

碩士學位論文

상수원수 및 이의 유기물 특성에
따른 염소처리시 THMs 및 HAAs의
생성 특성



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

吳 順 美

2004 年 6 月

碩士學位論文

상수원수 및 이의 유기물 특성에
따른 염소처리시 THMs 및 HAAs의
생성 특성



濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

吳 順 美

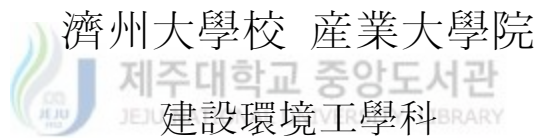
2004 年 6 月

상수원수 및 이의 유기물 특성에 따른
염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성 특성

指導教授 甘 相 奎

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2004年 6月



吳 順 美

吳順美의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2004 年 6月

委員長 吳 潤 根 印

委 員 李 容 斗 印

委 員 甘 相 奎 印

목 차

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 천연 유기물(NOM)	4
1) NOM의 분류 및 특성	4
2) 휴믹질의 생성 및 특성	7
2. 소독 부산물(DBPs)의 생성 및 규제	8
1) DBPs의 생성	8
2) DBPs의 규제	11
III. 재료 및 방법	14
1. 실험재료	14
2. 실험방법	17
IV. 결과 및 고찰	21
1. 유기물 특성에 따른 THMs 및 HAAs의 생성 특성	21
1) 염소접촉시간의 영향	21
2) 유기물 농도의 영향	28
3) Br ⁻ 농도의 영향	31
4) 반응온도 및 pH의 영향	38
2. 상수원수의 THMs 및 HAAs의 생성 특성	41
1) 상수원수의 수질특성	41
2) 상수원수의 THMs 및 HAAs의 생성능	42
V. 결론	53
VI. 참고문헌	55

List of Figures

- Fig. 1. Trihalomethanes formation potential (THMFP) per DOC with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The concentrations of DOC for N-HPO, N-HPI and HA were 0.647, 0.557 and 0.535 mg/L, respectively. The chlorine dosage, initial solution pH and reaction temperature were $[Cl_2]/[DOC] = 4$, pH 7, respectively. 22
- Fig. 2. The ratio of $CHCl_3$ FP and brominated THMFP to total THMFP with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1. 23
- Fig. 3. Haloacetic acids formation potential (HAAFP) per DOC with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1. 24
- Fig. 4. Comparison of THMFP and HAAFP per DOC with chlorine contact time for N-HPO, N-HPI and HA. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1. 26
- Fig. 5. The effect of organic matter concentration on THMFP and HAAFP for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr. 29
- Fig. 6. The effect of organic matter concentration on THMFP/DOC and HAAFP/DOC for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr. 30

Fig. 7. Effect of bromide concentration added on THMFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.	33
Fig. 8. Effect of bromide concentration added on HAAFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.	34
Fig. 9. Effect of bromide concentration added on the ratio of each THMFP to total THMFP for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.	36
Fig. 10. Effect of bromide concentration added on the ratio of each HAAFP to total HAAFP for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.	37
Fig. 11. Effect of reaction temperature on THMFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and reaction temperature.	39
Fig. 12. Effect of reaction temperature on HAAFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and reaction temperature.	39
Fig. 13. Effect of solution pH on THMFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and solution pH.	40
Fig. 14. Effect of solution pH on HAAFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 2, except for chlorine contact time of 24 hr and solution pH.	40

Fig. 15. Effect of chlorine contact time on THMFP and THMFP/DOC for raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	44
Fig. 16. Effect of chlorine contact time on HAAFP and HAAFP/DOC for raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	45
Fig. 17. The ratio of each THMFP to total THMFP with chlorine contact time for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	47
Fig. 18. Effect of reaction temperature on THMFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	51
Fig. 19. Effect of reaction temperature on HAAFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	51
Fig. 20. Effect of solution pH on THMFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	52
Fig. 21. Effect of solution pH on HAAFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.	52

List of Tables

Table 1. Characteristics of bulk NOM (Edzwald, 1993)	6
Table 2. Characteristics of NOM from Forge Pond (Reckhow et al., 1992; Edzwald, 1993)	7
Table 3. THMFP and TOXFP of the different extracts (Croue et al., 1991)	10
Table 4. The regulation standard of DBPs for drinking water in several countries (Ministry of Environment, 2001)	13
Table 5. Water quality characteristics of raw water samples used in this study	16
Table 6. The operating conditions of purge & trap apparatus, auto sampler, gas chromatograph and mass spectrometer	19
Table 7. GC operating conditions for analysis of HAAs	20
Table 8. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for N-HPO	27
Table 9. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for N-HPI	27
Table 10. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for HA	28
Table 11. Water quality characteristics of raw water samples with chlorine contact time	42
Table 12. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for N-RW	48
Table 13. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for G-RW	49
Table 14. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for H-GW	49

The Formation Characteristics of THMs and HAAs in Chlorination of Raw Water and Raw Water of Different Organic Matter Characteristics

Sun-Mi Oh

*Department of Construction and Environmental Engineering
Graduate School of Industry*



Supervised by Professor Sang-Kyu Kam

Summary

In order to investigate the formation characteristics of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) in chlorination of raw water of different organic matter characteristics, the effects of chlorine contact time, organic matter and bromide concentration, solution pH and reaction temperature on the formation potential of THMs and HAAs (namely, THMFP and HAAFP) were examined in chlorination for the samples of hydrophobic (N-HPO) and hydrophilic fraction (N-HPI) (which were concentrated and separated from Nakdong river water), and

humic acid (HA) (which is known as a strong hydrophobic acid). In addition, the samples of Nakdong river water (N-RW), Gangjeong reservoir (G-RW) and Hoecheon groundwater (H-GW) (used as Jeju provincial water resources) which differ in water quality, were also chlorinated in order to examine the characteristics of THMFP and HAAFP in chlorination of raw water samples of different water quality. The results obtained were summarized as follows:

1. The THMFP and HAAFP increased with increasing chlorine contact time, but their increase were different, depending on organic matter characteristics, i.e., the stronger hydrophobic characteristics, the higher HAAFP than THMFP. And the major chemical species formed were chloroform(CHCl_3) for THMs, dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) for HAAs, and those formation ratios to total THMs and HAAs increased for the organic matter with stronger hydrophobic characteristics.
2. With increasing organic matter concentration, the THMFP and HAAFP increased, but the THMFP and HAAFP per DOC decreased. And the increase of THMFP were similar, regardless of organic characteristics, but the increase of HAAFP was higher for the organic matter with stronger hydrophobicity.
3. With increasing bromide concentration, the THMFP increased greatly and its increase was higher for the organic matter with stronger hydrophobicity. However, the HAAFP decreased for N-HPO and N-HPI, and was similar for HA with increasing bromide concentration. The major chemical species formed with increasing bromide concentration were bromoform for THMs, regardless of organic characteristics, but for HAAs, dibromoacetic acid (DBAA) in case of N-HPO and N-HPI, and DBAA and tribromoacetic acid (TBAA) on case of HA.
4. In chlorination of raw water samples, the changes of turbidity and pH were small, but those of residual chlorine were much larger for N-RW and H-GW, which is considered to be caused by concentration and characteristics of

organic matter.

5. The THMFP and HAAFP increased with increasing chlorine contact time in chlorination of raw water samples, but their increase was different, depending on the characteristics and concentration of organic matter, and pH. The major chemical species were chloroform(CHCl_3) for N-RW, bromodichloromethane (CHCl_2Br) and dibromochloromethane (CHClBr_2) for G-RW, and brominated THMs of similar ratios for H-GW, in case of THMs. The major chemical species for HAAs were DCAA and TCAA for N-RW, DCAA for N-RW, and DBAA for H-GW. For H-GW, DCAA was not formed, differently from N-RW and G-RW.
6. With increasing reaction temperature, the THMFP and HAAFP increased, regardless of samples used. With increasing solution pH, the THMFP increased, but the HAAFP decreased, regardless of samples used.



I. 서론

물은 인간생명을 유지하는데 필수적인 요소이며 깨끗한 물은 건강한 삶을 위한 기본적인 요소이다. 최근 인구의 증가, 도시 산업화, 생활양식의 변화로 각종오염물질의 발생이 증가하고 있어 우리가 매일 마시는 먹는물의 중요성이 최우선 과제로 대두되고 있다.

최근 WHO에 의하면 먹는물에서 인체에 해로운 물질이 750여종이나 검출되고 있다고 보고되고 있으며(환경부, 2001), 이는 먹는물로 사용되고 있는 상수원이 다양한 유해물질로 오염되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같이 상수원 오염으로 인한 먹는물의 안전성을 확보하기 위해서는 여러 공정의 정수처리가 필요하며 마지막 공정에서는 미생물을 사멸하기 위해 일반적으로 염소소독을 행하고 있다. 그러나 염소소독시 수중에 잔류하고 있는 유기물과 반응하여 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)이라는 또 다른 오염물질을 발생시키고, 이들 소독부산물은 미량으로 발암성, 변이원성 및 독성을 유발하므로 이에 대한 관리문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다(Rook, 1974; Miller and Uden, 1983; Krasner 등, 1989).

DBPs로 대표적인 것은 트리할로메탄(THMs, trihalomethanes)이며, 이는 1972년 네덜란드 로테르담시 수돗물에서 처음 발견되었고(Rook, 1974), 1974년 네덜란드의 Rook과 미국의 Bellar 등에 의해 처음으로 천연에서 자연적으로 생성된 휴믹질(humic substances)과 무기 브롬화합물을 함유하는 물이 소독될 때 클로로포름과 그 밖의 클로로브롬화메탄이 생성되는 것을 발견하였다. 그 후 1979년 EPA가 음용수에서의 THM 농도를 제한하기 시작하였고, WHO에서는 1984년 이의 농도규제기준을 설정한 이후 4년마다 새로운 규제기준을 제시하고 있고, 그 후 1990년부터는 우리나라를 비롯한 많은 나라들이 기준을 마련하여 규제하고 있다. 그리고 최근 분석기술의 발달로 다른 DBPs, 예를 들면, 할로아세트산(HAAs, haloacetic acids), 할로아세트나이트릴(haloacetonitriles), 할로케톤(haloketones) 등에 분석기술이 확립되어 이들 DBPs에 관한 규제도 설정되고 있다. 국내에서 DBPs에 대한 규제는 THMs, 클로로포름 외에 2003년부터 시설규모 10만톤 이상의 정수장에서 시행하고 있으며, 2004년

7월부터 10만톤 이하의 정수장에서도 시행할 항목으로 최근 많은 주목을 받고 있는 변이원성유발물질인 HAAs와 클로랄하이드레이트(chloral hydrate), 디브로모아세토니트릴(dibromoacetonitrile), 디클로로아세토니트릴(dichloroacetonitrile), 트리클로로아세토니트릴(trichloroacetonitrile) 등 7개항목에 대하여 먹는물 수질기준을 설정해 규제하고 있다.

이와 같이 염소처리시 생성되는 DBPs에 관한 연구는 수 중 휴믹질이 DBPs의 주요한 유기 전구물질인 것이 보고(Rook, 1976; Stevens 등, 1976)된 이후 많은 연구자가 DBPs의 생성능을 평가하거나 DBPs의 생성과 NOM의 화학적 성질과의 관계를 규명할 유용한 surrogate 파라미터를 찾을 목적으로 휴믹질 특성(UV 흡광도, 분자 크기, 카르복실성 및 페놀성 OH 농도, 활성화된 방향족 화합물의 농도)과의 상관성을 검토하였다(Oliver와 Thurman, 1983; Reckhow 등, 1990). 이들 연구로부터 DBPs와 수계의 다양한 휴믹질 중에서 UV 흡광도, 분자 크기 및 활성화된 방향족 화합물의 농도와는 높은 상관성이 있다고 보고하였다. 이와 같이 DBPs에 관한 연구는 오래전부터 많이 수행되었지만 NOM을 구성하는 성분 중 소수성 성분(hydrophobic fraction)인 휴믹질에 의한 영향이 큰 것으로 파악되어, 연구도 소수성 성분에 초점을 맞추어 진행되었고, 그리고 DBPs는 대부분 THMs에 대해 수행되었다. 그러나 수 중 유기물 중 친수성 성분(hydrophilic fraction)에 의해서도 어느 정도 높은 DBPs를 생성한다고 보고되고 있으며, 분석기술의 발달로 THMs 외에 다른 DBPs에 관한 연구 결과 HAAs도 매우 높은 농도를 보인다고 보고되고 있으며, 상수원수에 따라 THMs와 HAAs의 생성능의 비율은 큰 차이를 보인다고 보고하고 있다(Lee 등, 2001; 염 등, 2002; 임, 2003; 손 등, 2004). 이러한 DBPs의 생성 특성은 원수 중 유기물의 특성 뿐만 아니라 원수의 유기물 및 Br^- 농도, pH, 수온 등 수질특성과 염소주입량, 염소접촉시간 등 다양한 인자의 복합적인 작용에 의해 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다(Miller와 Uden, 1983; 송, 1997; Zhang과 Minear, 2002; 손 등, 2004).

상수 원수의 유기물 특성(친수성, 소수성)에 대한 연구는 이들 특성의 분포변화나 분자량 분포에 관해서는 많은 연구가 수행되었다. 연구결과에 의하면 친수성 및 소수성이 차지하는 비율은 조사지역 및 조사시기에 차이를 보이고 있으며(Owen 등, 1993; 이 등, 1999; 황 등, 1999; Maurice 등, 2002; 염 등, 2003), 분자량은 300-30,000 dalton의 다양한 크기의 유기분자들로 구성되어 있다(Pelekani 등, 1999; Nissinen,

2001)고 보고되고 있다. 그러나 이와 같은 유기물 특성으로부터 염소처리에 따라 생성되는 THMs와 HAAs 등을 함께 고려한 DBPs에 관한 연구는 최근 수행되어 이에 관한 결과는 매우 미미한 실정이고, 유기물 특성과 상기 수질인자의 영향을 함께 고려하여 THMs와 HAAs 등의 생성 특성에 관한 연구 역시 매우 미미하다.

따라서 본 연구에서는 국내 상수원수의 유기물 및 수질 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs 등의 DBPs 생성 특성을 보다 체계적으로 검토할 목적으로 국내 상수원수로부터 분리한 소수성, 친수성 성분과 강한 소수성산으로 잘 알려져 있는 휴믹산(humic acid)을 대상으로 이들의 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성능에 영향을 미치는 염소 접촉시간, 유기물 및 Br^- 농도, pH, 온도 등의 영향을 검토하였다. 그리고 수종의 상수원수에 적용하여 이들의 생성 특성을 살펴보았다.



II. 이론적 고찰

1. 천연 유기물(NOM)

1) NOM의 분류 및 특성

자연수 중 NOM은 크게 친수성 성분(Hydrophilic fraction)과 소수성 성분(Hydrophobic fraction)으로 분류할 수 있으며, 이들은 각 성분의 성질에 따라 Table 1과 같이 소수성 성분은 강약산(strong and weak acids), 염기(bases), 중성(neutrals) 등으로 친수성 성분은 역시 산, 염기 및 중성 등으로 세분할 수 있다고 보고하고 있다(Edzwald, 1993).

미국의 Forge pond에서 각 분획 성분의 용존 유기탄소(DOC)를 살펴 보면(Table 2), 소수성 성분은 총 DOC의 59%, 친수성 성분은 33%로 소수성 성분이 높은 비율을 차지하고 있으며, 이 중에서 휴믹산, 펠릭산 등 소수성 강산과 다당류와 같은 친수성 중성이 총 DOC의 67%로 대부분을 차지한다고 보고하고 있다(Reckhow 등, 1992; Edzwald, 1993). 그러나 Owen 등(1993)에 수행된 미국 콜로라도 강에서는 친수성 성분이 65% 정도로 소수성 성분보다 높은 비율을 보인다고 보고하고 있으며, 국내 상수원수도 지역 및 조사시기에 따라 총 DOC 중 소수성 성분과 친수성 성분이 차지하는 비율은 차이를 보인다고 보고하고 있다. 즉, 이 등(1999) 및 황 등(1999)은 국내 상수원수에서 친수성 성분이 50-70% 정도로 소수성 성분보다 많다고 보고하고 있으나, 염 등(2003)의 연구에 의하면 한강 원수에서는 소수성 성분이 높은 비율로, 수원의 원천 지하수 원수에는 친수성 성분이 높은 비율로 분포하고 있다고 보고하고 있으며, 손 등(2004)에 의한 낙동강 하류 메리 취수장의 원수에서 연중 DOC 농도는 친수성 성분이 41-50%, 소수성 성분이 50-59%로 오히려 소수성 성분이 높은 비율을 보이며 조사시기에 따라 차이를 나타낸다고 보고하고 있다. 즉 원수 중 친수성 성분과 소수성 성분이 차지하는 비율은 조사지역 및 조사시기에 따라 큰 차이를 보인다고 판단된다.

NOM에는 상기와 같이 소수성(산, 염기, 중성) 및 친수성(산, 염기, 중성) 등과 같

이 다양하게 분리할 수 있으며, 이들 각 유기물의 특성을 나타낼 수 있는 간단한 surrogate로서 Edzwald와 van Benschoten(1990)은 다양한 원수의 유기물로부터 $UV_{254}/DOC \times 100(\ell \cdot m^{-1}/mgC)$ 로 정의되는 SUVA(specific UV absorbance)를 측정하여 이들의 특성을 제시하였고, 이들 자료는 실험실 규모, Pilot 규모 또는 정수장에서 DBPs의 전구물질을 제거하는 여러 응집제의 주입량을 결정하는데 이용할 수 있다고 보고하고 있다. 그들이 수중 NOM중 휴믹산, 펠빅산 및 여러 가지 원수로부터 얻어진 SUVA 데이터를 이용하여 종합적으로 DOC 특성을 검토한 바에 의하면 그 값이 4-5이면 수중 DOC는 낮은 SUVA값의 DOC와 비교했을 때 주로 소수성의 방향족 고분자인 휴믹질로 구성되어 있으며, SUVA값이 3이하이면 높은 SUVA값의 DOC와 비교하였을 때 주로 친수성의 방향족이 적은 저분자 유기물인 비 휴믹질로 구성되어 있다고 제시하였다. 그리고 상기의 미국의 Forge pond로부터 분리된 각 NOM의 SUVA값은 강한 소수성 산인 휴믹산은 6이상, 펠빅산은 4이상으로 높은 값을 보이며, 중성의 친수성 성분(다당류 등)은 중간 정도의 SUVA(3.5-4), 중성 및 염기성의 소수성 성분 및 친수성 산은 1 이하의 낮은 값을 보였다고 보고하고 있다 (Reckhow 등, 1992; Edzwald, 1993).

