비해 소수성 유기물이 약간 우세한 경향을 보여 원수의 특성에 따라 유기물의 비율에 차이가 있음을 시사해 주고 있다.

처리 공정이 진행될수록 소수성 유기물의 비율은 급격히 줄어들고 상대적으로 친수성 유기물이 더욱 많은 부분을 차지하는 경향이 나타났다. 그래서, 염소처리공정의 최종처리수인 후염소 이후 DOC fraction은 소수성 유기물 13%, 친수성 유기물 87 %이며, 오존처리공정의 최종처리수는 소수성 유기물 10%, 친수성 유기물 90%로 공정을 거치면서 유기물의 분포가 달라지는 것을 알 수 있었다. 이는 제거율에 따른 차이로서 소수성 유기물은 주로 molecular weight 1K이상의 고분자 물질이 대부분 차지하여 응집·침전과정을 통해 많이 제거될 수 있으나, 친수성 유기물은 1K이하의 저분자 물질로써 처리 후에도 제거되지 않고 수중에 남아 있게 된다. 따라서, 최종처리수에서 친수성 유기물이 소독부산물의 전구물질로써 작용할 수 있다는 것을 의미한다.

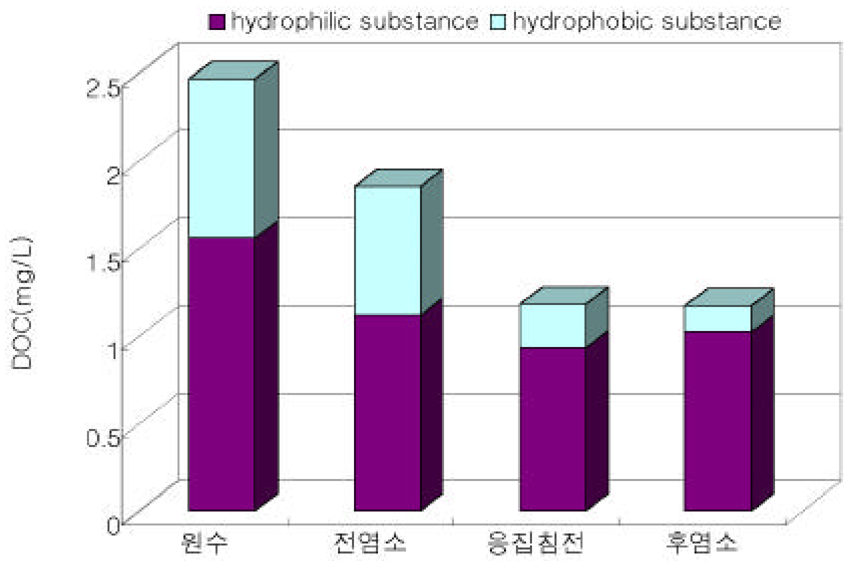


Fig. 10 Fractionation after each stage of the chlorination treatment

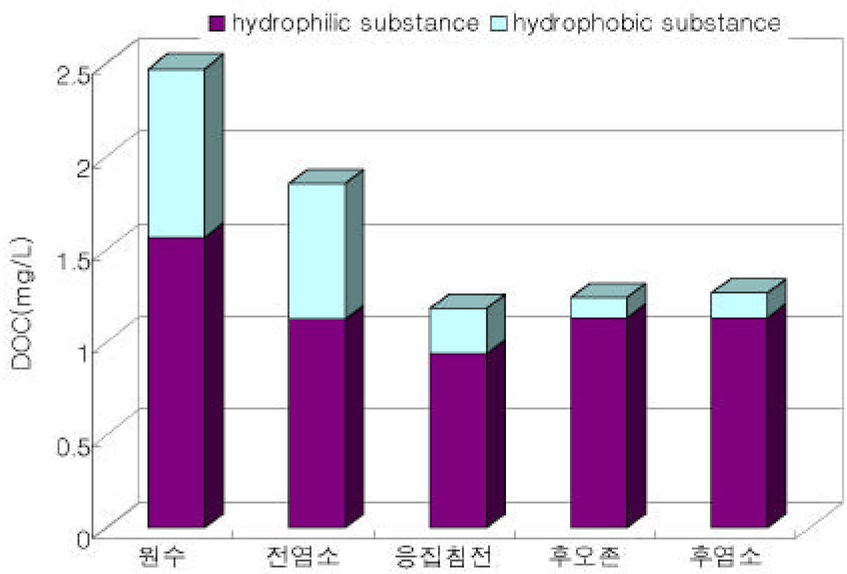


Fig. 11 Fractionation after each stage of the ozonation treatment

2. 유기물의 화학적 분리(chemical fraction)에 따른 소독부산물 생성능

가. 휴믹물질과 하수

하수와 휴믹물질의 응집·침전처리 전·후의 THMFP와 THMFP Reaction Yield(이하 RY)를 분석한 결과는 Table 22과 같다. THMFP는 처리 전·후의 모든 경우에 휴믹물질이 하수에 비해서 높은 경향을 보이고 있었다. 또한, THMFP RY도 원수의 경우, 하수 9.05 ㎍/㎎, 휴믹물질 172.65 ㎍/㎎로 휴믹물질이 훨씬 높았으며, DOC 농도가 동일할 때 휴믹물질의 소독부산물 발생량이 하수의 19배 정도 많은 것으로 나타났다. 이는 수중에 동일한 농도의 DOC가 존재하더라도 구성성분과 오염원에 따라서 생성되는 소독부산물의 양이 다름을 알 수 있다. 한편, 응집·침전에 의한 THMFP의 제거율은 하수 33%, 휴믹물질 92%로서 하수는 기존의 응집·침전처리를 통해서 소독부산물을 효율적으로 저감시키지 못함을 보여준다.

Table 22 THMFP of the preparation water

water source	untreated water		after coagulation & sedimentation	
	THMFP (㎍/ℓ)	THMFP RY (㎍/㎎)	THMFP (㎍/ℓ)	THMFP RY (㎍/㎎)
sewage	41.68	9.05	27.96	6.64
humic substance	763.13	172.65	66.24	62.20

하수와 휴믹물질을 소수성과 친수성으로 나누어 그에 따른 THMFP를 측정하였다(Table 23). 소수성과 친수성 유기물의 THMFP RY를 비교해 보면 모든 경우에서 소수성 유기물이 더욱 높게 나타나고 있다. 또한 같은 fraction에서 하수와 휴믹물질을 비교하면 원수의 소수성 유기물 경우 THMFP RY가 하수 9.88 ㎍/㎎, 휴믹물질 175.37 ㎍/㎎로 휴믹물질에서 높은 값을 보였다. 위의 상황을 종합해 볼 때, 동일한 농도의 DOC에서는 휴믹물질의 소수성 유기물 〉 휴믹물질의 친수성 유기물 〉 하수의 소수성 유기물 〉 하수의 친수성 유기물 순으로 높은 THMFP RY를 나타냈다. 처리후의 제거율도 친수성보다 소수성 유기물이, 하수보다 휴믹물질이 높은 것으로 나타났다. 그러므로 하수의 친수성 유기물이 처리효율이 가장 낮음을 알 수 있으며, 이는 처리 후에도 소독부산물의 전구물질로 가장 많은 기여를 할 수 있다는 것을 시사한다.

Table 23 THMFP of the hydrophobic and hydrophilic fraction of preparation water

water source	fraction	untreated water		after coagulation & sedimentation	
		THMFP (㎍/ ℓ)	THMFP RY (㎍/㎎)	THMFP (㎍/ ℓ)	THMFP RY (㎍/㎎)
sewage	hydrophobic	25.61	9.88	15.78	6.98
	hydrophilic	16.07	7.99	12.17	6.24
humic substance	hydrophobic	666.67	175.37	59.23	108.85
	hydrophilic	96.46	156.59	34.30	65.85

나. 낙동강 원수

각 공정의 소독부산물 생성능 차이와 소독부산물의 전구물질인 유기물의 특성에 따른 소독부산물의 생성능을 알아보기 위하여 염소처리공정과 오존처리공정의 각 처리단계별로 유기물질을 특성에 따라 분류하여 그에 따른 소독부산물 생성능을 분석하고 공정별 제거율을 조사하였다.

Table 24과 25은 염소처리공정과 오존처리공정의 소독부산물 생성능과 공정별 제거율을 나타낸 것이다. 원수의 소독부산물 생성능은 THMFP 59.6㎍/ℓ, HAAFP 89.3㎍/ℓ, HANFP 27.7㎍/ℓ로 총 DBPFP는 196.6㎍/ℓ 였다. 또한 전 공정에서 분석된 소독부산물 중 HAAs가 가장 높은 비율로 생성되고 있었다.

처리공정에 따른 소독부산물 제거율을 보면, 전염소와 응집・침전 과정에서는 소독부산물 생성능이 현저한 감소를 보이는데 특히 응집・침전에서 50% 정도의 제거율을 보여주고 있다. 이는 응집・침전 과정동안 소독부산물의 전구물질인 유기물이 약 47% 정도 제거된 것과 관련성을 보인다. 그리고 후염소와 후오존에서 생성능이 다시 증가하는 경향을 보이는데 그 중에서도 HAAFP가 증가함을 보여주고 있다. 또한 염소처리공정과 오존처리공정의 최종적인 부산물을 비교했을 때에는 오존처리를 실시한 오존처리공정의 소독부산물 생성능이 다소 높게 나타났다.

Table 24 DBPFP of the water treatment

(unit : μg/ ℓ)

step	THMFP	HAAFP	HANFP	HKFP	CpFP	CHFP	DBPFP
chlorination treatment plant							
raw water	59.6	89.3	27.7	6.4	3.7	10.0	196.6
pre-chlorination	45.6	74.5	34.3	5.3	3.0	13.3	176.0
coagulation& sedimentation	27.5	39.8	17.7	4.3	1.6	5.3	96.1
post-chlorination	25.2	57.3	22.0	4.0	1.2	4.9	114.4
chlorination/ ozonation treatment plant							
raw water	59.6	89.3	27.7	6.4	3.7	10.0	196.6
pre-chlorination	45.6	74.5	34.3	5.3	3.0	13.3	176.0
coagulation& sedimentation	27.5	39.8	17.7	4.3	1.6	5.3	96.1
postozonation	28.0	71.6	18.0	4.1	1.7	4.8	128.2
post-chlorination	29.4	55.6	31.7	5.3	2.3	5.7	130.0

chlorination treatment : pre-Cl_2 + coagulation & sedimentation + post-Cl_2
chlorination/ ozonation treatment : pre-Cl_2 + coagulation & sedimentation + post-O_3 + post-Cl_2