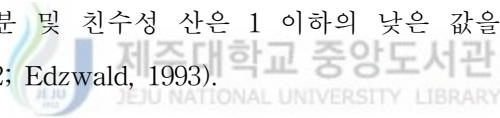


Table 1. Characteristics of bulk NOM (Edzwald, 1993)

Fraction	Chemical Groups
<u>Hydrophobic</u>	
<u>Acids</u>	
Strong	humic and fulvic acids, high MW alkyl monocarboxylic and dicarboxylic acids, aromatic acids
Weak	Phenols, tannins, intermediate MW alkyl monocarboxylic and dicarboxylic acids
<u>Bases</u>	
Proteins, aromatic amines, high MW alkyl amines	
<u>Neutrals</u>	
Hydrocarbons, aldehydes, high MW methyl ketones and alkyl alcohols, ethers, furans, pyrrole	
<u>Hydrophilic</u>	
<u>Acids</u>	
Hydroxy acids, sugars, sulfonics, low MW alkyl monocarboxylic and dicarboxylic acids	
<u>Bases</u>	
Amino acids, purines, pyrimidines, low MW alkyl amines	
<u>Neutrals</u>	
Ploysaccharides, low MW alkyl alcohols, aldehydes, and ketones	

Table 2. Characteristics of NOM from Forge Pond (Reckhow et al., 1992; Edzwald, 1993)

Fraction	% of DOC	AMW ¹⁾	Charge ²⁾ ueq/mg C	SUVA m ⁻¹ /mg C
<u>Hydrophobic</u>				
Humic Acid	7	70	5 - 10	6 - 6.5
Fulvic Acid	38	30	10 - 15	4 - 4.5
Weak	4	65	5	3.5
Bases	1.5	ND	-	< 1
Neutrals	8	35	-	< 1
<u>Hydrophilic</u>				
Acids	8	40	45	1
Bases	3	60	-	3
Neutrals	22	40	-	3.5 - 4

¹⁾ Apparent molecular weight (ultrafiltration) as % of DOC in this fraction >1000; ²⁾ Negative charge density at pH 8.

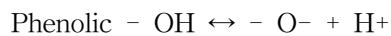
2) 휴믹질의 생성 및 특성

수중 NOM은 성질상 친수성 성분과 소수성 성분 모두 함유하는 유기화합물로 주로 강한 소수성 성분인 휴믹질로 주성되어 있다고 알려져 있다. 휴믹질은 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 복잡하고 이질적이며 난분해성의 유기화합물이다. 즉, 이는 식물류에서 유래되는 리그닌과 탄닌의 분자간 응축과정에 의하여 페놀성 폴리머가 형성되고, 이는 미생물의 대사산물과 결합하여 비정형질의 복잡한 고분자 유기물질인 휴믹질이 형성된다.

이는 용존 유기물(DOM)의 10-90%로 원수에 따라 큰 차이를 보이며, 하천수에서는 평균 45%를 차지하며(Thurman, 1985), pH 변화에 따른 수용액상의 용해도에 따라 휴믹산, 펠릭산 및 휴민 등으로 분류되고 수중에는 대부분 휴믹산 및 펠릭산으로 구성되어 있으며(Vik과 Eikebrokk, 1989), 분자량은 펠릭산의 경우 500-5000 dalton,

휴믹산은 5000-10⁵ dalton의 범위로 휴믹산은 펠빅산에 비해 매우 큰 분자량으로 되어 있다고 보고하고 있다(Rebhun과 Lurie, 1993).

휴믹질의 구조는 정확하게 밝혀지지 않았으나, 페놀성 및 알코올성 수산기, 카르복실기, 케토(keto)기 및 키노이드(quinoid) 기능기를 가진 방향족 화합물로 주로 페놀성 수산기와 카르복실기를 띠고 있으며, 이는 용액의 pH에 따라 다음과 같이 protonation 또는 deprotonation된다고 알려져 있으며, 대개 자연수 상태에서는 deprotonation 됨으로서 음이온성(polyanions) 형태로 존재한다(Vik과 Eikebrokk, 1989; Rebhun과 Lurie, 1993).



수중에 휴믹질이 존재하면 황색-갈색의 색도를 유발하고, 배수계에서 미생물의 성장을 초래할 수 있으며, Fe과 Mn의 제거를 방해하며, 오염물질의 이동을 용이하게 하는 등 여러 가지 악영향을 나타낸다(Prakash와 McGregor, 1983; Rebhun과 Lurie, 1993; Kersting 등, 1999). 또한 이는 친수성 및 소수성 잔기를 갖고 있어 많은 미네랄 입자의 표면에 흡착되어 입자의 (-) 전하를 증가시키며(Hunter와 Liss, 1982; Tipping과 Cooke, 1982), 입자 콜로이드 안정성 및 이동성에 영향을 미치며(Fairhurst와 Warwick, 1998; Amirbahman과 Olson, 1993), 점토입자의 유기탄소 함량에 기여하여 순수한 입자보다 다른 유기화합물에 대해 더 높은 흡착능을 나타내어 기존 정수처리 공정에 의해 입자의 제거를 더욱 어렵게 한다.

2. 소독부산물(DBPs)의 생성 및 규제

1) DBPs의 생성

염소소독은 병원성 미생물은 물론 잠재적인 위해성을 가진 미생물을 사멸 또는 불활성화 시키는 공정이지만 미생물 살균 외에 수중에 존재하는 휴믹질 등 다양한 유기물과 반응하여 상당한 양의 THMs, HAAs, HANs(haloacetonitriles), HKs(haloketones) 등 DBPs를 생성하여 발암성 또는 변이원성을 돌연변이성을 유발

한다고 보고되고 있다(Rook, 1976; Fleischacker 와 Randtke, 1983; 염 등, 2003).

DBPs에 대한 관심은 1970년대에 클로로포름이 대부분의 염소소독된 수돗물에서 발견되었던 시기에 표면화 되었고, 이 때 휴믹질과 무기 브롬화합물을 함유하는 물이 염소소독될 때 클로로포름과 그 밖의 클로로브롬화 메탄이 생성된다는 것이 발견되었다(Rook, 1974).

이와 같은 DBPs의 생성은 염소가 유기물 분자에 2가지 형태로 작용하여 유기물 질 보다 작은 분자로 산화시키거나 또는 원래의 분자에 첨가 또는 치환되어 생성된다고 보고되고 있다. 즉, 유기물 농도에 비해 염소주입량이 적은 경우에는 유기물의 수소원자가 염소로 치환되어 생성되고, 이 때 분자량이 큰 화합물들이 선택적으로 반응하나(Stevens 등, 1985; Johnson과 Jensen, 1986), 염소주입량을 증가시키면 전구물질의 산화에 의해 원래의 유기물은 저분자 화합물로 산화되어 DBPs가 생성된다고 보고하고 있다(Trussell 와 Umphres, 1978; Miller 와 Uden, 1983). THMs 생성의 주요한 메카니즘은 메틸기를 포함하고 있는 유기물의 haloform 반응과 유사하며, 염기에 의해 촉진되는 이 반응은 가수분해단계와 할로젠화 단계로 구성되며, 속도결정단계는 이온화단계로서(Morrison 와 Boyd, 1980), 이 반응은 CH_3 기의 수소이온을 할로젠물질 (Cl_2 , Br^-)이 치환하는 형태이다. 따라서 Br^- 이 원수에 존재할 때 브롬화된 DBPs의 농도가 증가한다고 보고하고 있다.

DBPs의 생성능은 유기물 특성, 유기물 농도, 수온, pH, Br^- 농도, 염소주입량 및 접촉시간 등 다양한 인자에 의해 영향을 받는 것으로 보고되고 있다(Miller와 Uden, 1983; 송, 1997; Zhang과 Minear, 2002; 손 등, 2004).

유기물 특성에 따른 DBPs의 생성능(formation potential)은 고분자 물질이며 방향성의 특성이 강한 휴믹산은 단위 DOC당 생성되는 THMs와 TOX(total organic halide)의 생성능이 모두 높은 농도를 나타내어(Table 3 참조) 유기물 중 휴믹산이 가장 염소와의 반응이 가장 큰 것으로 보고하고 있으며(Croue 등, 1991), 또한 김(2002)은 낙동강 하류원수의 성상에 따라 유발되는 THMFP(trihalomethanes formation potential)와 TOXFP(total organic halides formation potential)의 분율을 확인한 결과 TOXFP의 경우 친수성성분이 약 60%, 소수성성분이 약 40% 생성하는 것으로 나타났으며, THMFP의 경우 친수성성분이 30%, 소수성성분이 약 40% 생성하므로 저분자 물질인 친수성성분이 THMFP 및 TOXFP의 중요한 역할을 하는 것으

로 보고하고 있다. 그리고 Collins 등(1985)은 염소와의 반응으로 생성되는 DBPs는 분자량의 분포, 유기물질의 방향성 및 포화도, 물에 대한 친화도 등과 같은 유기물질의 특성에 따라 그 양과 종류가 달라지기 때문에 염소처리의 결과 DBPs의 생성능을 정확히 예측하는 것은 불가능하나 일반적으로 분자량이 500 이하의 작은 물질들은 DBPs의 생성반응속도도 빠르고 THMs 생성의 50% 이상을 차지하며, 그 이상의 크기는 반응속도는 느리지만 나머지 50%를 생성하는 것으로 보고되고 있다.

Table 3. THMFP and TOXFP of the different extracts (Croue et al., 1991)

Fraction	UV254/DOC ($l \cdot m^{-1}/mg$)	Chlorine Demand ($mg Cl_2 / mg C$)	THMFP ($\mu g CHCl_3/ mgC$)	TOXFP ($\mu g/mgC$)
Humic acids	4.6	3 ± 0.2	51 ± 2	277 ± 34
Fulvic acids	3.1	1.4 ± 0.12	26 ± 2	140 ± 5
Hydrophilic acids	2.0	1.2 ± 0.2	21 ± 1.4	101 ± 12
Hydrophobic neutral	2.0	0.27	12	40

그리고 DBPs의 생성능은 DOC 농도와는 상관성이 있다고 보고되고 있으며 (Babcock와 Singer, 1979), pH 에 따라 차이를 보인다고 보고하고 있다. 즉, THMs의 생성능은 pH가 높을수록 증가하지만 HAAs의 생성능은 감소하는 것으로 보고하고 있다(Miller와 Uden, 1983; Stevens 등, 1985; Johnson과 Jensen, 1986; Pourmaghdas 등, 1993). 그리고 DBPs의 생성능에 미치는 수온의 영향은 수온이 높을수록 증가하며, 원수의 수온이 20°C 차이가 날 때 THMs의 생성능은 약 2배 정도 차이를 보인다고 보고하고 있다(Peter 등, 1980). 그리고 염소주입량 및 접촉시간을 증가시키면 전구물질의 산화에 의해 생성된 저분자량 화합물에 의해 THMs의 생성능이 증가한다고 보고하고 있다(Trussell 와 Umphres, 1978; Miller 와 Uden, 1983; 염 등, 2003).

이와 같은 DBPs의 생성능을 지역에 따라 살펴 보면, Krasner 등(1989)은 미국의 35개 정수장을 조사한 연구서 THMs이 가장 많이 검출되었으며, 그 다음으로 HAAs가 검출되었다고 보고하고 있으며, Singer(1994)는 미국의 North Carolina의 음용수에서 HAAs의 농도가 THMs의 농도보다 40% 높게 검출되었다고 보고하고 있으며, 또한 국내 한국과학기술원의 연구결과(환경부, 2001)에 의하면 전국 35개 정수장으로부터 1997년부터 2000년도까지 4년간 연 4회 16차례에 걸쳐 정수장과 4대강 수계별로 2개소씩 선정하여 정수된 물 시료 559개에 대해 DBPs의 생성능을 측정한 결과 HAAs 중 DCAA와 TCAA는 각각 전체 시료의 90% 및 84%에서 0.26-24.3 $\mu\text{g/L}$, 0.12-32.8 $\mu\text{g/L}$ 검출되었고, 이는 다른 HAAs에 비해 농도가 높았으며, HANs는 0.02-18.8 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었으며, 이 중 DCNA(Dichloroacetonitriles)이 다른 종에 비해 가장 높은 농도가 높았고, THMs 중에는 chloroform이 0.15-64.4 $\mu\text{g/L}$ 가 검출되었다고 보고하고 있다. 따라서 상기 결과로부터 각 DBPs의 생성능은 지역 및 조사시기에 따라 원수의 수질에 따라 큰 차이를 보임을 알 수 있다.

2) DBPs의 규제



먹는물 수질의 규제기준은 사람이 일생동안 하루 평균 2ℓ의 물을 마시는 것을 전제로 수자원 상태 등 자연환경, 경제수준, 생물학적 결과자료, 수질항목의 신뢰성 있는 측정가능성, 사고에 노출된 사람으로 부터의 역학조사자료, 건강위해성 평가자료, 정수처리기술 등을 종합적으로 고려하여 규제대상물질의 종류나 허용한도를 범 또는 권장사항으로 설정하여 관리하는 기준이다. 먹는물의 수질 규제기준은 시대에 따라 변하여 과거에는 주로 지표미생물, 지질성분, 중금속 등이었으나 현재는 소독부산물 및 농약 등 독성물질의 관리강화에 중점을 두고 변하고 있으며 그 농도도 mg/L수준에서 $\mu\text{g/L}$ 수준으로 강화되고 있다.

DBPs에 의한 수질기준은 1979년 EPA가 음용수에서의 THM 농도를 제한하기 시작하였고, WHO에서는 1984년 이의 농도규제기준을 설정한 이후 4년마다 새로운 규제기준을 마련하여 현재 19개항목에 대하여 관리하고 있으며, 그 후 1990년부터는 우리나라를 비롯한 많은 나라들이 기준을 마련하여 규제하고 있다. 그리고 최근 분석기술의 발달로 다른 DBPs, 예를 들면, 할로아세트산(HAAs, haloacetic acids), 할로아세토나이트릴(haloacetonitriles), 할로케톤(haloketones) 등에 분석기술이 확립되어 이들

DBPs에 관한 규제도 설정되고 있다.

현재 국내 먹는물에서 DBPs의 규제 정도와 방향은 미국과 같은 선진국에서 DBPs에 대한 유해성 평가와 정수에서의 농도 특성에 따라 크게 영향을 받고 있는데, 이는 아직 국내 기반이 DBPs에 대한 자체적인 유해성 검토 능력이 부족하거나 이미 DBPs에 대한 유해성 자료가 확보되어 있어 그럴 필요가 없기 때문이다.

미국의 경우 소독제와 DBPs에 관한 규정(Disinfectant/Disinfection By-product (D/DBPs) rule)을 통해 1998년 11월 이후 1단계(Stage 1) 규정이 적용되어 THMs는 80 $\mu\text{g/L}$, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid와 dibromoacetic acid 등의 다섯 종류들을 합한 HAA5는 60 $\mu\text{g/L}$ 를 넘지 않도록 규제하였고, 2003년 이후 2단계 소독제와 DBPs에 관한 규정(D/DBPs rule Stage 2)이 적용되어 THMs과 HAAs가 각각 40 $\mu\text{g/L}$, 30 $\mu\text{g/L}$ 으로 강화되었다(염 등, 2002). 국내에서 DBPs에 대한 규제는 THMs, 클로로포름 외에 2003년부터 시설규모 10만톤 이상의 정수장에서 시행하고 있으며, 2004년 7월부터 10만톤 이하의 정수장에서도 시행할 항목으로 최근 많은 주목을 받고 있는 변이원성유발물질인 HAAs와 클로랄하이드레이트(chloral hydrate), 디브로모아세토니트릴(dibromoacetonitrile), 디클로로아세토니트릴(dichloroacetonitrile), 트리클로로아세토니트릴(trichloroacetonitrile) 등 7개항목에 대하여 먹는물 수질기준을 설정해 규제하고 있다. 우리나라와 WHO 및 선진국에서 먹는물수질기준 중 DBPs의 수질 규제기준 항목 및 기준치를 Table 4에 나타내었다.

현재 국내에서 검출되고 있는 DBPs의 농도는 대부분이 수질 규제기준값 이하이지만 사람의 건강과 관련된 항목이므로 지속적인 관리 및 감시가 되어야 할 것으로 판단된다. 특히 상수원의 오염의 심한 원수를 취수원으로 사용하고 있는 정수장에서는 안전하고 수질기준에 적합한 수돗물을 생산하기 위하여 더 많은 산화제 및 약품을 사용하기 때문에 비교적 오염이 되지 않은 원수를 사용하고 있는 곳보다는 각종 DBPs의 생성정도가 높게 나타나 지속적인 관리 및 감시가 되어야 할 것으로 판단된다.

Table 4. The regulation standard of DBPs for drinking water in several countries (Ministry of Environment, 2001)

(unit : $\mu\text{g/L}$)

Compounds	Korea	WHO	USA	Japan
Total	7	19	3	10
Trihalomethane	100	-	80(40 [*])	100
Chloroform	80	200	-	60
Bromodichloromethane	-	60	-	30
Dibromochloromethane	-	100	-	100
Bromoform	-	100	-	90
Chloral hydrate	30	10 ^P	-	30 ^m
Dibromoacetonitrile	100	100 ^P	-	-
Dichloroacetonitrile	90	90 ^P	-	80 ^m
Trichloroacetonitrile	4	1 ^P	-	-
Chloroacetic acid	-	-	-	-
Dichloroacetic acid	100	50 ^P	-	40 ^m
Trichloroacetic acid	-	100 ^P	60(30 [*])	300 ^m
Monobromoacetic acid	-	-	-	-
Dibromoacetic acid	-	-	-	-
Formaldehyde	-	900	-	80 ^m
Cyanogen chloide (as CN)	-	70	-	-
Ethylendibromide	-	-	0.05 ^m	-
2,4,6-trichlorophenol	-	200	-	-
Monochloramine(mg/L)	-	3	-	-
Chlorite	-	200 ^P	-	-
Bromate	-	25 ^P	-	-
Chlorine (mg/L)	-	5(0.6-1.0)	-	-

^P provisional guideline value; () aesthetic guideline value; ^m monitoring compounds; * the regulation standard applied after 2003.

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구의 DBPs의 생성능 검토를 위해 사용된 국내 상수원수는 다음과 같다.