Table 25 Removal efficiency of DBPFP after water treatment

step	removal(%)						
	THMFP	HAAFP	HANFP	HKFP	CpFP	CHFP	DBPFP
chlorination treatment plant							
pre-chlorination	23.4	16.6	23.9	17.6	17.9	33.0	10.5
coagulation & sedimentation	53.9	55.4	36.1	33.3	57.5	46.9	51.1
post-chlorination	57.8	35.8	20.6	38.1	68.3	51.0	41.8
ozonation treatment plant							
pre-chlorination	23.4	16.6	23.9	17.6	17.9	33.0	10.5
coagulation & sedimentation	53.9	55.4	36.1	33.3	57.5	46.9	51.1
postozonation	53.1	19.8	34.8	35.9	53.1	52.0	34.8
post-chlorination	50.7	37.7	14.6	17.3	37.8	42.7	33.9

chlorination treatment : pre-Cl2 + coagulation & sedimentation + post-Cl2
chlorination/ozonation treatment : pre-Cl2 + coagulation & sedimentation + post-O3 + post-Cl2

Table 26와 27은 염소처리공정과 오존처리공정 단계별로 수중 유기물을 소수성과 친수성으로 분리시킨 후 각 분획별로 소독부산물 생성능을 조사한 결과이다. 원수의 소독부산물 생성능을 보면, 소수성 유기물 75.2㎍/ℓ, 친수성 유기물 121.4㎍/ℓ로 친수성의 생성능이 더욱 높은 것으로 측정되었다. 그러나 단위 DOC당 소독부산물의 생성능을 나타내는 반응률(reaction yield)의 개념에서 보면 소수성 유기물이 82.7 ㎍/㎎으로 친수성 유기물의 77.8 ㎍/㎎에 비해 높은 것을 볼 수 있다. 그러므로 동일한 양의 DOC가 존재할 때에는 소독부산물의 전구물질로서 소수성 유기물의 기여도가 높음을 알 수

있다.

그러나 염소처리공정의 경우, 소수성 유기물의 소독부산물 생성능은 원수가 75.2㎍/ℓ에서 후염소 후에는 13.5㎍/ℓ로 82%의 제거율을 보였다. 반면 친수성 유기물의 소독부산물 생성능은 원수 121.4㎍/ℓ에서 후염소 후 100.9㎍/ℓ로 약 17%의 제거율에 그치고 있다. 또한 오존처리공정 경우도 후오존, 후염소 이후에 소수성 유기물 26.7㎍/ℓ, 친수성 유기물 103.4㎍/ℓ로 각각 65%, 15%의 제거율을 보여주고 있다. 따라서 처리공정이 진행될수록 소수성 유기물에 비해 친수성 유기물이 소독부산물 생성능에 더욱 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Table 26 DBPFP of organic fractions in chlorination treatment

step	fraction	THMFP (㎍/ℓ)	HAAFP (㎍/ℓ)	HANFP (㎍/ℓ)	DBPFP (㎍/ℓ)	THMFP/RY (㎍/㎎)	HAAFP/RY (㎍/㎎)	HANFP/RY (㎍/㎎)	DBPFP/RY (㎍/㎎)
raw water	hydrophobic	18.5	41.5	8.8	75.2	20.4	45.6	9.7	82.7
	hydrophilic	41.3	47.8	18.8	121.4	26.3	30.6	12.1	77.8
pre-chlorination	hydrophobic	15.5	25.5	17.2	69.1	21.2	34.9	23.6	94.6
	hydrophilic	30.2	49.0	17.1	107.0	26.9	43.7	15.2	95.5
coagulation& sedimentation	hydrophobic	6.6	9.0	5.7	25.8	27.1	36.8	23.3	105.8
	hydrophilic	20.9	30.9	12.0	70.3	22.3	32.9	12.8	75.1
post-chlorination	hydrophobic	2.9	3.3	5.4	13.5	19.2	21.8	36.1	90.2
	hydrophilic	22.3	54.0	16.6	100.9	21.8	53.0	16.2	98.9

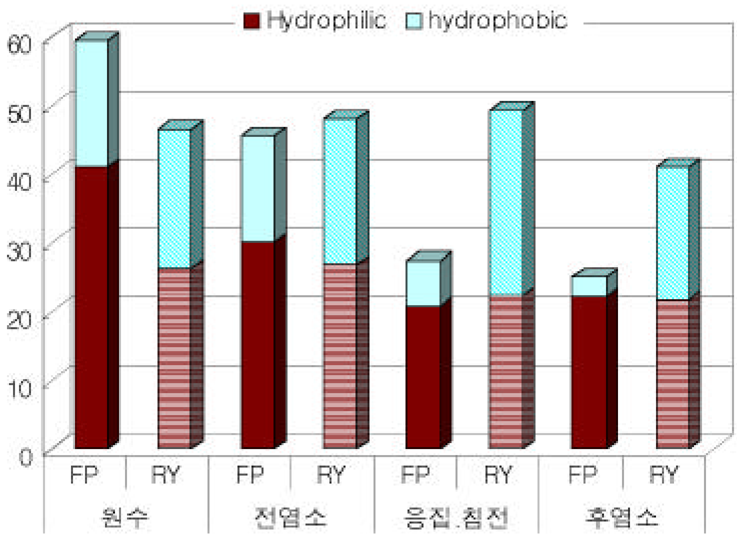
chlorination treatment : pre-Cl_2 + coagulation & sedimentation + post-Cl_2

Table 27 DBPFP of organic fractions in ozonation treatment

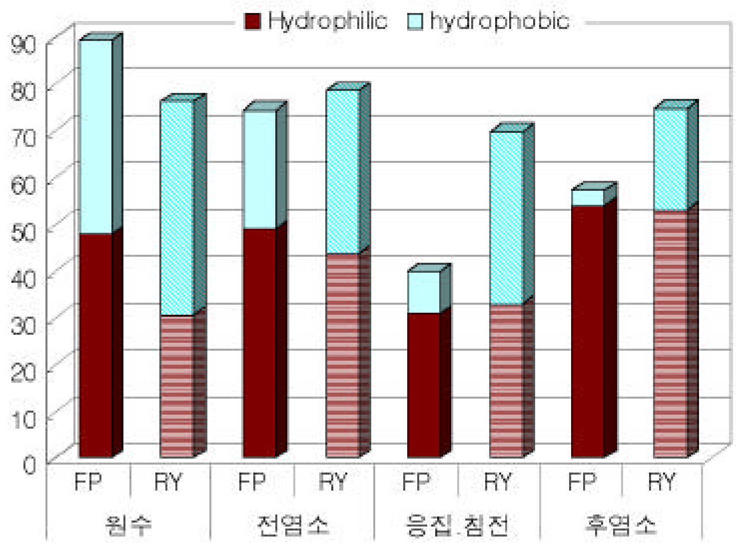
step	fraction	THMFP (μg/ ℓ)	HAAFP (μg/ ℓ)	HANFP (μg/ ℓ)	DBPFP (μg/ ℓ)	THMFP/RY (μg/ mg)	HAAFP/RY (μg/ mg)	HANFP/RY (μg/ mg)	DBPFP/RY (μg/ mg)
raw water	hydrophobic	18.5	41.5	8.8	75.2	20.4	45.6	9.7	82.7
	hydrophilic	41.3	47.8	18.8	121.4	26.3	30.6	12.1	77.8
pre-chlorination	hydrophobic	15.5	25.5	17.2	69.1	21.2	34.9	23.6	94.6
	hydrophilic	30.2	49.0	17.1	107.0	26.9	43.7	15.2	95.5
coagulation& sedimentation	hydrophobic	6.6	9.0	5.7	25.8	27.1	36.8	23.3	105.8
	hydrophilic	20.9	30.9	12.0	70.3	22.3	32.9	12.8	75.1
post-ozonation	hydrophobic	0.7	32.1	0.0	33.3	6.2	291.9	0.0	302.4
	hydrophilic	27.3	39.5	18.0	95.0	24.1	35.0	16.0	84.1
post-chlorination	hydrophobic	2.4	3.7	15.3	26.7	18.8	28.6	117.7	205.1
	hydrophilic	27.0	51.9	16.4	103.4	23.8	45.9	14.5	91.5

chlorination/ ozonation treatment : pre-Cl_2 + coagulation & sedimentation + post-O_3 + post-Cl_2

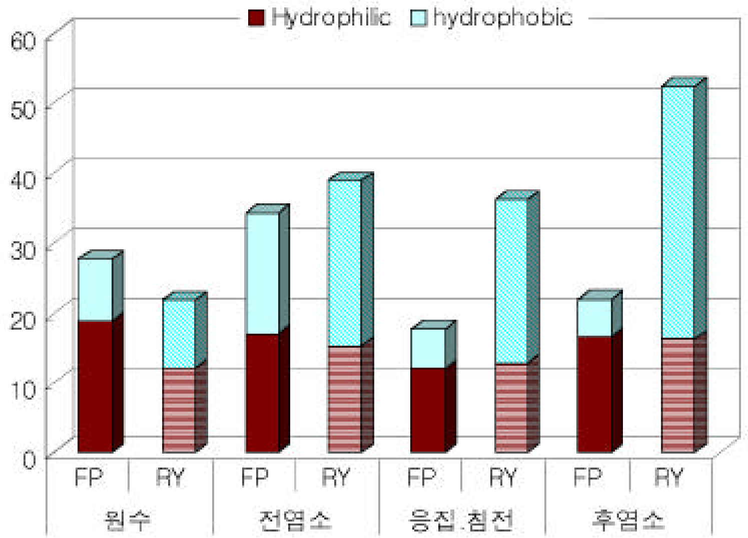
Fig. 12과 13의 (a) (d)는 염소처리공정과 오존처리공정에서 유기물질별로 소독부산물의 생성능에 기여하는 정도와 단위 DOC당 소독부산물 생성능을 나타내었다. 소수성 유기물의 소독부산물 생성능은 공정을 통해 급격히 감소하지만 친수성 유기물의 생성능은 미비한 변화를 보인다. 이는 앞선 유기물 결과에서 처리과정이 진행될수록 원수의 DOC 중 소수성 유기물은 효과적으로 제거되는데 반하여 친수성 유기물은 제거율이 저조한 것과 관련성을 보인다. 최종 처리수에서는 소독부산물의 전구물질로써 소수성보다 친수성이 더 많은 기여를 하고 있음을 알 수 있다. 그러므로 효과적인 소독부산물 제어를 위해서는 소수성 유기물의 제거 뿐 아니라 친수성 유기물의 제거가 필요한 것으로 사료된다.