① 경남 함안군 칠서정수장 수원지에서 채수한 낙동강 원수(N-RW)

② 채수한 낙동강 원수를 정밀여과(hollow fiber-polyacrylonitrile, pore size: 0.01 μm) 및 역삼투압(Hydronautics Ltd., ESNA-2540, Spiral wound with polyamines, salt exclusion ratio 99.4%)에 의해 농축하였고, 이를 standard methods(1998)의 방법에 따라 분리한 친수성 성분(hydrophilic fraction: N-HPI) 및 소수성 성분(Hydrophobic fraction: N-HPO)

- N-HPI 및 N-HPO의 분리과정은 다음과 같다.

낙동강 상수원수(N-RW)의 농축수를 염산으로 pH 2가 되도록 조절한 후 Amberlite XAD-8 resin (Rhom 와 Haas, Philadelphia, PA.)이 충전된 유리칼럼에 대략 0.5-1 mL/min의 속도로 통과시킨 후, 초기 10 mL 가량의 여과수를 폐기하고 난 후에 여과수를 채취하여 N-HPI 시료로 하였다.

N-HPO 시료는 XAD-8 resin에 흡착된 것을 0.1N NaOH 50 mL를 XAD-8 resin 이 충전된 유리칼럼(pyrex glass column, 2 cm i.d. x 25 cm long)에 상향류로 흘러 보내 탈착시킨 후 염산을 사용하여 pH 2까지 낮추고, 양이온 교환 수지(Bio-Rad AG-MP-50, Richmond, Calif., USA)에 0.5 mL/min 속도로 여과시켜 여과수를 채취하였다. 분리된 N-HPI 및 N-HPO 시료는 사용하기 전에 HNO_3/NaOH 를 사용하여 pH 6-8로 조정하였다. N-HPO와 N-HPI는 DOC 농도, 시료의 양 및 실험의 편의성 등을 고려하여 30-70배 희석하여 사용하였다.

여기서 XAD-8 resin은 사용하기 전에 resin 자체의 DOC 농도가 높기 때문에 soxhlet 추출장치를 이용하여 hexane, methanol, acetonitrile(HPLC grade, Merck, Germany)로 각각 24시간 동안 추출한 후, 0.1 N-NaOH 용액에 침지시켜 24시간 세

척한 후 상기 유리칼럼에 충전시켜 3차 증류수, 0.1 N-NaOH, 0.1 N-HCl을 사용하여 유출수의 DOC 농도가 0.2 mg/L 이하로 될 때 까지 세척을 하여 사용하였다(Leenheer, 1981).

③ 대조 유기물로 사용된 휴믹산(humic acid) 시료는 휴믹산(Aldrich Chemical Co., USA)을 2.5g 취하여 0.1N-NaOH 500 ml에 녹인 후(5g/L) 정성용 여지(Whatman) 및 0.45 μm GF/C filter로 여과한 후 이를 0.2-2.0 mg/L로 희석하고, 0.1N-HNO₃/NaOH로 pH 6-8로 조정하였다(HA).

④ 제주도 서귀포시 강정수원지로부터 채수한 원수(G-RW)

⑤ 제주도 광역상수도의 수자원으로 사용되고 있는 회천 지하수(H-GW)

상기 시료의 수질 특성은 Table 5와 같다. N-RW로부터 분리한 소수성 성분(N-HPO)과 친수성 성분(N-HPI)의 비는 56% : 44%로 염(2003)이 보고한 한강 원수와 유사한 결과이나 이 등(1999) 및 황 등(1999)이 보고한 국내 상수원수 중에 친수성 성분이 50-70%정도로 소수성 성분보다 높다는 결과와 상이함을 보였는데, 이는 상수원수의 지역적 특성 및 채수 시기에 따라 차이가 있음을 보여 주고 있다. pH는 7.0-7.8범위를 보였고, Br⁻ 농도는 N-RW에서 0.08 mg/L, 이로부터 농축하여 분리한 N-HPO 및 N-HPI에서 각각 0.87 mg/L 및 0.81 mg/L를 보였으며, G-RW는 0.02 mg/L, H-GW는 0.03 mg/L를 보였다.

NOM의 물리화학적 특성을 나타내며 UV₂₅₄/DOC x 100($\ell \cdot \text{m}^{-1}/\text{mgC}$)로 정의되는 SUVA (specific UV absorbance)는 미국의 Forge pond로부터 분리된 각 NOM으로부터 강한 소수성 산인 휴믹산은 6이상, 펠빅산은 4이상으로 높은 값을 보이며, 중성의 친수성 성분(다당류 등)은 중간 정도의 SUVA(3.4-4), 중성 및 염기성의 소수성 성분 및 친수성 산은 1 이하의 낮은 값을 보이며(Reckhow 등, 1992; Edzwald, 1993), 수중 휴믹산, 펠빅산 및 여러 가지 원수로부터 얻어진 SUVA 데이터를 이용하여 DOC 특성을 검토한 바에 의하면 그 값이 4-5이면 수중 DOC는 낮은 SUVA값의 DOC와 비교했을 때 주로 소수성의 방향족 고분자인 휴믹질로 구성되어 있으며, SUVA값이 3이하이면 높은 SUVA값의 DOC와 비교하였을 때 주로 친수성의 방향족이 적은 저분자 유기물인 비 휴믹질로 구성되어 있다고 제시하였다(Edzwald와 van Benschoten, 1990). 본 연구에서 사용된 SUVA값은 1.15-8.11의 범위로 다양한 값을 보였으며, 이를 상기에서 제시된 값과 비교하면 제주도 하천수(G-RW) 및 지하수 원

수(H-GW)의 DOC는 방향족 고분자 유기물인 휴믹 성분으로 구성되어 있고, 낙동강 상수원수로부터 분리한 소수성 성분(N-HPO)은 2.19로 상기 국외의 보고와 비교하였을 때 낮은 값을 보였으며, 이 결과는 염 등(2003)이 보고한 한강 원수(2.1) 및 수원의 원천 지하수(2.4)에서의 값과 유사하고, Huang과 Yeh(1997)이 보고한 대만 Feng-San 정수장 원수로부터 분리한 각 소수성 성분의 값 0.77-1.99 보다는 높은 값을 보였다. 이런 결과로부터 상수원수 소수성 성분의 SUVA값은 지역에 따라 상당한 차이를 보임을 알 수 있다. 본 소수성 성분(N-HPO)의 SUVA값을 Edzwald와 van Benschoten(1990)이 제시한 NOM의 특성에 따른 SUVA값과 비교하여 분석하면 이의 특성은 비교적 분자량이 낮은 유기물로 구성되어 있을 것으로 추정된다. 그리고 친수성 성분(N-HPI)은 1.15로 주로 친수성 산으로 구성되어 있다고 사료되며, 그리고 낙동강 상수원수(N-RW)는 N-HPO와 N-HPI가 56:44의 비로 혼합된 것으로 저분자의 소수성 및 친수성 유기물로 구성되어 있다고 사료된다.

Table 5. Water quality characteristics of raw water samples used in this study

Item	N-HPO	N-HPI	HA(1mg/L)	N-RW	G-RW	H-GW
pH	7.0	7.0	7.0	7.0	7.4	7.8
DOC(mg/L)	32.36	27.63	0.535	2.66	0.48	0.37
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.711	0.319	0.042	0.048	0.031	0.030
SUVA ¹⁾ (ℓ · m ⁻¹ /mg)	2.19	1.15	7.92	1.84	6.45	8.11
Br ⁻ (mg/L)	0.87	0.81	ND	0.08	0.02	0.03
NH ₃ -N(mg/L)	ND ²⁾	ND	ND	0.24	ND	ND
Fraction(%)	56	44	-	-	-	-

¹⁾ specific UV absorbance(UV₂₅₄/DOC × 100), ²⁾ not detected.

2. 실험방법

모든 시료는 4℃에서 냉장 보관하였으며, 시료의 용존성 유기물 측정을 위해 시료를 0.45 µm GF/C filter로 여과한 후 DOC와 254 nm에서 흡광도를 측정하였다. DOC는 TOC analyzer(Shimadzu TOC-V_{CPH})로 total carbon(TC) 농도와 inorganic carbon(IC) 농도를 측정하여 그 차이로부터 구하였으며, UV₂₅₄는 UV-Visible spectrophotometer(Shimadzu UV-1601)로 측정하였다. 시료 중의 Br⁻은 Ion chromatograph (Dionex 500)로, NH₃-N는 흡광광도법(Indophenol법, Shimadzu UV-1601), pH는 pH meter(Orion 250A)를 사용하여 측정하였다.

DBPs(THMs, HAAs)의 생성능 시험은 먹는물 수질공정시험방법(2002) 및 Standard methods(1998)에 준하여 측정하였으며, 이를 간단히 정리하면 다음과 같다. 시료의 pH를 6-8로 조정하고, 시료 DOC 농도의 4배에 해당되는 염소농도를 주입한 후(염 등, 2003) 일정한 온도의 항온배양기에서 30분-6일 배양하였고, 반응 후 배양 후 바로 DPD방법에 의한 잔류염소 측정기(Orbeco-Hellige, model 942-001)를 이용하여 잔류염소농도를, 탁도는 탁도계(HACH 2100)를 사용하여 측정하였으며, 잔류염소에 의한 추가적인 THMs, HAAs 생성을 억제하기 위해 소량의 Na₂S₂O₃ 및 NH₄Cl을 첨가하였다.

배양된 시료에서 생성된 DBPs 중 THMs 성분은 chloroform(CHCl₃), bromodichloromethane(CHCl₂Br), dibromochloromethane(CHClBr₂), bromoform(CHBr₃)에 대해 autosampler(Varian Archon Purge and Trap Autosampler)를 부착한 Purge & Trap 장치(Tekmar Dohrmann 3100)를 이용하여 GC(Varian CP 3800)/MS(Varian saturn 2200)로 측정하였으며, 이때의 운전조건은 Table 6에 나타내었다.

배양된 시료에서 생성된 DBPs 중 HAAs 성분은 monochloroacetic acid(MCAA, Aldrich, 99.8%), monobromoacetic acid(MBAA, Supelco, 99.9%), dichloroacetic acid(DCAA, Wako, 99.7%), trichloroacetic acid(TCAA, Wako, 99.8%), bromochloroacetic acid(BCAA, Fluka, 97%), bromodichloroacetic acid(BDCAA, Supelco, 99.9%), dibromoacetic acid(DBAA, Fluka, 98%), chlorodibromoacetic acid(CDBAA, Supelco, 99.9%), tribromoacetic acid(TBAA, Fluka, 98%) 등의 9가지 HAAs에 대해 황산 산

성조건에서 MTBE(methyl tert-butyl ether)로 추출한 후 황산/메탄올용액으로 메틸 유도체화하여 autosampler(Varian CP 8200) 및 GC-ECD(Varian CP 3800)를 사용하여 측정하였으며, 이들의 운전조건을 Table 7에 나타내었다. 검량선은 분석시료의 종류에 따라 4가지 농도를 조제하여 실험하였으며, 모든 표준물질의 결정계수 (r^2)는 99%이상의 매우 양호한 직선성을 나타내었다. THMs 및 HAAs의 검출한계는 S/N=3으로 설정하여 측정하였다.

유기물 특성에 따른 DBPs 생성능은 낙동강 상수원수(N-RW)로부터 농축·분리한 소수성 성분(N-HPO), 친수성 성분(N-HPI)은 30-70배 희석한 시료에 대해, 그리고 대조시료로 대표적 소수성 성분인 HA는 0.2-2.0 mg/L에 대해 살펴 보았고, 기타 상수원수 종류에 따른 DBPs의 생성능은 낙동강 상수원수(N-RW), 제주도 서귀포시 강정수원지 원수(G-RW) 및 제주도 광역수자원으로 이용되고 있는 회천 지하수(H-GW) 시료는 채수한 시료를 그대로 각 시료의 DOC 농도에 대해 염소농도를 4배로 첨가하여 염소접촉시간, 반응온도 및 pH의 영향을 검토하였다. 염소접촉시간의 영향은 30분-6일, Br^- 농도는 0-2.0 mg/L, pH는 6-8, 온도는 5-25°C 범위에서 검토하였다.



Table 6. The operating conditions of purge & trap apparatus, auto sampler, gas chromatograph and mass spectrometer

Autosampler for	
Purge and Trap	Varian Archon Purge and Trap Autosampler
Sample loop	5mL
Sample vial	40mL
1) Purge & Trap App.	Tekmar Dohrmann 3100 sample concentrator
Purge time	11 min
Purge flow	30 mL/min
Sample mount	30 °C at low
Spurge vessel	5 mL
Trap	Desorb 2 min at 250 °C
	Bake 10 min at 260 °C
Gas chromatograph	Varian CP 3800
<u>Instrumental Setting</u>	
Column	624 CB(WCOT fused silica), 30 m long x 0.32 mm i.d. x 1.80 um film thickness
Injection type, mode	1177, split ratio 30
Injector Temp.	160°C
Carrier gas	He
Column flow	1 mL/min
<u>Temperature Program</u>	
30°C, hold 4min, 5°C/min to 60°C, 10°C/min to 180°C, hold 3min	
Mass Spectrometer	Varian Saturn 2200
Manifold temp.	125°C
Scan rate	1.0 s/scan
Filament delay	4.0 min
Background mass	45 u
Mass range	47 u to 260 u

Table 7. GC operating conditions for analysis of HAAs

<u>Instrument</u>	Varian CP 3800, USA
<u>Detector</u>	Electron Capture Detector(ECD)
<u>Instrumental Setting</u>	
Injection Volume	2ul
Injection type, mode	1177, splitless
Detector Temp.	280°C
Injector Temp.	160°C
Carrier gas	N ₂
Column flow	1 ml/min
S/N	3
<u>Temperature Program</u>	
Oven temp.	40°C
Initial time	7min
Ramp rate	3°C/min
Final temp.	120°C
Final time	4min
Ramp rate A	10°C/min
Final temp. A	220°C
Final time A	2min(tatal 49.67min)
<u>Column : DB - 1701</u>	
Material	14% Cyanopropylphenyl
Length	30m
Internal diameter	0.32mm
Stationary phase	DB-1701
Film thickness	0.25um

IV. 결과 및 고찰

1. 유기물 특성에 따른 THMs 및 HAAs의 생성 특성

유기물 특성에 따른 THMs 및 HAAs의 생성 특성을 검토하기 위해 N-HPO, N-HPI 및 HA를 대상으로 이의 DOC 농도에 대해 일정 비율로 염소농도를 주입한 후 일정온도의 항온배양기에서 일정시간 배양하여 THMs 및 HAAs의 생성능을 살펴 보았다.

1) 염소접촉시간의 영향

수 중 유기물과 염소와 반응결과 생성되는 DBPs의 생성능은 유기물 특성 및 염소와의 접촉시간에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다(Huang과 Yeh, 1997; 염, 2003). 유기물 특성에 따라 염소와의 접촉시간에 따른 THMs 및 HAAs의 생성능을 검토하기 위해 50배 희석한 N-HPO([DOC]= 0.647 mg/L), N-HPI([DOC]= 0.557 mg/L) 및 1 mg/L의 HA([DOC]= 0.535 mg/L)에 대해 각 시료 DOC의 4배 염소농도를 주입하여 20℃ incubator에서 0.5, 1, 3, 6, 18, 24, 48, 72, 96, 120, 144시간 경과 후 THMs 및 HAAs를 측정하여 그 결과를 Fig. 1-5에 나타내었다.

Fig. 1은 유기물 특성에 따라 염소접촉시간에 따른 DOC 농도에 대한 THMs 생성능(trihalomethanes formation potential, THMFP)을 나타낸 것으로, 그림에서 보여지는 바와 같이 염소접촉시간이 증가할수록 THMFP이 증가함을 알 수 있다. 예를 들면, 6일 염소접촉 후의 THMFP/DOC은 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 각각 42.6, 36.7, 47.8 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 으로 1일 때의 19.3, 19.2, 16.6 $\mu\text{g}/\text{mgC}$ 으로 6일 염소접촉시간의 THMFP/DOC은 1일 염소접촉에서 보다 각각 2.2배, 1.9배, 2.9배 비율로 증가하였다. 그리고 각 유기물의 염소접촉시간에 따른 THMFP/DOC를 살펴 보면 N-HPO 및 N-HPI에 대해서는 각 염소접촉시간에 관계없이 비슷한 농도를 보였으나, 순수한 강한 소수성 성분인 HA는 48시간까지는 N-HPO, N-HPI과 비슷한 생성능을 보였으나

접촉시간이 증가할수록 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 수중에 강한 소수성 산인 휴믹산이 함유되어 있는 시료의 경우 THMFP/DOC는 짧은 시간에서는 낮으나 염소접촉시간이 증가될수록 크게 증가함을 알 수 있다.

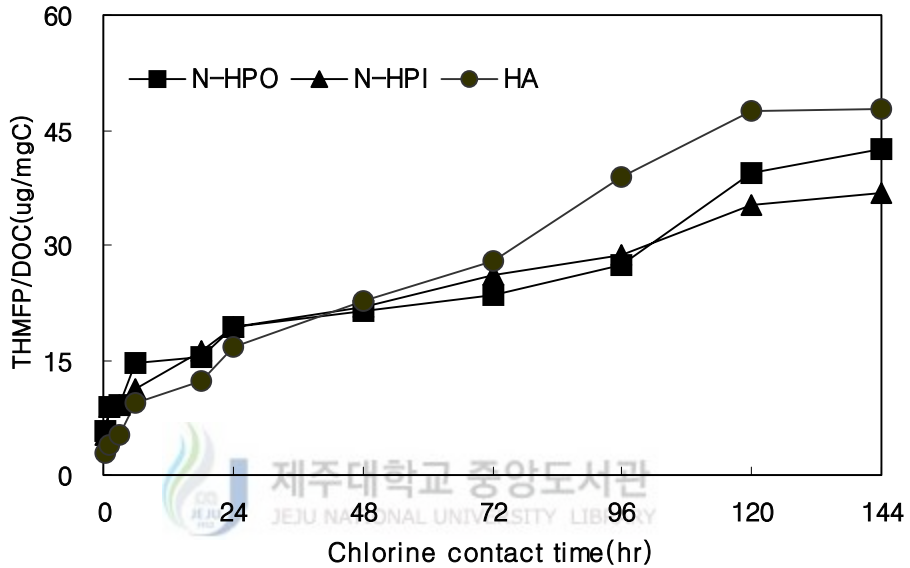


Fig. 1. Trihalomethanes formation potential (THMFP) per DOC with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The concentrations of DOC for N-HPO, N-HPI and HA were 0.647, 0.557 and 0.535 mg/L, respectively. The chlorine dosage, initial solution pH and reaction temperature were $[Cl_2]/[DOC] = 4$, pH 7, respectively.

Fig. 2는 상기 각 유기물에 대해 염소접촉시간(1-6일)에 따른 총 THMs에 대한 $CHCl_3$ 및 brominated THMs의 생성 비율을 나타낸 그림으로, N-HPO의 경우 $CHCl_3$ 이 90% 이상, brominated THMs($CHCl_2Br$)이 10% 미만, HA의 경우 전부 $CHCl_3$ 이고, N-HPI는 $CHCl_3$ 이 43-47%, brominated THMs($CHCl_2Br$ 36-41%, $CHClBr_2$ 15-20%)이 53-57%으로, 소수성 유기물 성분은 염소처리시 생성되는 THMs는 대부분 $CHCl_3$ 으로 생성되며, 친수성 유기물 성분은 brominated THMs이 $CHCl_3$ 보다 높은 비율로 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 본 반응조건에서는 $CHBr_3$ 는 생성되지 않았다.

이러한 결과는 염 등(2003)이 보고한 한강 원수 및 수원의 원천 지하수 원수에 대해 3일, 7일 접촉하였을 때 THMs 중 CHCl_3 이 차지하는 비율은 소수성 성분은 94-97%, 친수성 성분은 15-47%의 비율을 보인다는 결과와 유사함을 알 수 있다.



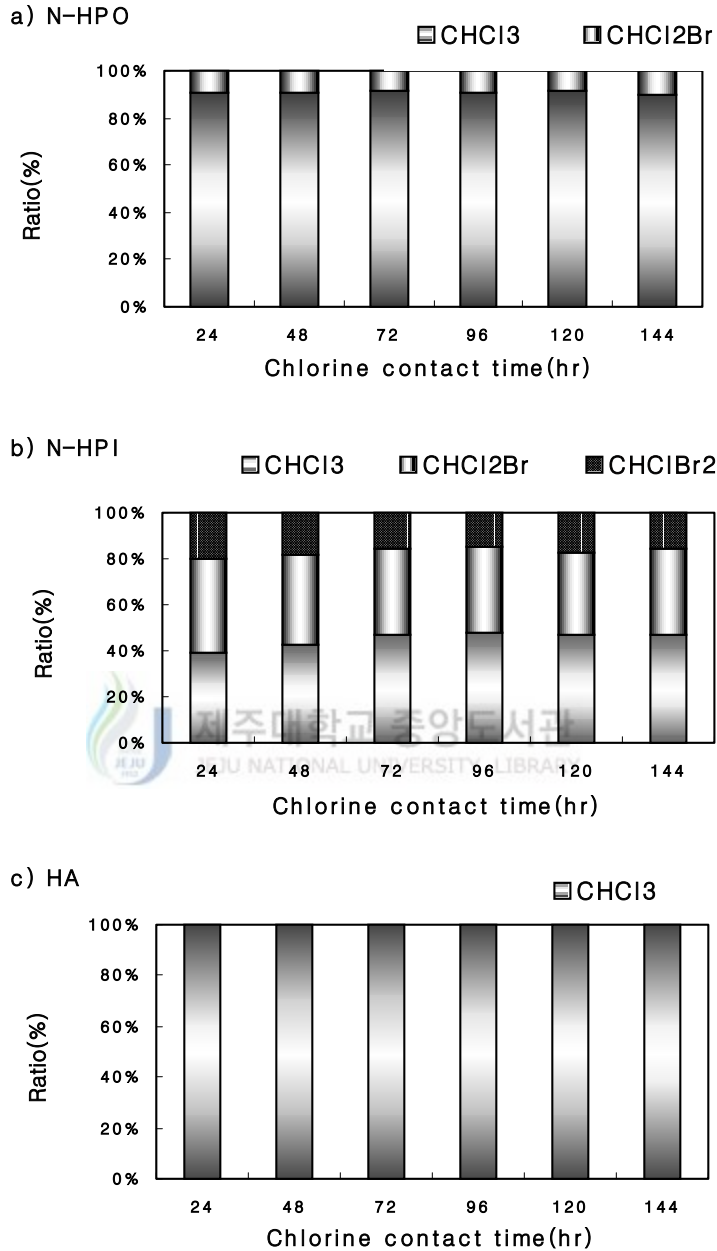


Fig. 2. The ratio of CHCl₃FP and brominated THMFP to total THMFP with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1.

Fig. 3은 상기 유기물에 대해 염소접촉시간에 따른 HAAFP/DOC을 나타낸 것으로 THMF/DOC와 마찬가지로 염소접촉시간이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다.

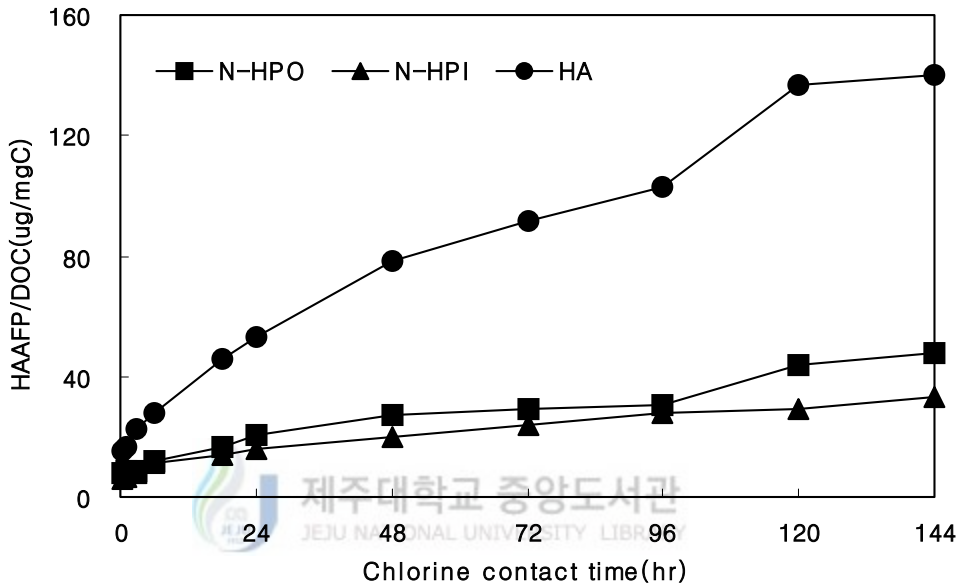


Fig. 3. Haloacetic acids formation potential (HAAFP) per DOC with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1.

그러나, Fig. 4에서 보여지는 유기물 특성에 따른 THMF/DOC 및 HAAFP/DOC는 차이를 나타냄을 알 수 있었다. N-HPO의 경우 THMF보다 HAAFP이 높으며, N-HPI의 경우 THMF과 HAAFP는 비슷하고, HA는 HAAFP가 THMF보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 즉, 1-6일 염소접촉시간에서 HAAFP는 THMF와 비교하여 보면 N-HPO의 경우 1.1-1.3배, N-HPI의 경우 각각 0.8-1.1배, HA의 경우 각각 2.6-3.5배 높았다. 따라서 소수성 유기물 성분은 염소처리시 THMF보다 HAAFP에 기여하며, 친수성 성분은 거의 비슷한 비율로 THMF과 HAAFP에 기여함을 알 수 있었다. 염 등(2003)은 한강 원수 및 수원의 원천 지하수 원수에 대해 보고된 3일, 7일 염

소점촉시 소수성 성분은 친수성 성분보다 HAAFP이 THMFP에 비해 각각 1.8-2.4배, 1.3-1.4배, 친수성 성분은 각각 0.9-1.1배, 1.3-2.9배 생성되었다고 보고하였는데, 상기 결과를 염 등의 결과와 비교하면, 7일 친수성 성분에서의 결과를 제외하면 유사한 경향을 보임을 알 수 있다. 그러나 손 등(2004)이 낙동강 매리 원수에 대해 2002년 6월부터 2003년 10월 동안 4회의 결과에서 24시간 염소점촉시 HAAFP은 THMFP에 비해 친수성 성분의 경우 0.9-1.9배, 소수성 성분은 0.4-0.5배 보였다고 보고하고 있는데, 이 결과는 특히 소수성 성분에 대해서는 본 연구결과와 반대의 경향을 보였다. 이는 원수의 수질 및 염소점촉시간 차이에 기인되는 것으로 사료된다. 특히 pH는 6.4-8.6, 탁도는 3.5-745 NTU로 큰 차이를 보였다고 보고하고 있고, 또한 그들의 연구에서는 제시되지 않았지만 수중의 Br^- 농도 차이도 THMFP 및 HAAFP 분율에 크게 기여하는 것으로 판단된다.

Table 8-10은 상기 유기물에 대해 염소점촉시간에 따라 생성되는 각 HAAFP의 총 HAAFP에 대한 비율을 나타낸 것으로 N-HPO의 경우 DCAA와 TCAA합의 생성능이 총 HAAFP의 95-99%, BCAA의 생성능이 1-5%, N-HPI의 경우 DCAA와 TCAA 합이 62-74%, BCAA의 생성능이 20-26%, DBAA 생성능이 5-8%, BDCAA 생성능은 0-8%, HA의 경우 DCAA와 TCAA 합이 100%로 소수성 성분의 유기물로부터 생성되는 HAAs는 대부분이 DCAA와 TCAA이며, 친수성 성분의 유기물로부터 생성되는 HAAs는 DCAA와 TCAA 외에 BCAA, DBAA, BDCAA 등의 brominated HAAs도 다소 생성됨을 알 수 있었고, 이와 같은 결과는 염 등(2003)이 사용한 한강 원수 및 수원역의 원천 지하수 원수에 대해 보고한 결과와 거의 유사하였다. MCAA, MBAA, CDBAA 및 TBAA 등은 모든 유기물 시료에서 생성되지 않았다.

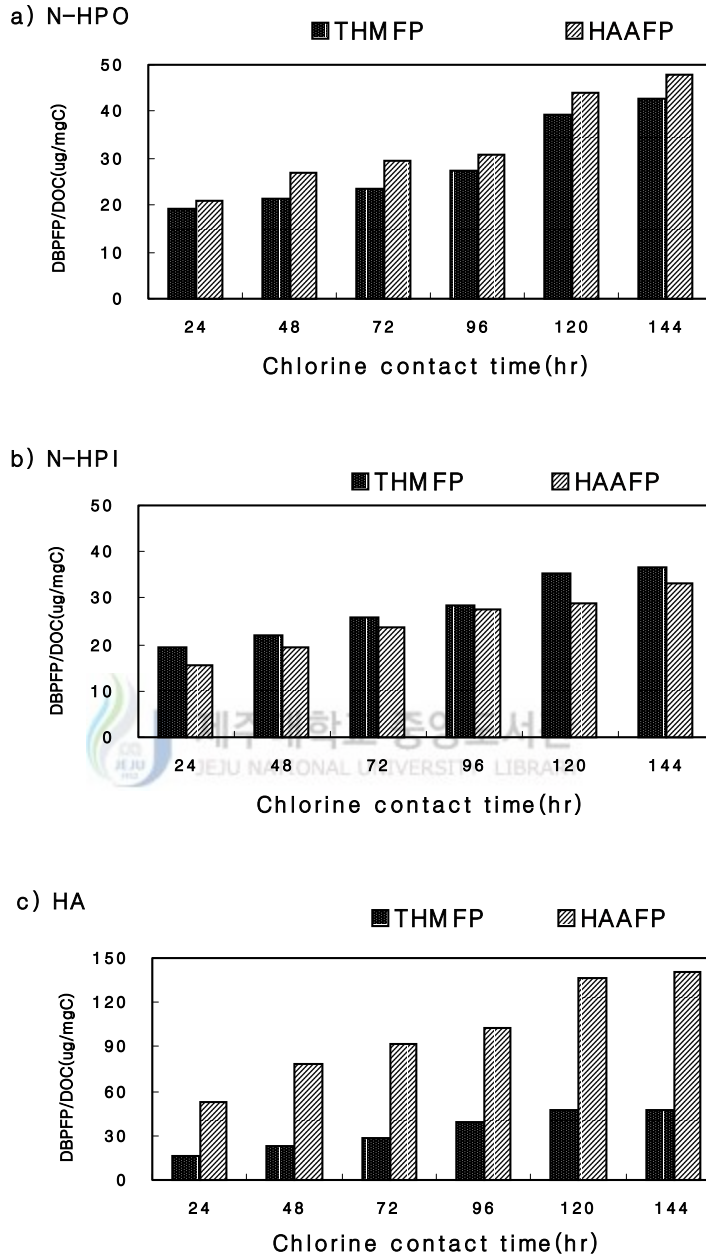


Fig. 4. Comparison of THMFP and HAAFP per DOC with chlorine contact time for N-HPO, N-HPI and HA. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1.

Table 8. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for N-HPO

Chlorine contact time(hr)	DCAAFP /HAAFP(%)	TCAAFP /HAAFP(%)	BCAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
0.5	52	43	5	95
1	51	45	4	96
3	48	47	5	95
6	51	48	1	99
18	46	53	1	99
24	43	54	3	97
48	42	54	4	96
72	45	51	4	96
96	43	53	4	96
120	45	51	4	96
144	46	50	4	96



Table 9. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for N-HPI

Chlorine contact time(hr)	DCAAFP /HAAFP(%)	TCAAFP /HAAFP(%)	BCAAFP /HAAFP(%)	BDCAAFP /HAAFP(%)	DBAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
0.5	44	30	20	0	6	74
1	46	28	20	0	6	74
3	43	28	22	0	7	71
6	44	26	23	0	7	70
18	44	24	24	0	8	68
24	42	26	24	0	8	68
48	43	25	26	0	6	68
72	42	20	24	8	6	62
96	44	21	23	7	5	65
120	43	19	24	8	6	62
144	45	20	21	8	6	65

Table 10. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for HA

Chlorine contact time(hr)	DCAAFP /HAAFP(%)	TCAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
0.5	51	49	100
1	49	51	100
3	46	54	100
6	44	56	100
18	42	58	100
24	40	60	100
48	36	64	100
72	34	66	100
96	36	64	100
120	32	68	100
144	32	68	100



2) 유기물 농도의 영향

수중 유기물 농도는 THMs의 생성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(송, 1997). 본 연구에서는 유기물 특성에 따라 유기물 농도의 변화에 따른 THMFP 및 HAAFP을 살펴보기 위해 상기 유기물의 농도를 변화시키고 이에 따른 염소주입농도를 각 시료 DOC의 4배를 주입하고 24시간 동안 반응시켜 THMFP 및 HAAFP을 Fig. 5에, DOC농도에 대한 THMFP 및 HAAFP을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5, 6에서 보여지는 바와 같이 유기물 농도가 증가함에 따라 THMFP 및 HAAFP은 증가하나 DOC 농도 당 THMFP 및 HAAFP은 감소함을 알 수 있다. 유기물 특성에 따라 유기물 농도의 증가에 따른 THMFP 및 HAAFP, THMFP/DOC 및 HAAFP/DOC를 살펴 보면 N-HPO의 경우 DOC가 0.54 mg/L에서 1.08 mg/L로, N-HPI의 경우 0.46 mg/L에서 0.92 mg/L, HA의 경우 0.54 mg/L에서 1.08 mg/L로 각 유기물의 농도를 2배로 증가하였을 때, N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 THMFP은 각각 1.72배, 1.87배, 1.82배, HAAFP은 각각 1.61배, 1.51배, 1.75배, THMFP/DOC

은 각각 0.86배, 0.88배, 0.90배, HAAFP/DOC은 각각 0.81배, 0.75배, 0.87배로 THMFP 및 THMFP/DOC은 유기물 종류에 관계없이 유사한 경향을 보였으나 HAAFP 및 HAAFP/DOC은 유기물의 소수성이 클수록 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다.