Hydrophilic
hydrophobic
60
50
40
30
20
10
0
FP
RY
FP
RY
FP
RY
FP
RY
원수
전염소
응집.침전
후염소

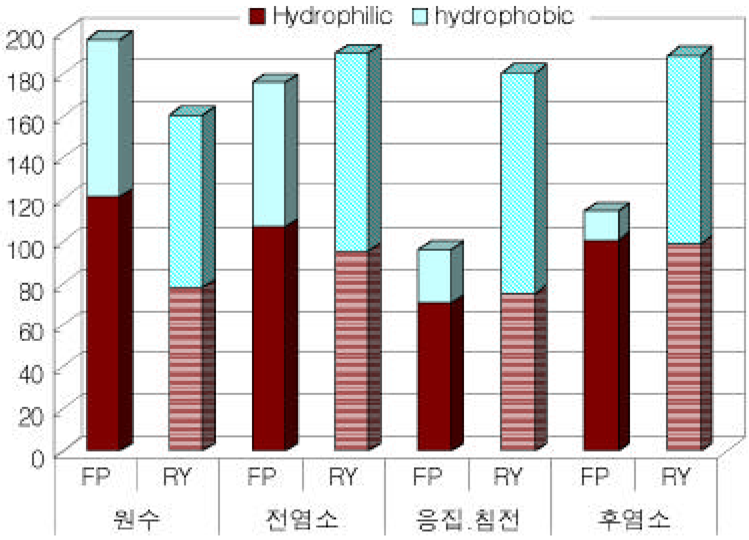
(a)THMs


Hydrophilic
hydrophobic
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
FP
RY
FP
RY
FP
RY
FP
RY
원수
전염소
응집.침전
후염소

(b)HAAs

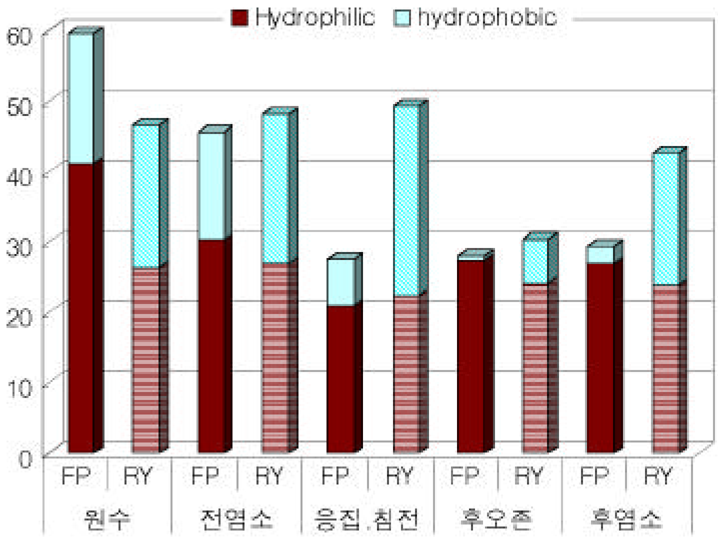


(c)HANs

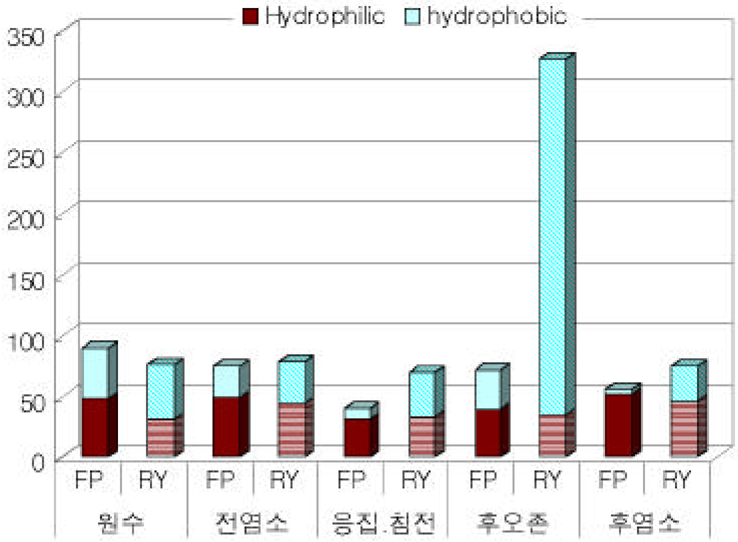


(d)DBPs

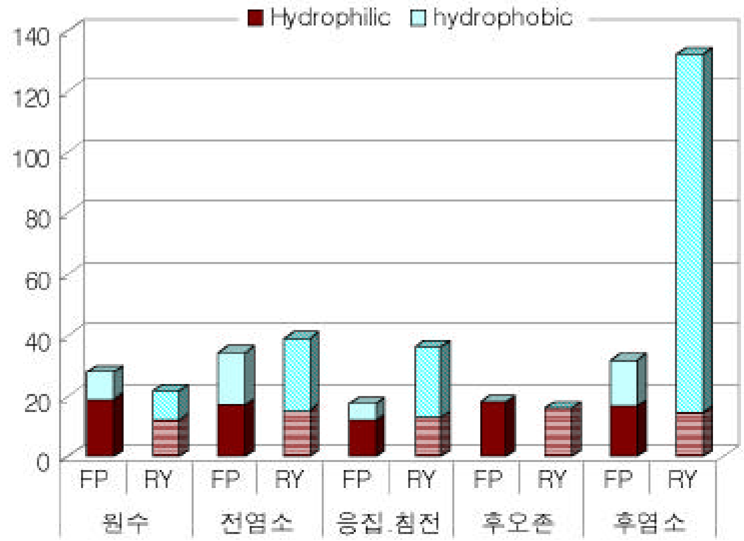
Fig. 12 DBPFP and DBPRY after each step of chlorination treatment FP(formation potential) ; ㎍/ℓ, RY(reaction yield, FP/DOC) ; ㎍/㎎