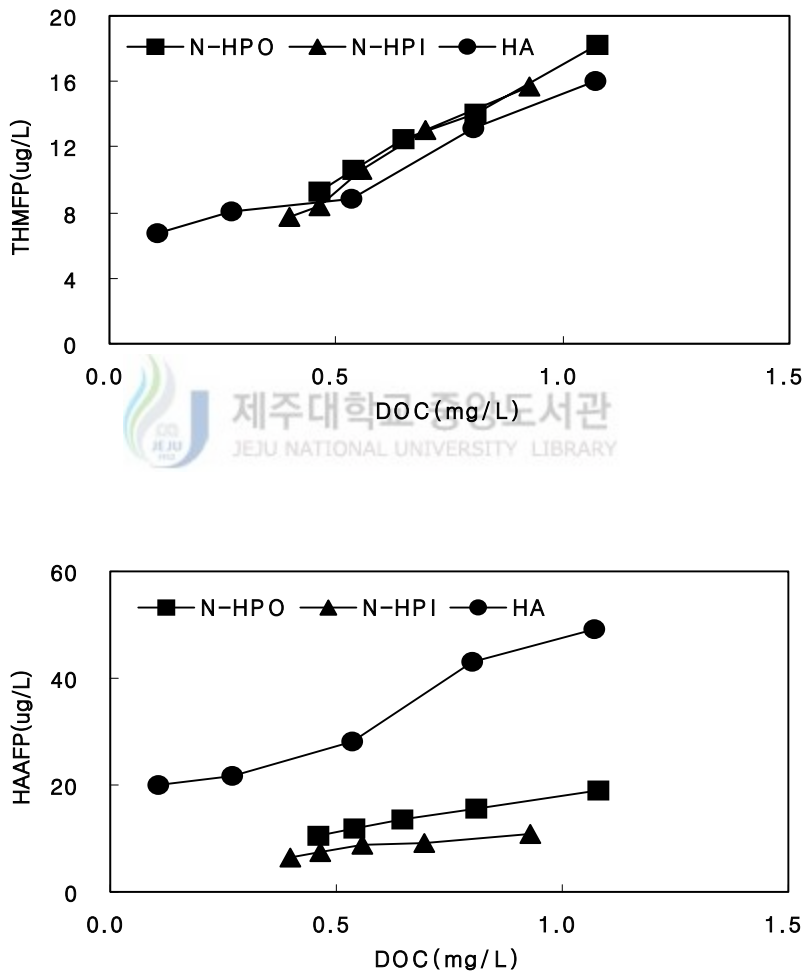


Fig. 5. The effect of organic matter concentration on THMFP and HAAFP for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

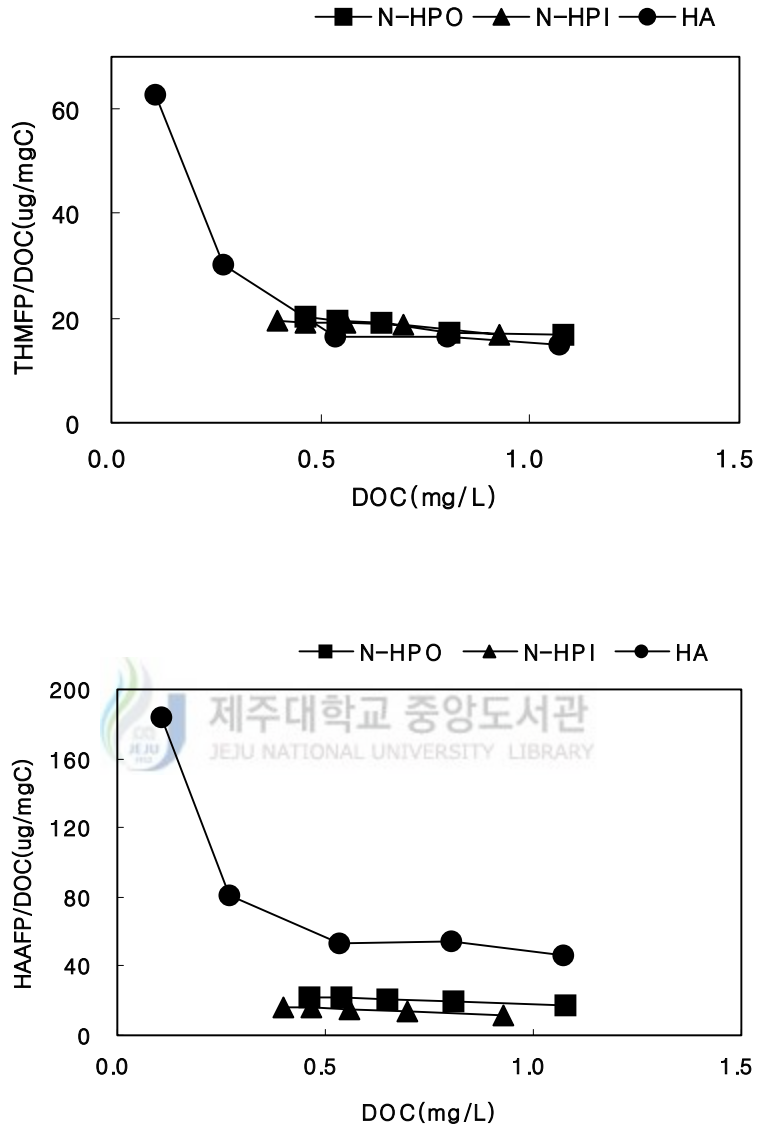


Fig. 6. The effect of organic matter concentration on THMFP/DOC and HAAFP/DOC for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

3) Br⁻ 농도의 영향

Br⁻ 이온을 함유하는 상수원수의 염소처리시 Br⁻에 염소의 작용으로 인해 brominated DBPs가 생성되며, 이의 생성능은 Br⁻ 농도, 유기전구물질의 특성에 좌우된다고 보고되고 있다(Huang과 Yeh, 1997; 송, 1997). 그러나 이에 대한 연구는 유기물로 대부분 휴믹산에 대해, 그리고 DBPs는 THMs에 대해 연구가 수행되었다(Minear 등, 1980; Oliver, 1980; Stevens 등, 1980). 본 연구에서는 유기물 특성 및 Br⁻ 농도에 따른 DBPs의 생성능을 검토하기 위해 상기 유기물에 대해 Br⁻ 농도를 0, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 각각 조제하여 염소농도를 시료 DOC 농도의 4배를 첨가한 후 24시간 반응시켰을 때 THMFP/DOC 및 HAAFP/DOC와 생성되는 각 화학종을 검토하였다. Fig. 7과 8은 첨가된 Br⁻ 농도에 따른 각 유기물의 THMFP/DOC 및 HAAFP/DOC를 나타낸 것으로, 그림에서 보여지는 바와 같이 첨가되는 Br⁻ 농도가 증가함에 따라 첨가되지 않았을 때 보다 THMFP는 N-HPO의 경우 3.13-4.12배, N-HPI의 경우 2.29-2.50배, HA의 경우 5.98-7.57배로 첨가되는 Br⁻ 농도가 증가함에 따라 THMFP/DOC는 크게 증가하였으며, 또한 유기물 종류에 따라 차이를 보임을 알 수 있었다. 즉, 유기물의 소수성이 강할수록 THMFP/DOC는 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 송(1997)이 HA에 Br⁻ 농도를 0.1-3.2 mg/L를 첨가하고 염소접촉 시간을 24시간으로 하였을 때 THMs의 생성능은 첨가하지 않았을 때 보다 1.4-6.9배 증가하였다는 결과와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

Fig. 8은 첨가되는 Br⁻ 농도 증가에 따른 HAAFP/DOC를 나타낸 것으로 첨가되지 않았을 때 보다 N-HPO는 0.64-0.52배, N-HPI는 0.75-0.68배, HA는 1.01-1.13배로 유기물 종류에 따라 차이를 보이며, 강한 소수성 산인 HA만이 거의 변화가 없었으나 N-HPO와 N-HPI는 오히려 크게 감소함을 알 수 있었다. 이는 N-HPO의 경우 Br⁻이 첨가되지 않았을 때 대부분을 차지하고 있는 DCAA와 TCAA가 Br⁻ 농도의 증가에 따라 크게 감소하였으나 이에 대응하는 brominated HAAs가 생성되지 않았기 때문이고, N-HPI의 경우 Br⁻이 첨가되지 않았을 때 역시 대부분을 차지하고 있는 DCAA, TCAA 및 BCAA가 Br⁻ 농도의 증가에 따라 크게 감소하였으나 이에 대응하는 brominated HAAs가 생성되지 않았기 때문이다. 그러나 HA의 경우 Br⁻이 첨가되지 않았을 때 대부분을 차지하고 있는 DCAA와 TCAA가 Br⁻ 농도의 증가에 따라 크게 감소하였으나 이에 대응하는 brominated HAAs가 생성되었기 때문에 HAAFP

은 Br^- 농도 변화에 따라 거의 변화를 보이지 않았다. 소수성 시료인 N-HPO와 HA를 비교하면 본 반응조건에서 N-HPO는 Br^- 농도의 증가에 따라 첨가되지 않았을 때 대부분을 차지하고 있는 DCAA와 TCAA(98%)가 35-28%로 감소하고 DBAA는 46-66%로 증가하였으나 HA의 경우 Br^- 첨가하지 않았을 경우 생성되는 DCAA와 TCAA는 DBAA와 TBAA가 각각 34-39%, 35-52%로 같은 소수성 유기물이라 하더라도 이를 구성하는 유기물에 따라 생성되는 HAAs의 생성능 및 생성되는 화학종에 차이를 보임을 알 수 있었다(Fig. 10 참조). 즉, 소수성 성분 중에서 HA의 함량이 증가할수록 Br^- 농도의 증가에 따라 HAAFP는 Br^- 이 첨가되지 않았을 경우와 비교하여 그 차이는 적을 것으로 판단된다.



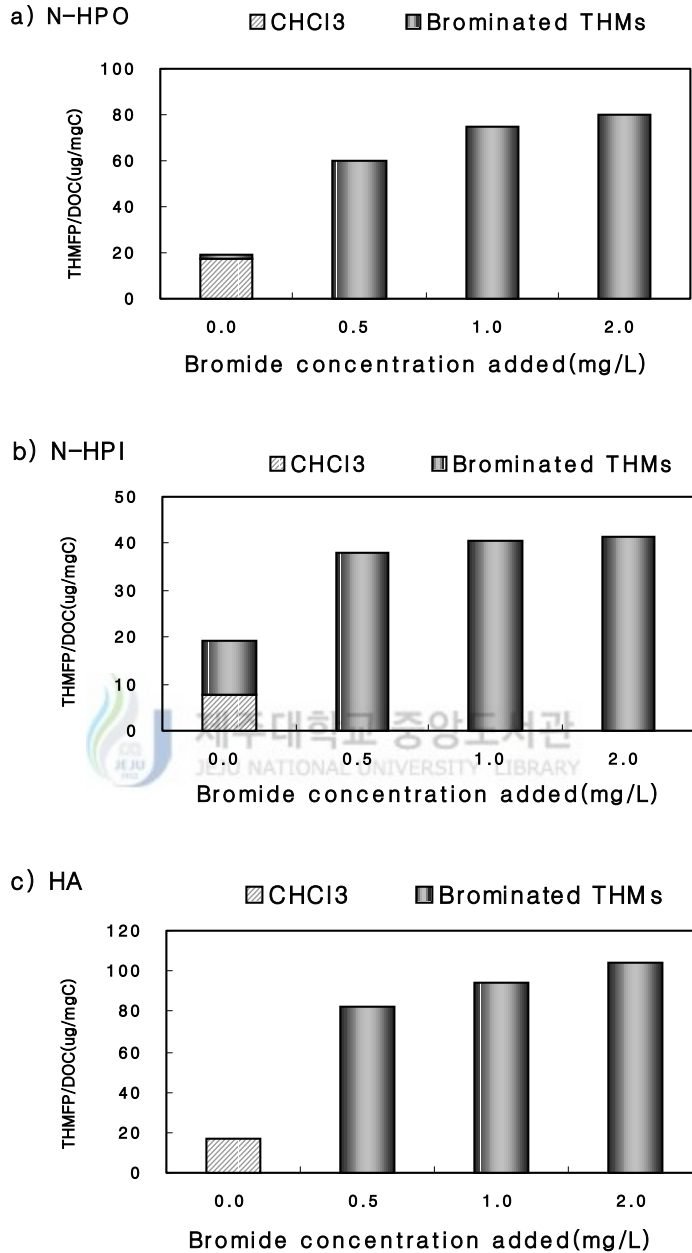


Fig. 7. Effect of bromide concentration added on THMF/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

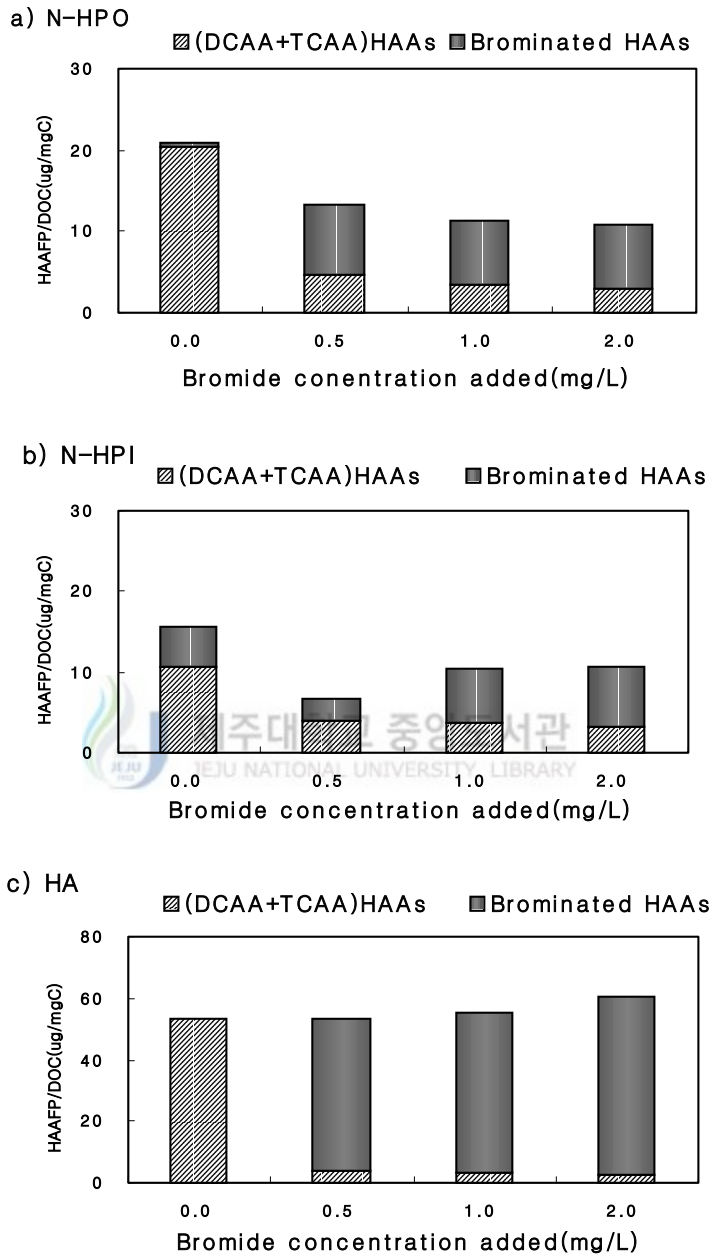


Fig. 8. Effect of bromide concentration added on HAAFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

Fig. 9 및 10은 첨가되는 Br^- 농도의 증가에 따라 생성되는 각 THM 및 HAA의 총 THMs 및 HAAs에 대한 생성능의 비율을 나타낸 것이다. 각 THM의 총 THMs에 대한 생성능의 비율은(Fig. 9), N-HPO의 경우 Br^- 이 첨가되지 않았을 때 CHCl_3 91%, CHCl_2Br 9%로 CHCl_3 이 대부분이었으나 첨가되는 Br^- 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 증가됨에 따라 CHCl_3 은 생성되지 않고, CHCl_2Br 은 5-0%, CHClBr_2 는 19-6%, CHBr_3 는 76-94%로 Br^- 농도가 증가됨에 따라 전부 brominated THMs이 생성되며, CHCl_3 은 최대 농도의 CHCl_2Br , CHClBr_2 를 거쳐 CHBr_3 이 주로 생성됨을 알 수 있다. N-HPI의 경우도 N-HPO와 유사하게 Br^- 이 첨가되지 않았을 때 CHCl_3 41%, CHCl_2Br 30%, CHClBr_2 19% 였으나 Br^- 농도의 증가에 따라 CHCl_3 , CHCl_2Br 은 생성되지 않고 CHClBr_2 는 감소하면서 CHBr_3 이 81-95%로 CHBr_3 이 주로 생성됨을 알 수 있다. HA의 경우도 최초 CHCl_3 이 100%였으나 다른 유기물에서와 마찬가지로 Br^- 농도의 증가에 따라 CHBr_3 이 82-100%로 주로 생성됨을 알 수 있었다.

각 HAA의 총 HAAs에 대한 생성능의 비율은(Fig. 10), N-HPO의 경우 최초 DCAA와 TCAA의 합이 98%, BCAA가 2%였으나 첨가되는 Br^- 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 증가됨에 따라 DCAA와 TCAA의 합은 총 HAAs의 35-28%, BCAA는 20-6%, DBAA는 46-66%로 Br^- 농도가 증가함에 따라 최대 BCAA를 거쳐 DBAA으로 전환되었고, N-HPI의 경우 최초 DCAA와 TCAA의 합이 68%, BCAA가 24%, DBAA가 8%였으나 Br^- 농도가 증가함에 따라 DCAA와 TCAA의 합은 34-30%, BCAA는 22-11%, DBAA는 44-59%로 Br^- 농도가 증가함에 따라 DCAA, TCAA 및 BCAA는 크게 감소하였고, DBAA는 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 상기 N-HPO 및 N-HPI는 본 Br^- 농도 및 반응시간에서 TBAA는 생성되지 않았다. HA의 경우는 최초에는 DCAA와 TCAA만 생성되었으나 Br^- 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 증가됨에 따라 이것은 8-4%로 크게 감소하였고, BCAA는 9-2%, DBAA는 34-38%, CDBAA는 14-3%, TBAA는 35-52%로 DBAA 및 TBAA가 주로 생성됨을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 본 반응조건에서 Br^- 농도가 증가함에 따라 N-HPO와 N-HPI는 다소 차이는 있지만 DBAA가, HA의 경우는 DBAA와 TBAA가 주로 생성됨을 알 수 있었다.

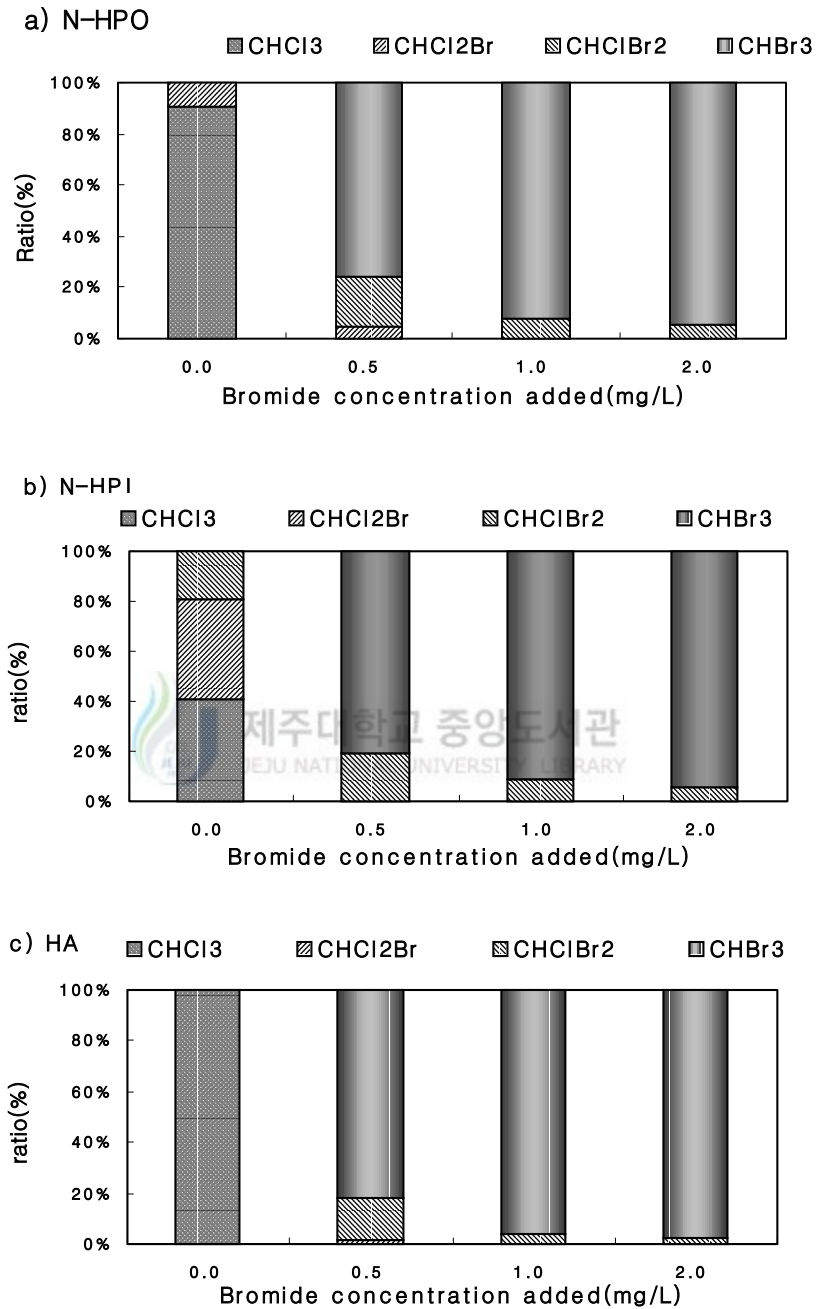
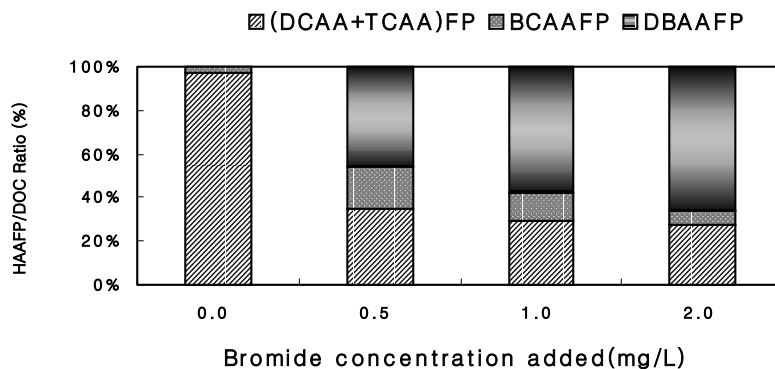
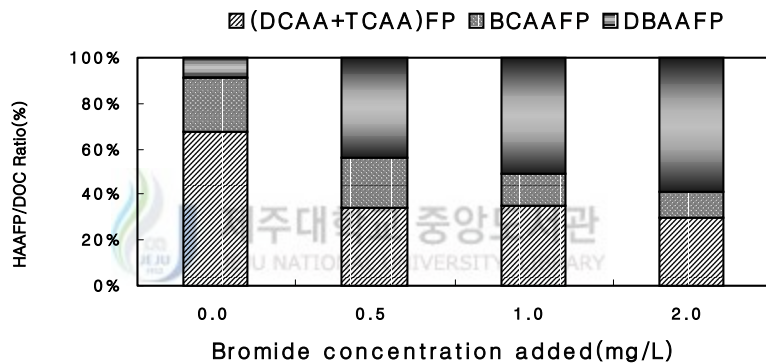


Fig. 9. Effect of bromide concentration added on the ratio of each THMFP to total THMFP for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

a) N-HPO



b) N-HPI



c) HA

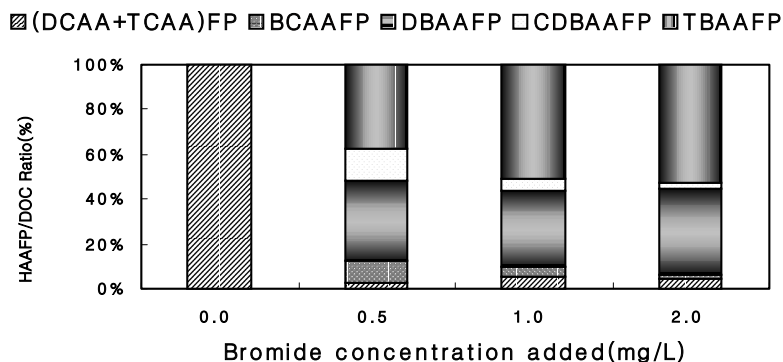


Fig. 10. Effect of bromide concentration added on the ratio of each HAAFP to total HAAFP for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

4) 반응온도 및 pH의 영향

일반적으로 반응용액의 온도가 높아질수록 DBPs의 생성능은 증가되며, 반응용액의 pH에 따라 THMFP 및 HAAFP은 차이가 나는 것으로 알려져 있다(Peters 등, 1980; 송, 1997). 본 연구에 사용된 유기물에 대해 THMFP 및 HAAFP에 미치는 반응온도의 영향을 검토하기 위해 각 시료에 대해 반응온도를 5, 15 및 25℃로 변화시켜 그 영향을 검토하여 Fig. 11 및 12에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 THMFP 및 HAAFP은 증가하였으며, 증가율은 5℃에서 25℃로 20℃ 높아짐에 따라 N-HPO는 각각 1.95배, 1.65배, N-HPI는 2.23배, 2.17배, HA는 2.0배, 2.34배로 유기물의 종류에 따라 증가율은 다소 차이를 보이지만 Peters 등(1980)이 보고한 반응온도가 20℃차이 날 때 DBPFP은 약 2배 정도의 차이를 보인다는 결과와 일치하였다.

본 연구에 사용된 유기물에 대해 THMFP 및 HAAFP에 미치는 반응용액의 pH의 영향을 검토하기 위해 각 시료에 대해 pH를 6, 7 및 8로 변화시켜 그 결과를 Fig. 13 및 14에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 반응 용액의 pH가 알카리 영역으로 갈수록 유기물의 종류에 관계없이 THMFP은 증가하였으나 HAAFP은 감소를 알 수 있었다. 즉 pH가 6에서 8로 산성에서 알카리 영역으로 갈수록 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 THMFP은 각각 2.93배, 2.02배, 1.31배 증가하였으나 HAAFP은 각각 0.47배, 0.84배, 0.89배 감소하였다. 이에 대해 Peters 등(1980)과 Miller와 Uden(1983)은 THMs의 생성은 염기축매화 과정이므로 반응용액의 pH가 알카리성으로 갈수록 증가하며, HAAs는 THMs와 달리 산성조건에서 더 많이 생성된다고 보고하였다. 이러한 결과는 송(1997)이 보고한 휴믹산 용액의 pH가 알카리성일수록 THMs가 증가한다는 결과와 일치하고 있다. 또한 이 등(2004)은 한강원수와 낙동강원수에서 전자는 후자보다 THMFP은 높게 검출되었고, HAAFP은 낮게 검출되었는데, 이 결과의 하나의 인자로 원수의 pH를 언급하였다. 즉, 전자의 pH는 후자보다 pH가 높으므로 THMFP이 많이 생성되며, HAAFP은 적게 생성되는 하나의 인자로 설명될 수 있다고 보고하였다.

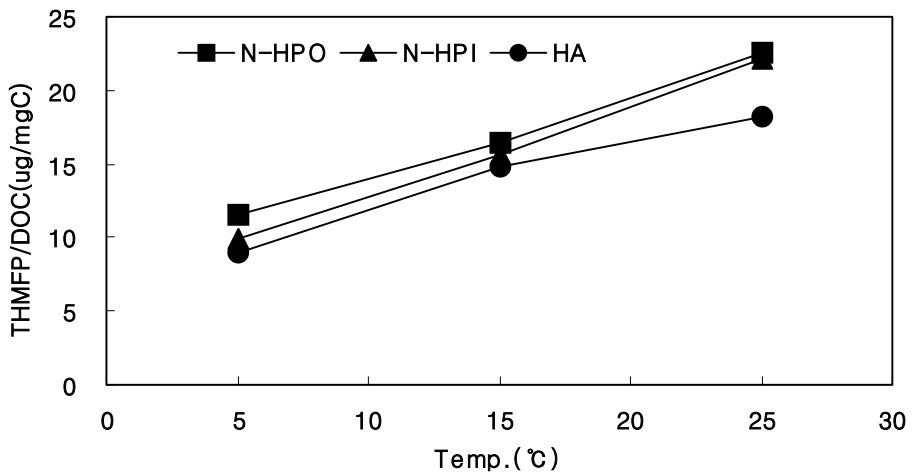


Fig. 11. Effect of reaction temperature on THMFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and reaction temperature.

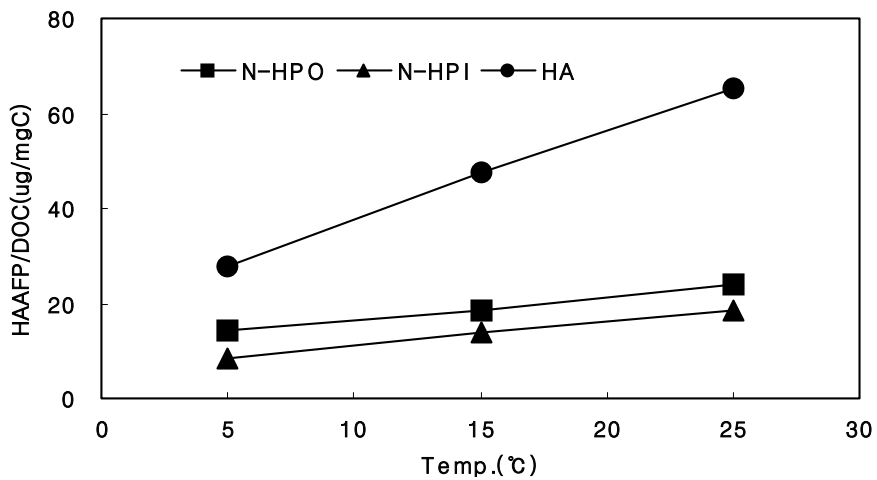


Fig. 12. Effect of reaction temperature on HAAFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and reaction temperature.

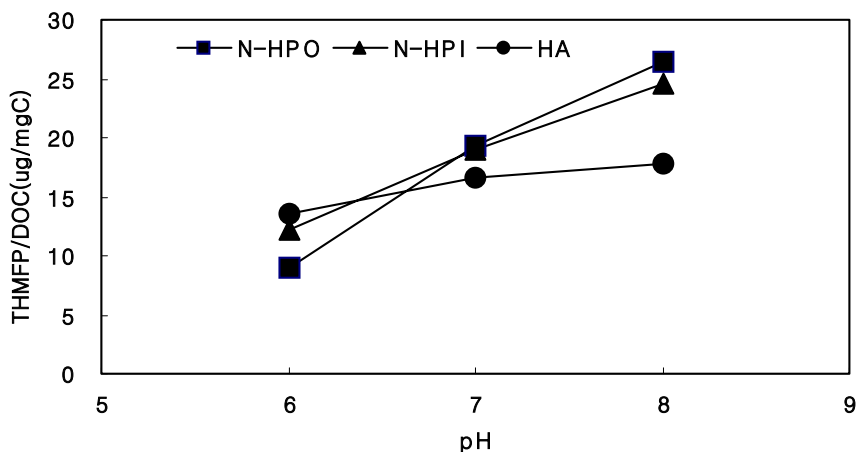


Fig. 13. Effect of solution pH on THMF/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and solution pH.

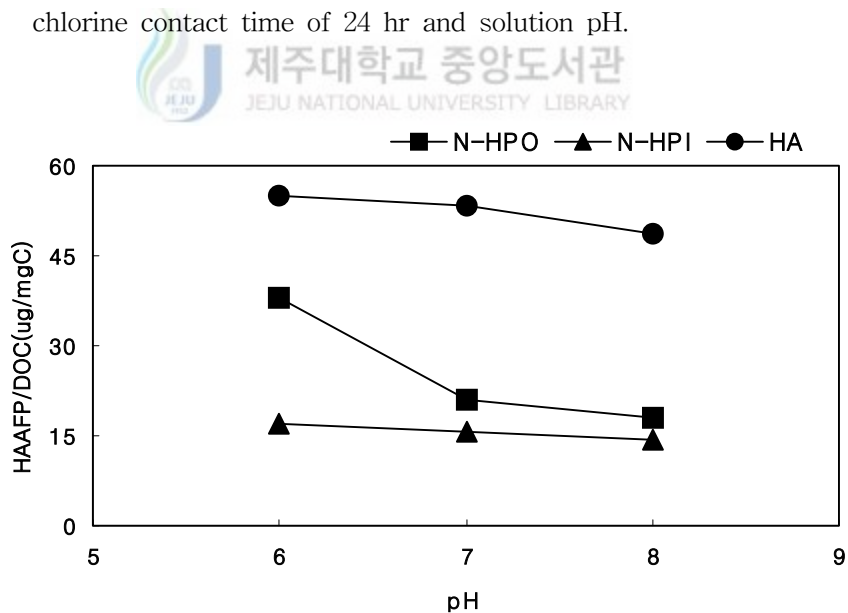


Fig. 14. Effect of solution pH on HAAFP/DOC for different organic matter. The reaction conditions were the same as those in Fig. 2, except for chlorine contact time of 24 hr and solution pH.

2. 상수원수의 THMs 및 HAAs 생성 특성

앞에서 검토한 바와 같이 THMs 및 HAAs 등의 생성능은 유기물 특성과 다양한 수질인자 그리고 염소접촉시간에 따라 차이를 보임을 알 수 있다. 이러한 다양한 수질 특성을 갖고 있으며 실제 상수원으로 사용되고 있는 원수의 염소처리에 따른 DBPs의 생성능을 검토하기 위해 낙동강 상수원수로부터 채수한 N-RW, 제주도 서귀포 강정수원지로부터 채수한 G-RW 및 제주도 광역수자원으로 사용되고 있는 회천 지하수로부터 채수한 H-GW를 대상으로 이들 DOC에 대해 염소농도를 4배 주입하여 그 생성능 특성을 검토하였다.

1) 상수원수의 수질 특성

Table 11은 상기 3가지 상수원수의 염소소독에 따른 잔류염소, pH 및 탁도의 변화를 나타낸 것으로, 탁도는 N-RW의 경우 최초 0.67 NTU에서 30분간 반응 후 0.84로 증가하였다가 이후 서서히 감소하여 6시간 이후에는 0.55 NTU로 거의 일정하였고, G-RW의 경우 최초 0.23 NTU에서 이후 72시간까지는 염소접촉시간에 관계없이 거의 0.16 NTU로 일정하였으며 이 이후 다소 증가하는 경향을 보였다. H-GW의 경우 0.12-0.20 NTU로 염소접촉시간에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 이 등(2004)이 수행한 한강 원수에서는 염소처리시간에 따라 크게 증가하는 경향을 보인다고 보고하였는데, 즉 처리 1시간에서의 2.68 NTU에서 14일 이후에는 7.68 NTU로 크게 증가하였다고 보고하였다. 이러한 차이는 명확한 설명은 어려우나 그들의 보고에 의하면 DBPs의 생성능은 염소접촉시간에 따라 약 400 µg/L에서 1250 µg/L로 크게 증가하였다. 그러나 본 연구에서 DBPs의 최대 생성능은 N-RW의 경우 200 µg/L 이하이고, G-RW의 경우 20 µg/L 이하, H-GW는 10 µg/L 미만이었다. 따라서 탁도변화는 시료로부터 생성되는 DBPs의 생성에 관련되어진다고 추정된다.

염소접촉시간에 따른 pH의 변화는 N-RW의 경우 최초 7.06에서 6시간 접촉 후 8.14로 증가하였으나 이후 7.12-7.40의 범위에서 거의 일정하였다. G-RW의 경우 최초 7.40에서 30분간 접촉 후 7.84로 증가하였으나 이후 감소하여 3시간-6일까지 7.40-7.57의 범위로 역시 거의 일정하였다. H-GW의 경우에는 최초 7.80에서 염소접

측 후 1시간까지는 8.19로 증가하였으나 이 후 7.90-8.10의 범위로 역시 일정하였다.

염소접촉시간에 따른 잔류염소변화를 살펴 보면 N-RW의 경우 최초 10.68 mg/L에서 6일 후에는 1.67로 크게 감소하였는데 이는 수중 암모니아(0.24 mg/L)와의 반응 및 높은 농도로 존재하고 있는 유기물([DOC]= 2.66 mg/L)과 계속적으로 반응하여 DBPs를 생성하기 때문이다. G-RW의 경우 최초 2.0 mg/L에서 6일 후에는 약 1 mg/L로 감소하였으며, H-GW의 경우는 최초 1.52 mg/L에서 6일 후 1.06 mg/L로 약 0.5 mg/L 감소하였는데 이러한 결과는 수중 유기물 농도 및 특성에 관여하는 것으로 사료된다.

Table 11. Water quality characteristics of raw water samples with chlorine contact time

Chlorine contact time(hr)	N-RW			G-RW			H-GW		
	Turbidity (NTU)	pH	Residual chlorine (mg/L)	Turbidity (NTU)	pH	Residual chlorine (mg/L)	Turbidity (NTU)	pH	Residual chlorine (mg/L)
0	0.67	7.06	10.68	0.23	7.40	2.0	0.14	7.80	1.52
0.5	0.84	7.80	10.34	0.17	7.84	1.86	0.20	8.15	1.44
1	0.70	7.75	9.50	0.16	7.75	1.72	0.14	8.19	1.40
3	0.66	7.82	9.24	0.17	7.54	1.61	0.15	8.10	1.37
6	0.55	8.14	8.65	0.15	7.57	1.58	0.12	8.00	1.35
18	0.54	7.12	7.02	0.18	7.48	1.45	0.17	7.79	1.32
24	0.58	7.40	6.15	0.17	7.42	1.43	0.12	7.90	1.31
48	0.57	7.20	5.68	0.21	7.45	1.33	0.15	7.90	1.26
72	0.52	7.12	5.00	0.17	7.40	1.32	0.13	7.95	1.24
96	0.50	7.24	4.05	0.24	7.47	1.30	0.13	8.06	1.20
120	0.61	7.30	2.86	0.33	7.43	1.28	0.17	7.95	1.09
144	0.43	7.30	1.67	0.33	7.53	0.99	0.17	7.92	1.06

2) 상수원수의 THMs 및 HAAs 생성능

상수원수의 종류에 따라 염소와의 접촉시간에 따른 THMs 및 HAAs의 생성능을 검토하기 위해 N-RW, G-RW 및 H-GW에 대해 각 시료의 DOC에 대해 4배의 염소 농도를 가하고 0.5시간-6일 접촉시간에 따른 THMFP 및 HAAFP를 검토하여 Fig. 15 및 16에 나타내었다. 염소접촉시간에 따른 THMFP은 증가하였으며, 최대 THMFP은 N-RW, G-RW 및 H-GW에 대해 각각 109 $\mu\text{g/L}$, 12 $\mu\text{g/L}$, 5 $\mu\text{g/L}$ 로 N-RW는 G-RW 및 H-GW와 비교하여 9배, 22배 높은 농도를 보였다. 그러나 DOC 농도에 대한 최대 THMFP은 각각 41 $\mu\text{g/mgC}$, 32 $\mu\text{g/mgC}$, 14 $\mu\text{g/mgC}$ 로 N-RW는 G-RW 및 H-GW와 비교하여 1.3배, 2.9배를 보였는데, 이는 시료중의 유기물 농도 및 특성, pH 및 Br^- 등의 복합적인 인자에 기인하는 것으로 사료된다.