Hydrophilic
hydrophobic
60
50
40
30
20
10
0
FP
RY
원수
전염소
응집.침전
후오존
후염소

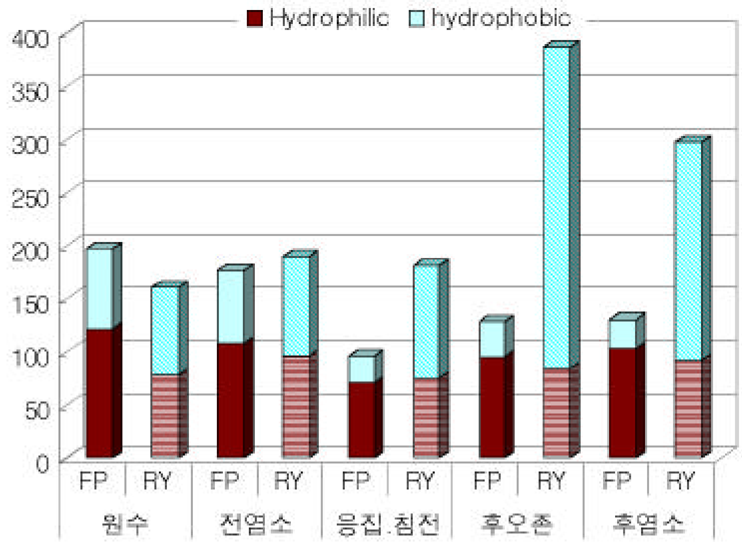
(a)THMs


Hydrophilic
hydrophobic
350
300
250
200
150
100
50
0
FP
RY
원수
전염소
응집.침전
후오존
후염소

(b)HAAs



(c)HANs



(d)DBPs

Fig. 13 DBPFP and DBPRY after each step of ozonation treatment
FP(formation potential) ; ㎍/ℓ, RY(reaction yield, FP/DOC) ; ㎍/㎎

Ⅳ. 결　론

소독부산물의 전구물질인 유기물을 소수성 유기물과 친수성 유기물로 분리하여 각각의 처리에 따른 제거정도와 소독부산물 생성경향을 파악하기 위하여 본 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 주요 전구물질로 알려진 휴믹물질과 우리나라 상수오염원의 약 90%를 차지하는 생활하수로 조제한 원수를 대상으로 동일한 DOC 농도(약 4.5㎎/ℓ)에서 응집·침전처리후의 변화를 조사한 결과, 휴믹물질은 75.8%가 제거되었으나 하수는 8.5%의 제거율에 그쳐 농도가 같을지라도 유기물의 성분에 따라 제거율에 차이가 있음을 알 수 있었다.

2. 휴믹물질과 하수의 유기물을 분리한 결과 하수는 소수성과 친수성 유기물이 각각 54%와 44%로 거의 유사한 비율을 보였으며, 휴믹물질은 소수성 유기물 86%, 친수성 유기물 14%로 소수성이 친수성에 비해 훨씬 많은 부분을 차지하였다. 그리고 소수성 유기물은 휴믹물질과 하수에서 85.8%와 12.7%의 제거율을 나타냈으며, 친수성 유기물은 16.1%, 3.0%로 소수성 유기물이 응집·침전을 통해 효과적으로 제거되었으며 동일한 특성을 가진 유기물일지라도 오염원에 따라 제거정도가 다른 것으로 조사되었다.

3. 낙동강원수를 대상으로 정수처리공정별 유기물 변화를 조사한 결과 대부분의 유기물이 응집·침전을 통하여 50% 이상 제거되었다.

4. 본 연구에서 채수된 낙동강원수에 포함된 유기물은 소수성 부분이 0.91 ㎎/(37%), 친수성 1.56㎎/ℓ(63%)로서 친수성 유기물의 구성 비율이 높았으나, 응집·침전 과정을 통하여 소수성 유기물은 83.5%, 친수성 유기물은 34.6%가 제거되었다. 따라서 정수처리공정의 단계에서 염소와 반응하여 소독부산물을 생성시킬 수 있는 유기물은 친수성 부분이 소수성 부분보다 더 높은 비율로 차지하고 있었다.

5. 하수와 휴믹물질의 THMFP RY는 각각 9.05 ㎍/㎎, 172.65㎍/㎎로 나타나 동일한 농도의 유기물로 존재할 경우 휴믹물질의 소독부산물 생생량이 하수에 비해 훨씬 높았다.

6. 하수와 휴믹물질은 유기물 특성에 따른 THMFP RY는 휴믹물질의 소수성 유기물과 친수성 유기물이 하수의 소수성 유기물과 하수의 친수성 유기물 보다 높게 나타났으며, 각각의 값은 175.37, 156.59, 9.88, 7.99 ㎍/㎎이었다.

7. 낙동강 원수의 염소소독부산물 생성능은 각기 THMFP 59.6㎍/ℓ, HAAFP 89.3㎍/ℓ, HANFP 27.7㎍/ℓ로 총 DBPFP는 196.6㎍/ℓ 였다. 또한, 처리공정에 따른 염소소독부산물 생성량을 보면 DOC의 50%가 응집·침전을 통하여 제거된 것과 마찬가지로 응집·침전과정에서 DBPFP의 약 50% 정도 감소되었다.

8. 낙동강 원수의 소독부산물 생성능은 소수성 유기물 75.2㎍/ℓ, 친수성 유기물 121.4㎍/ℓ로 친수성의 생성능이 높게 측정되었지만, DBPFP RY는 소수성 유기물이 82.7 ㎍/㎎으로 친수성 유기물의 77.8 ㎍/㎎에 비해 높은 경향을 보였다. 그러나 후염소 이후에 소수성 유기물의 DBPFP는 13.5㎍/ℓ로 82%의 제거율을 보인 반면 친수성 유기물은 100.9㎍/ℓ로 약 17%가 제거에 그쳐 최종처리수 에서는 친수성 유기물이 더욱 많은 생성능을 차지하였다.

이상과 같이 본 연구에서는 전구물질의 특성에 따른 소독부산물의 생성능을 평가하여 본 결과, 유기물의 소수성, 친수성 특성에 따라 처리 시 제거정도와 소독부산물 생성능이 다르다는 것을 확인하였다. 무엇보다도 동일한 특성의 유기물일지라도 휴믹물질 또는 하수의 기인성에 의하여 차이가 있음을 알 수 있었다. 그러므로 유기물의 특성을 고려하지 않은 일률적인 처리에서 벗어나 전구물질의 유기물 특성과 오염원을 감안하여 이를 최소화 할 수 있는 방안이 개발되어져야 할 것이다.

참 고 문 헌

권숙표, 정 용, 조희재. 상수중 Trihalomethane생성에 관한 연구. 수도. 1984; 31

권숙표. 상수중의 유독염소계 화합물의 생성과 독성에 관한 연구. 연세대학교 환경공해연구소 1983

김준성. 상수처리시 염소 소독부산물 중 Haloacetic Acids류의 생성능에 관한 연구. 연세대학교 보건대학원 석사학위논문 1996

박달순, 김도양, 한선호, 조기수, 김학성. 중소규모 위생매립장 침출수에 존재하는 용해성 유기물성분의 화학적 특성. 대한 환경공학회지 1999; 21(7): 1245-1254

박은주, 류동춘 외 7명. 정수처리 공정별 분자량 분포변화. 상수도연구보 제 3호 1997

배병욱, 정의석, 김유리, 한범수. 침출수 유기물의 분자량 분포특성 및 휴믹물질 함량. 한국환경공학회 1996; 18(9): 1073-1080

수자원공사. 기존 정수장 효율향상 기술. 1996

육근성, 김용화. 물 중의 Humic acid 분리. 분석과학회지 1996; 9(1)

윤제용, 변석종, 이상덕. 기존 정수장 효율향상기술; 최적염소처리 및 소독 부산물 제어기법 연구. 1996

정용, 신동천, 양지연, 박연신, 김준성. 수도수중 염소 소독부산물로 인한 건강 위해성 평가에 관한 연구. 한국독성학회지 1997; 12(3 4): 31-41

조재원, 정연규, 김승현. 막여과 공법에 의한 자연유기물 제거 및 플럭스 감소. 한국환경공학회 1999; 21(6): 1119-1127

환경백서. **환경부** 1999

환경통계연보. **환경부** 1999

Aiken G. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. Humic substances in soil, sediment, and water 1985

Amy GL, et al. Comparison of gel-permeation chromatography and ultrafiltration for molecular weight characterization of aquatic organic matter and humic substances. Jour. AWWA 1987; 79(1): 43-49

Collins MR, Amy GL, and King PH. Removal of organic matter in water treatment. J. Enviro. Eng., ASCE 1985; 111(6): 850-864

Croue JP, Lefebvre E, Martin B, and Legube B. Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/ flocculation of surface water. Wat. Sci. Tech. 1993; 27: 143-152

El-Rehaili AM, and Weber WJ. Correlation of humic substance trihalomethane formation potential and adsorption behavior to molecular weight distribution in raw and chemically treated waters. Water Res. 1987; 21(5): 573-582

Leenheer J. Fractionation techniques for aquatic humic substance. Humic substance in soil, sediment, and water. Wiley-Interscience, New York, 1985

Malley JP. A fundamental study of dissolved air flotation for treatment of low turbidity waters containing natural organic matter. UMI 1988

Mogren E, Scarpino P, Summers S. Measurements of biodegradable dissolved organic carbon in drinking water. Proceeding. AWWA Annual

Conference 1990

Najm IN, Patania NL, Jacangelo JG. Evaluation surrogates for disinfection by-products. J AWWA 1994; 6: 98-105

Owen DM, Amy GL, and Chowdhury ZK. Characterization of Natural Organic Matter and its relationship to treatability. AWWARF 1993

Owen DM, Amy GL, and Chowdhury ZK. NOM characterization and treatability. Jour. AWWA. 1995

Pome ML, Green WR, Thurman EM, Orem WH, and Lerch HE. DBP formation potential of aquatic humic substances. Jour. AWWA 1999; 91: 103-115