염소접촉시간에 따른 HAAFP는 역시 증가하였으며, 최대 HAAFP은 N-RW, G-RW 및 H-GW에 대해 각각 106 $\mu\text{g/L}$, 13 $\mu\text{g/L}$, 2 $\mu\text{g/L}$ 로 N-RW 및 G-RW는 최대 THMFP과 비슷하였으나, H-GW는 최대 THMFP보다 낮은 농도를 보였다. 앞의 1. 1)에서 언급한 바에 의하면 시료의 소수성이 강할수록 THMFP보다 HAAFP이 높았다고 보고한 결과와 상이함을 보였는데, 이는 H-GW의 pH가 약 8로 다른 시료에 비해 높은 알칼리성 때문인 것으로 사료된다. 즉 1. 1)에서 언급한 바 같이 알칼리성 시료에서는 일반적으로 유기물 특성에 관계없이 THMFP은 증가하나 HAAFP은 감소한다고 알려져 있다.

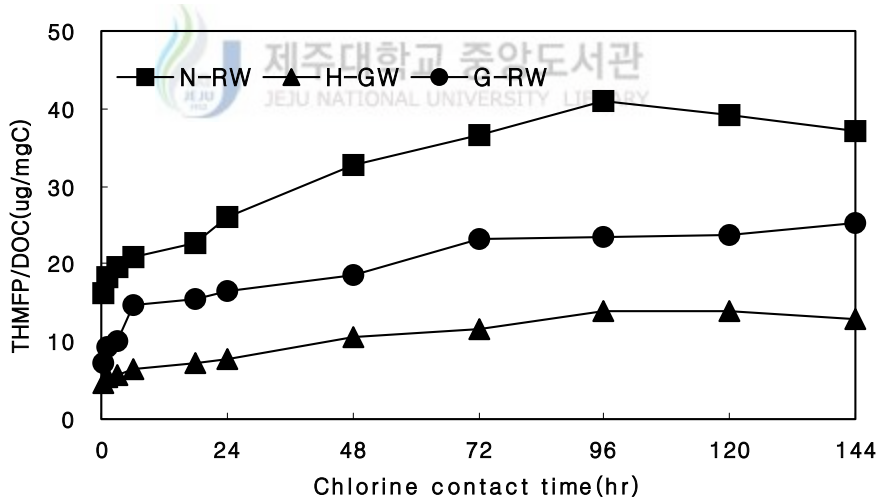
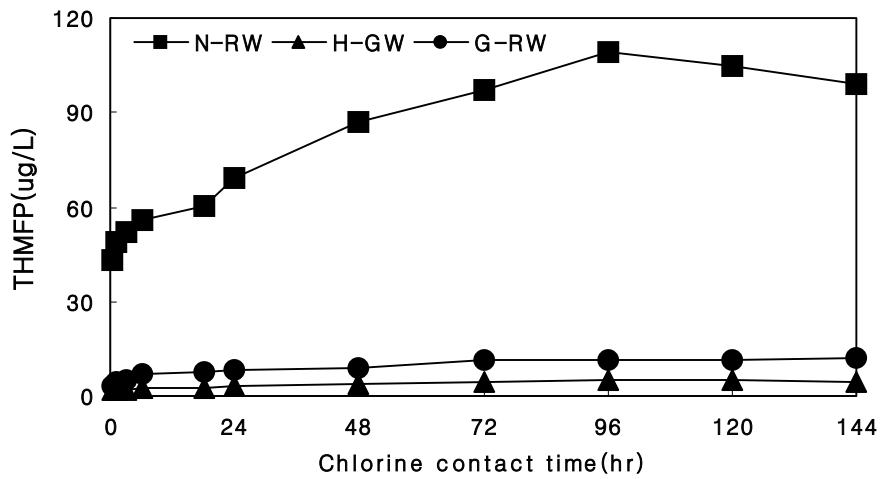


Fig. 15. Effect of chlorine contact time on THMFP and THMFP/DOC for raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

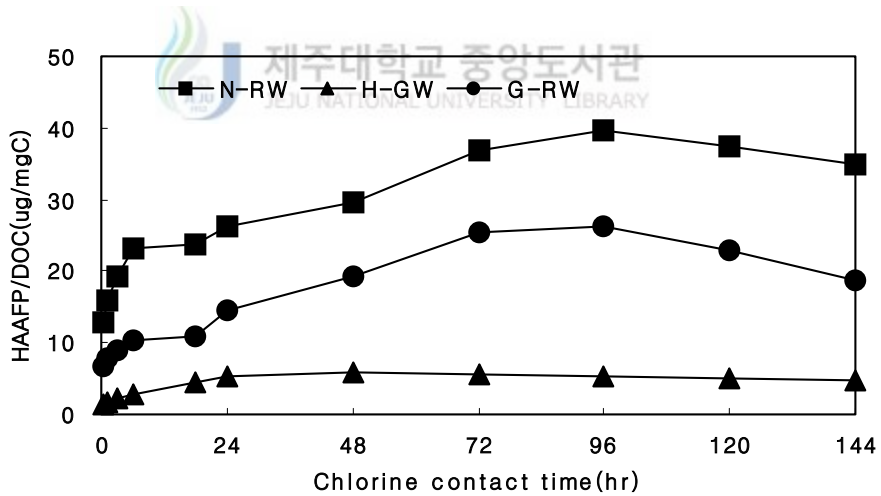
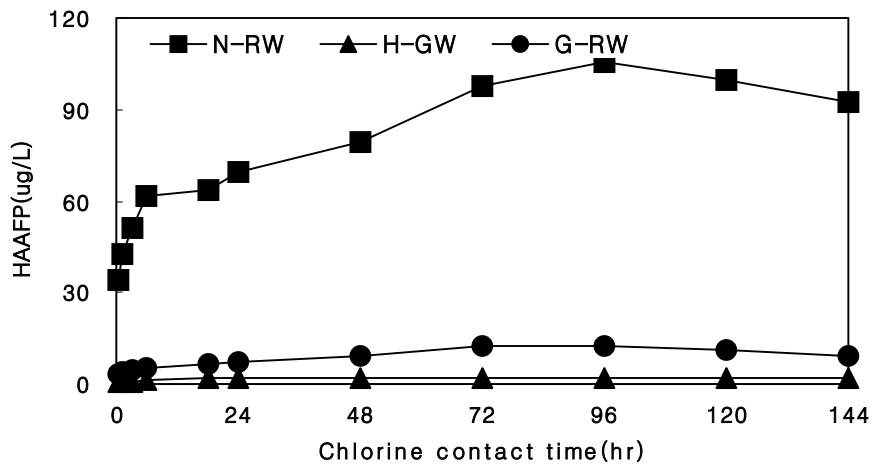
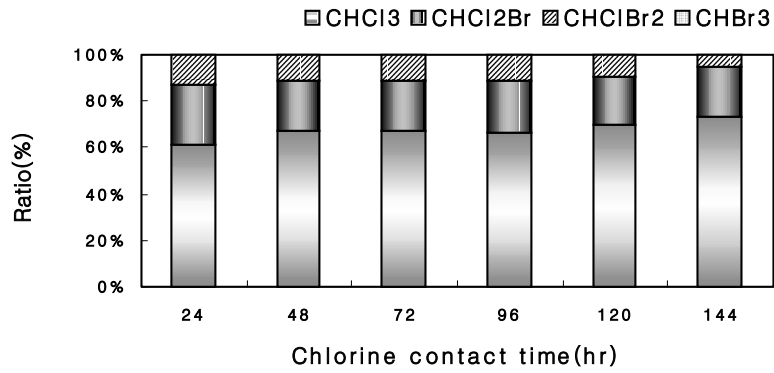


Fig. 16. Effect of chlorine contact time on HAAFP and HAAFP/DOC for raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

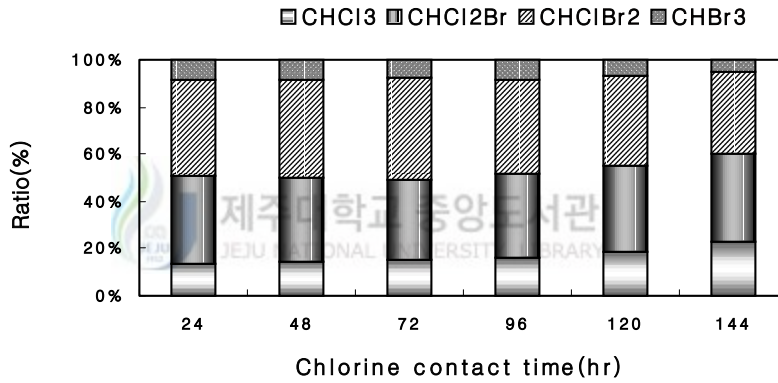
Fig. 17은 상기 각 상수원에 대해 염소접촉시간(1-6일)에 따른 총 THMFP에 대한 CHCl_3FP 및 brominated THMFP의 생성 비율을 나타낸 그림으로, N-RW의 경우 CHCl_3FP 이 61-73%, brominated THMs(CHCl_2Br 20-26%, CHClBr_2 5-13%, CHBr_3 0-1%)이 27-39%, G-RW의 경우 CHCl_3 이 13-23%, brominated THMs(CHCl_2Br 34-37%, CHClBr_2 35-41%, CHBr_3 5-9%)이 77-87%, H-GW의 경우 brominated THMs (CHCl_2Br 26-34%, CHClBr_2 42-49%, CHBr_3 21-30%)이 100%로 주로 상수원의 수질에 따라 생성되는 THMs의 화학종은 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 생성되는 주 THMs은 N-RW(pH= 7.0, $[\text{Br}^-]=0.08 \text{ mg/L}$, $[\text{DOC}]= 2.66 \text{ mg/L}$), G-RW(pH= 7.4, $[\text{Br}^-]= 0.02 \text{ mg/L}$, $[\text{DOC}]= 0.48 \text{ mg/L}$)은 각각 CHCl_3 과 CHCl_2Br (82-94%), CHCl_2Br 및 CHClBr_2 (72-85%)이며, H-GW는 THMFP은 적으나 3가지 형태의 brominated THMs가 비슷한 비율로 생성됨을 알 수 있었다.



a) N-RW



b) G-RW



c) H-GW

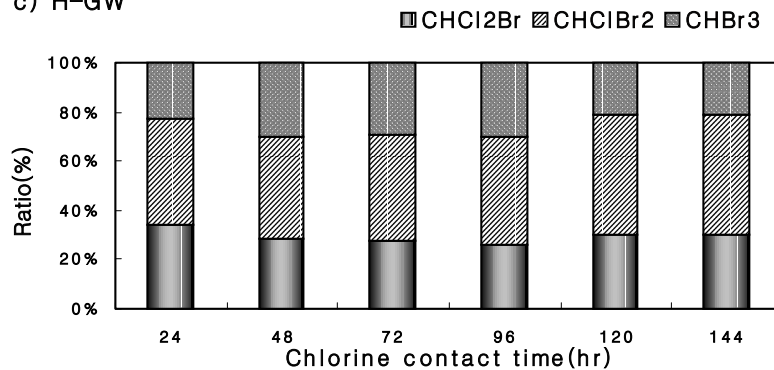


Fig. 17. The ratio of each THMFP to total THMFP with chlorine contact time for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

Table 12-14는 상기 상수원수에 대해 염소접촉시간에 따라 생성되는 각 HAAFP의 총 HAAFP에 대한 비율을 나타낸 것으로 N-RW의 경우 DCAA와 TCAA합의 생성능이 총 HAAFP의 80-88%, BCAA의 생성능이 2-6%, BDCAA의 생성능이 6-11%, DBAA의 생성능이 1-3%, G-RW의 경우 DCAA와 TCAA합의 생성능이 64-77%, BCAA의 생성능이 11-20%, DBAA의 생성능이 11-18%, H-GW의 경우 DBAA의 생성능이 36-66%, BCAA의 생성능이 22-34%, TCAA합의 생성능이 0-38%로 생성되는 HAAs는 N-RW 및 G-RW의 경우는 주로 DCAA와 TCAA이나 H-GW는 HAAs의 주성분은 DBAA이고, TCAA와 BCAA는 거의 비슷한 비율로 생성됨을 알 수 있었고, H-GW는 다른 원수와 달리 DCAA는 생성되지 않았다. 이와 같은 차이는 시료의 유기물 특성 및 pH에 기인되는 것으로 사료된다.

Table 12. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for N-RW

Chlorine contact time(hr)	DCAAFP /HAAFP(%)	TCAAFP /HAAFP(%)	BCAAFP /HAAFP(%)	BDCAAFP /HAAFP(%)	DBAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
0.5	52	32	2	11	3	84
1	52	28	9	8	3	80
3	45	39	6	9	1	83
6	46	37	6	9	2	83
18	48	34	6	9	3	79
24	46	35	6	10	3	77
48	48	36	6	8	1	86
72	53	33	5	7	1	88
96	54	32	6	7	1	87
120	59	28	6	6	1	87
144	60	28	5	6	1	87

Table 13. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for G-RW

Chlorine contact time(hr)	DCAAFP /HAAFP(%)	TCAAFP /HAAFP(%)	BCAAFP /HAAFP(%)	DBAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
0.5	67	10	11	11	77
1	55	16	15	14	71
3	48	19	19	15	67
6	46	18	18	18	64
18	50	20	14	16	70
24	51	19	14	16	70
48	47	16	20	17	63
72	55	13	17	15	68
96	56	12	16	16	68
120	59	13	14	14	72
144	61	14	13	11	75

Table 14. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for H-GW

Chlorine contact time(hr)	TCAAFP /HAAFP(%)	BCAAFP /HAAFP(%)	DBAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
0.5	0	34	66	0
1	34	24	42	34
3	38	22	40	38
6	33	31	36	33
18	25	22	53	25
24	22	25	53	22
48	23	26	51	23
72	19	29	52	19
96	19	29	52	19
120	17	28	55	17
144	16	26	58	16

상기 상수원수에 대해 THMFP 및 HAAFP에 미치는 반응온도 및 pH의 영향을 검토하였다. 반응온도의 영향을 살펴보기 위해 반응온도를 5, 15 및 25℃로 변화시켜 그 영향을 검토하여 Fig. 18 및 19에 나타내었다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 THMFP 및 HAAFP은 증가하였으며, 증가율은 5℃에서 25℃로 20℃ 높아짐에 따라 N-RW는 각각 1.6배, 1.9배, G-RW는 1.7배, 2.0배, H-GW는 1.7배, 1.5배로, 유기물 특성에서 검토한 바와 마찬가지로 온도가 높아짐에 따라 원수의 종류에 관계없이 증가율은 다소 차이를 보이지만 THMFP은 1.6-1.7배 증가하였고, HAAFP은 1.5배-2.0배 증가하였다.

본 연구에 사용된 상수원수에 대해 THMFP 및 HAAFP에 미치는 반응용액의 pH의 영향을 검토하기 위해 각 시료에 대해 pH를 6, 7 및 8로 변화시켜 그 결과를 Fig. 20 및 21에 나타내었다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 pH가 알칼리 영역으로 갈수록 상수원수의 종류에 관계없이 THMFP은 증가하였으나 HAAFP은 감소함을 알 수 있었다. 즉, pH가 6에서 8로 증가함에 따라 N-RW, G-RW 및 H-GW에 대해 THMFP은 각각 1.7배, 1.7배, 1.8배 증가하였으나 HAAFP은 각각 0.7배, 0.5배, 0.6배 감소하였다. 이러한 결과는 유기물 특성에서 검토한 결과와 증가율 또는 감소율은 차이가 있으나 동일한 경향을 보임을 알 수 있었다.