Renolds CS. Phytoplankton periodicity : its motivation mechanisms and manipulation. 50th Ann. Rep. Freshwat. Bio. Assn. 1982; 60-75

Singer PC. and Harrington GW. Coagulation of DBP precursors : theorical and practical considerations. Proc. Water quality technol. conf., AWWA. Denver, Colo. 1993; 1-19

Singer PC. Control of disinfection by-products in drinking water. J. Environmental engineering 1994; 120(4): 727-744

Singer PC. Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking water. AWWA, 1999

Stuart W, Krasner, and Amy G. Jar-test evaluations of enhanced coagulation. Jour. AWWA. 1995

Symons JM, National organics reconnaissance survey halogenated organics. J AWWA 1975; 67: 634-647

Thurman EM, Wersjaw RL, and Malcolm RL. Org. Geochem. 1982; 4: 27-35

U.S. Environmental Protection Agency. Federal register: National primary drinking water regulation: Disinfectants and disinfection by-products; Final rule. 40 CFR part 9, 141, and 142. 1998

U.S. Environmental Protection Agency. Methodes for the determination of organic compounds in drinking water supplement Ⅰ Method 551. 1990

U.S. Environmental Protection Agency. Methodes for the determination of organic compounds in drinking water supplement Ⅱ Method 524.2. 1992

U.S. Environmental Protection Agency. National interim primary drinking water regulations; Control of trihalomethanes in drinking water. 1979; 44(231): 68624 68707

U.S. Environmental Protection Agency. National primary drinking water regulation: Disinfectants and disinfection by-products; Notice of data availability; proposed rule. 1997: 62(212): 59387-59484

Vrijenhoek EM, Childress AE, Elimelech M, Tanaka TS, and Beuhler MD. Removing particles and THM precursors by enhanced coagulation. Jour. AWWA 1998; 90: 139-150

-Abstract-

Characterization of Formation on Chlorine Disinfection By-Products by Hydrophobic and Hydrophilic Substance of Organic Matter

Hee Kyoung, Jeon
Dept. of Environmental Science
Graduate School of Health
Science and Management
Yonsei University

Recently, it has been studied on the disinfection by product(DBPs) formed by the disinfection on drinking water treatment. Public concerns about hazardous health effect from the exposure to organic by-products of the chlorination have been increased.

Most of the discussion focuses on hydrophobic substances. The DOC present in a water sample, however, includes both hydrophobic and hydrophilic fraction. The hydrophobic fraction in more amenable to removal by absorption or coagulation. The hydrophilic fraction has presented less of a drinking water quality problem in the past. Recent, evidence, however, suggest that potentially regulated DBPs can be formed from the hydrophilic fraction, although to a lesser extent than from the humic fraction. Therefore characterization of the hydrophilic fraction is

also important(Leenheer, 1985)

The objective of the study is to determine the variation of DOC(Dissolved Organic Carbon), the removal efficiency of DOC, and DBPFP(disinfection by-product formation potential) after each stage of water treatment process by fractionating NOM(Natural Organic Matters) into hydrophobic and hydrophilic substance.

DOC from raw water was fractionated at acidic pH(pH<2) using XAD 8 resin column, into two fraction : hydrophobic substance(i.e. humic substance) adsorbed on XAD 8 and hydrophilic substance which represent the organics contained in the final effluent. DBPFP was carried out according to the following set condition: Cl2/DOC=4mg/mg, incubation at 25℃ in darkness, pH 7 adjust with HCl or NaOH as necessary, and 72hour-contact time. DBPs analyzed in this study were THMs, HAAs, HANs, HKs, CH, and CP.

The formation of DBPs may depend on the source which is characterized by the composition of organic matters such as humic substance and sewage. The THMFP yield of sewage and humic substance was assesses as follows. The value of the THMFP reaction yield, humic substance 172.65 ㎍/㎎, is much higher than that of sewage 41.68 ㎍/㎎. This illustrate that it is possible for there to be a significant difference in THMFP according to the component type and the proportion of organic matter existing in water source. Apparently humic substance react with chlorine to produce more THMFP than do the smaller molecules found in sewage.

Sewage was almost evently split between the hydrophobic(54%) and

hydrophilic fraction(44%). But, humic substance was found to contain less hydrophilics(86%) than hydrophobics(14%).

Nackdong river was found to contain less hydrophobics(0.91mg/L) than hydrophilics(1.56mg/L). By coagulation/sedimentation process, the significant removal(73.2%) of hydrophobic substance followed by a small reduction(40%) in hydrophilic substance was achieved. DBPFP of Nackdong river of the hydrophilic substance was significantly higher than that of the hydrophobic substance. When specific DBPFP are campared, the data show that hydrophobic substance have higher values than hydrophilic substance. Therefore, it was investigated that hydrophilic substance remaining after water treatment process might be more contributed to forming DBPs than hydrophobic substance.

Water treatment process may reduce DBPFP, nevertheless residual DOC(the more hydrophilic substance) has significant DBPFP. Further reduction in organic halide precursors requires application of alternative treatment technipues.

This study provides basic information for the establishment of DBPs regulation as well as reduction technology by identifying various factors concerning water quality in Korea.

Key Words : disinfection by-product, formation potential, precursor, drinking water, hydrophobic substance, hydrophilic substance, humic substance, sewage