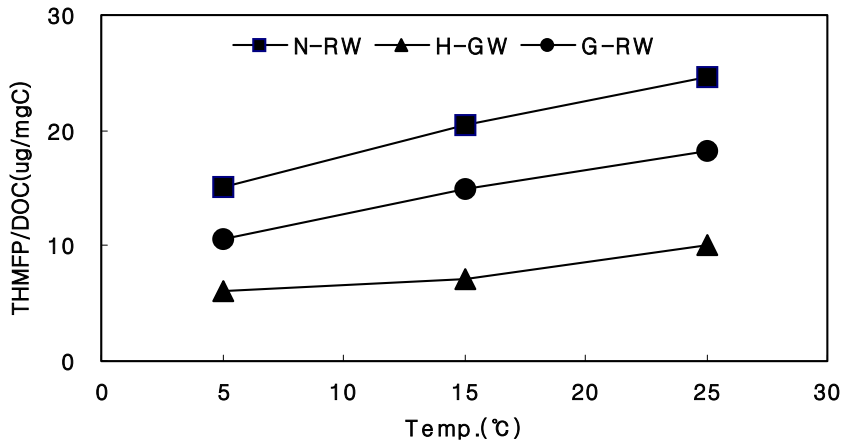


Fig. 18. Effect of reaction temperature on THMF/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

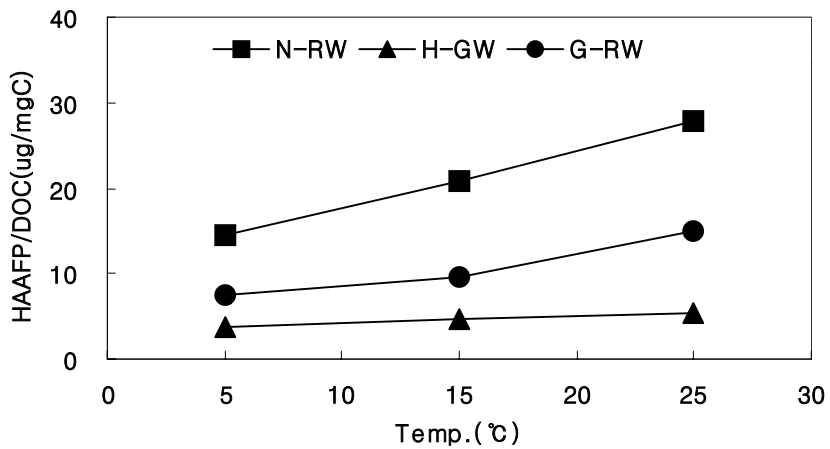


Fig. 19. Effect of reaction temperature on HAAFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

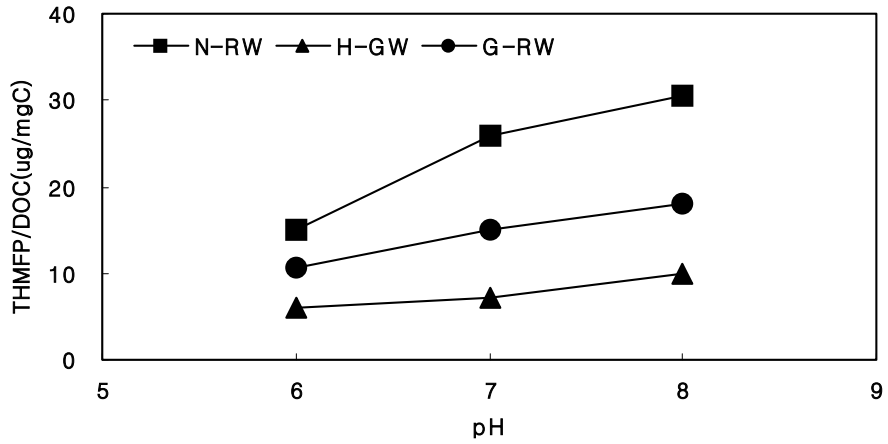


Fig. 20. Effect of solution pH on THMFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

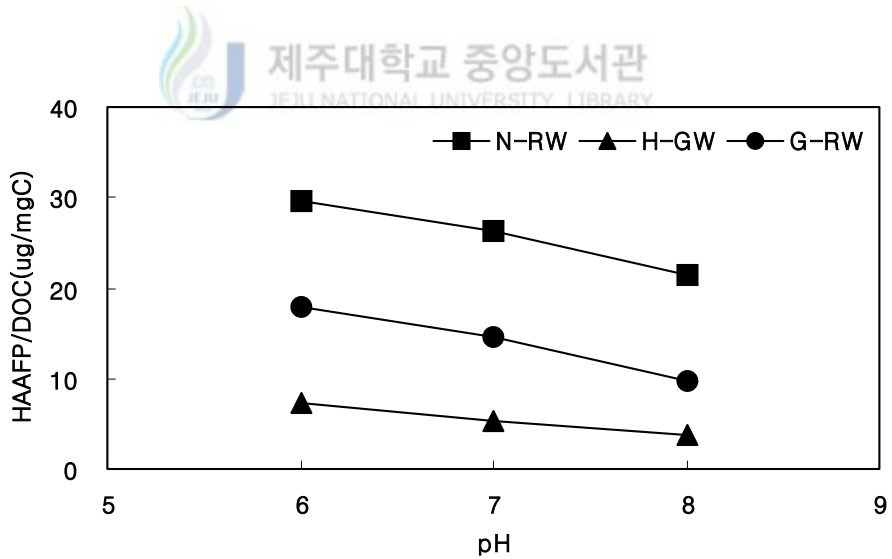


Fig. 21. Effect of solution pH on HAAFP/DOC for different raw water samples. The chlorine dosages were 4 times of their DOC concentrations.

V. 결론

국내 상수원수의 유기물 특성에 따른 THMs 및 HAAs 등의 DBPs 생성 특성을 검토하기 위해 낙동강 상수원수로부터 농축·분리한 소수성 성분(N-HPO), 친수성 성분(N-HPI), 대표적 강한 소수성 성분인 휴믹산(HA)을 대상으로 하여 이들의 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성능(THMFP, HAAFP)에 영향을 미치는 염소 접촉시간, 유기물 및 Br^- 농도, pH, 온도 등의 영향을 검토하였고, 또한 다양한 수질 특성을 가지는 낙동강 상수원수(N-RW), 서귀포 강정수원지로부터 채수한 원수(G-RW) 및 제주도 광역수자원으로 이용되고 있는 회천 지하수(H-GW) 등을 이용하여 염소처리시 THMFP 및 HAAFPs의 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시료의 염소접촉시간이 증가할수록 THMFP 및 HAAFP은 증가하였으며 이는 유기물 특성에 따라 차이를 보였는데, N-HPO의 경우 THMFP보다 HAAFP이 높으며, N-HPI의 경우 THMFP과 HAAFP는 비슷하고, HA는 HAAFP가 THMFP보다 훨씬 높았고, 생성되는 DBPs의 화학종은 N-HPO의 경우 THMs에서는 CHCl_3 , HAAs에서는 DCAA와 TCAA이 90% 이상으로 거의 대부분을 차지하였으며, N-HPI의 경우 THMs에서는 brominated THMs가 CHCl_3 보다 높은 비율로 HAAs에서는 DCAA와 TCAA이 62-74%로 N-HPO보다는 낮은 비율로, 그리고 HA에서는 각각 CHCl_3 , DCAA와 TCAA이 100% 생성되었다. 즉, 유기물의 소수성이 강할수록 CHCl_3 , DCAA와 TCAA의 생성비율이 증가하였다.
2. 유기물 농도가 증가에 따라 유기물 특성에 따른 뚜렷한 특성은 보이지 않았고 농도의 증가에 따라 THMFP 및 HAAFP은 증가하나 DOC 농도 당 THMFP 및 HAAFP은 감소하였다. 그리고 THMFP은 유기물 종류에 관계없이 유사한 경향을 보였으나 HAAFP은 유기물의 소수성이 클수록 증가하는 경향을 보였다.

3. DBPs의 생성능에 미치는 Br^- 농도의 영향은 농도가 증가함에 따라 THMFP은 크게 증가하였고, 유기물의 소수성이 강할수록 그 증가폭은 컸다. 그러나 Br^- 농도가 증가함에 따라 HAAFP은 N-HPO 및 N-HPI의 경우 오히려 감소하였고, HA는 유사하였다. 그리고 Br^- 농도가 증가에 따라 생성되는 화학종은 THMs의 경우 CHCl_3 은 최대 CHCl_2Br , CHClBr_2 를 거쳐 CHBr_3 이 주로 생성되었고, HAAs의 경우 N-HPO 및 N-HPI에서는 DCAA 및 TCAA는 최대 BCAA를 거쳐 DBAA가 주로 생성되었고, HA의 경우 DBAA 및 TBAA가 주로 생성되었다.
4. 상수원수의 염소처리시 수질변화는 탁도, pH의 경우 염소접촉시간에 따라 변화폭이 적었으며, 잔류염소는 N-RW를 6일동안 접촉하였을 때 10.68 mg/L에서 1.67 mg/L로 크게 감소하였으나 G-RW 및 H-GW는 변화폭이 각각 1.0, 0.5 mg/L로 N-RW에 비해 훨씬 적었다. 이는 수중 유기물 농도 및 특성에 관여하는 것으로 사료된다.
5. 실제 상수원수의 염소처리에 따른 DBPs의 생성능은 염소접촉시간이 증가함에 따라 시료의 종류에 관계없이 THMFP 및 HAAFP은 증가하였으나 시료의 수질, 특히 유기물 특성 및 농도, pH 등에 따라 차이를 보였다. 그리고 생성되는 주 화학종은 N-RW에서는 THMs의 경우 CHCl_3 , G-RW에서는 CHCl_2Br 및 CHClBr_2 이며, H-GW에서는 전부 brominated THMs(CHCl_2Br 및 CHClBr_2 , CHBr_3)이며 각 성분은 비슷한 비율로 생성되었다. 생성되는 HAAs의 화학종은 N-RW 및 G-RW의 경우는 주로 DCAA와 TCAA이나 H-GW는 HAAs의 주성분은 DBAA이고, TCAA와 BCAA는 거의 비슷한 비율로 생성됨을 알 수 있었고, H-GW는 다른 상수원수와 달리 DCAA는 생성되지 않았다.
6. 반응온도가 높아짐에 따라 시료의 종류에 관계없이 THMFP 및 HAAFP는 증가하였고, pH는 알칼리 영역으로 갈수록 역시 시료의 종류에 관계없이 THMFP은 증가한 반면, HAAFP은 감소하였다.

VI. 참고문헌

- 김효진, 2002, 응집-한외여과(UF)막 공정을 이용한 소독부산물 전구물질의 제거, 부경대학교 대학원 석사학위논문.
- 손희중, 정철우, 강임석, 2004, 상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계, 대한환경공학회지, 26(4), 457-466.
- 송영철, 1997, 제주도 지하수의 염소처리시 Trihalomethanes의 생성특성에 관한 연구, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 52pp.
- 염철민, 변석중, 조순행, 윤제용, 2003, 국내상수원수의 유기물 특성에 따른 소독 부산물 생성능, 상하수도학회지, 17(1), 72-78.
- 염철민, 최유식, 변석중, 조순행, 윤제용, 2002, 국내 주요 상수원수와 처리수에서 HAAs 생성 특성, 상하수도학회지, 16(2), 169-176.
- 임용승, 2003, 정수공정시 조류와 조류유래물질의 제거, 부경대학교 대학원 박사학위 논문, 151pp.
- 이강진, 홍지은, 표희수, 박송자, 유제강, 이태운, 2004, 음용 원수의 염소소독에 의한 소독부산물 생성패턴에 관한 연구 II, 분석과학, 17(1), 69-81.
- 이상엽, 심용기, 채선하, 김충환, 조재원, 1999, 자연유기물질과 소독부산물을 중심으로 한 기존 정수장의 평가, 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집(1), 277-280.
- 이승룡, 한승우, 류동춘, 강임석, 1999, 전오존처리에 따른 유기물의 특성변화, 대한 환경공학회 추계학술연구발표회 논문집(1), 271-272.
- 환경부, 2001, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사, 한국과학기술원 제9차년도 최종보고서(BSG0581), 523pp.
- 황정은, 김승현, 윤조희, 강임석, 1999, 정수공정에 의한 원수내 유기물의 특성변화, 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집(1), 207-208.
- Amirbahman, A. and T. M. Olson, 1993, Transport of humic matter-coated hematite in packed beds, Environ. Sci. Technol., 27, 2807.

- Babcock, D. V. and P. C. Singer, 1979, Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *J. AWWA*, 71(3), 149.
- Bellar, T. A., J. J. Lichtenberg, and R. C. Kroner, 1974, The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, EPA-670/4-74-008, Cincinnati, Ohio, USA.
- Collins, M. S., G. L. Amy and P. H. King, 1985, Removal of organic matter in water treatment, *J. Environ. Eng.*, 111(6), 850.
- Croue, J. P., B. Matrin, A. Deguin and B. Legube, 1991, Isolation and characterization of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances of a reservoir water, pp. 73-81.
- Edzwald, J. K., 1993, Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *Wat. Sci. Tech.*, 27(1), pp. 21-35.
- Edzwald, J. K. and J. B. Van Benschoten, 1990, Aluminum coagulation of natural organic matter. In: *Chemical Water and Wastewater Treatment*, H. H. Hahn and R. Klute(Eds). Springer-Verlag, Berlin, pp. 341-359.
- Fairhurst, A. J. and P. Warwick, 1998, The influence of humic acid on europium-mineral interactions, *Colloids and Surfaces A*, 145, 229-234.
- Fleischacker, S. J. and S. J. Randtke, 1983, Formation and control of organic chlorine in public water supplies, *J. AWWA*, 75, 132-138.
- Huang, W. J. and H. S. Yeh, 1997, The effect of organic characteristics and bromide of disinfection by-products formation by chlorination, *J. Environ. Sci. Health*, 32(8), 2311-2366.
- Hunter, K. A. and P. S. Liss, 1982, Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters, *Limnol. Oceanogr.*, 27, 322-335.
- Johnson, J. D. and J. N. Jensen, 1986, THM and TOX formation: routes, rates, and precursors, *J. AWWA.*, 78(4), 156-162.
- Kersting, A. B., D. W. Efurud, D. L. Finnegan, D. J. Rokop, D. K. Smith and J. L. Thompson, 1999, Migration of plutonium in ground water at the sea Nevada Test Site, *Nature*, 397, 56-59.

- Krasner, S. W., M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagan and E. M. Aieta, 1989, The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water, *J. AWWA*, 81, 41-53.
- Lee, K. j., B. H. Kim, J. E. Hong, H. S. Pyo, S. J. Park and D. W. Lee, 2001, A study on the distribution of chlorination by-products in treated water in Korea, *Water Res.*, 35(12), 2861-2872.
- Leeheer, J. A., 1981, Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved Organic Carbon from natural water and wastewater, *Environmental Science and Technology*, 15, 578-587.
- Maurice, P. A., M. J. Pullin, S. E. Cabaniss and G. R. Aiken, 2002, A comparison of surface water organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates, *Water Res.*, 36(9), 2357-2371.
- Miller, J. W. and P. C. Uden, 1983, Characterization of Nonvolatile Aqueous Chlorination Products of Humic Substances, *Environ. Sci. Technol.*, 17(3), 150-156.
- Minear, R. A. and J. D. Bird, 1980, Trihalomethanes: Impact of Bromide Ion Concentration on the Yield, Species Distribution, Rate of Formation and Influence of Other Variables, In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 3, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., Germany.
- Morrison, R. T. and R. N. Boyd, 1980, *Organic chemistry*, 3rd ed., Allyn and Bacon Inc., New York, USA.
- Nissinen, T. K., I. T. Miettinen, P. J. Martikainen and P. T. Vartiainen, 2001, Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters, *Chemosphere*, 45, 865-873.
- Oliver, B. G., 1980, Effect of Temperature, pH and Bromide on the Trihalomethane Reaction of Chlorine with Aquatic Humic Acid, In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 3, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., Germany.

- Oliver, B. G. and E. M. Thurman, 1983, Influence of Aquatic Humic Substance Properties on Trihalomethane Potential: Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects, Vol 4, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., USA.
- Owen, D. M., W. J. Brennan and Z. K. Chowdhury, 1993, Practical implications of enhanced coagulation, in Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference, Miami, 31pp.
- Pelekani, C., G. Newcombe, V. L. Snoeyink, C. Hepplewhite, S. Assemi and R. Beckett, 1999, Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography, Environ. Sci. Technol., 33(16), 2807-2813.
- Peters, C. J., R. J. Youngand and R. Perry, 1980, Environ. Sci. & Technol., 14, 1391-1395.
- Pourmoghaddas, H., A. A. Stevens, R. N. Kinman, R. C. Dressman, L. A. Moore and J. C. Ireland, 1993, Effect of bromide ion on formation of HAAs during chlorination, J. AWWA, 85(1), 82.
- Prakash, A. and D. J. McGregor, 1983, Environmental and human health significance of humic materials: an overview, In Christman, P.F. and E.T. Gjessing(eds.), Aquatic and Terrestrial Humic Materials Ann Harbor Publisher Michigan, pp. 481-491.
- Rebhun, M. and M. Lurie, 1993, Control of organic matter by coagulation and floc and floc separation, Water Sci. Technol., 27(11), 1-20.
- Reckhow, D. A., P. C. Singer and R. L. Malcolm, 1990, Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations, Environ. Sci. Technol., 24, 1655-1664.
- Reckhow, D. A., P. Bose, B. Bezbarua, E. M. Hesse and A. P. McKnight, 1992, Transformations of natural organic material during preozonation, EPA Report, USEPA, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio.

- Rook, J. J., 1974, Formation of haloform during chlorination of natural water, *Water treatment and examination*, 23(2), 234-243.
- Rook, J. J., 1976, Haloforms in Drinking Water, *J. AWWA*, 68 : 168-172.
- Singer, P. C., 1994, Control of disinfection by-products in drinking water, *J. Environ. Eng.*, 120(4), 727-744.
- Stevens, A. A., C. J. Slocum, D. R. Seeger and G. G. Robeck, 1976, Chlorination of organics in drinking water, *J. AWWA*, 68 : 615-620.
- Stevens, A. A. and J. M. Symons, 1980, Formation and measurements of trihalomethanes in drinking water, *Proc. Control of Organic Contaminants in Drinking Water*, Washington, DC, USA.
- Stevens, A. A., R. C. Dressman, R. K. Sorrel and H. J. Brass, 1985, Organic halogen measurements: current uses and future prospects, *J. AWWA*, 77(4), 146.
- Thurman, E. M., 1985, *Organic Geochemistry in Natural Waters*, Martinus Nihoff/Dr W. Junk Publisher, Dordrecht.
- Tipping, E. and D. Cooke, 1982, The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite(α -FeOOH) in freshwaters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 75-80.
- Trussell, R. R. and M. D. Umphres, 1978, The formation of trihalomethanes, *J. AWWA*, 70(5), 604.
- Vik, E. A. and B. Eikebrokk, 1989, Coagulation process for the removal of humic substances from drinking water, In *Advances in Chemistry Series 219: Aquatic Humic Substances-Influence on Fate and Treatment of Pollutants*(eds. by Suffet, L. H. and P. MacCarthy), American Chem. Soc., Washington, D.C., 385-408.
- Zhang, X. and R. A. Minear, 2002, Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water, *Water Res.*, 36(14), 3665-3673.

감사의 글

먼저 부족함이 많았던 저에게 논문을 마칠 수 있도록 밤을 지새면서 졸린 눈을 비벼가며 지도하고 이끌어 주신 감상규 교수님께 무한한 감사를 드립니다.

그리고 바쁘신 중에도 본 논문의 세심한 검토와 조언을 아끼지 않으신 오윤근 교수님, 이용두 교수님께도 감사드리며, 학위동안 많은 격려와 조언을 해주신 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 그리고 조은일 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다.

연구과정에 낙동강원수와 이를 농축·분리하여 기꺼이 제공하여 주신 경남대학교 김승현 선생님, 논문 작업에 많은 도움을 준 경호를 비롯한 환경계측학실험실 후배님들께도 더불어 감사의 마음을 전합니다.

직장에서 바쁜 와중에 학업에 열중할 수 있도록 배려해주신 강왕수 본부장님, 중간 중간 실험실에 오셔서 힘을 북돋아주신 문창기 담당관님과 급수수질과 동료 여러분께도 깊이 감사드립니다.

실험에서부터 논문을 작성하기까지 서로를 격려와 채찍해 가며 고생했던 정근식, 열심히 실험할 수 있게 도와준 안성희, 늦은 밤 같이 공부해가며 2년 반동안 힘이 되어주었던 동기생(현윤석, 지창규, 고수용, 오승태)과 항상 용기를 주셨던 5기 선배님(강동호, 김상현, 김은영, 오명철)들과 7기 후배님(김진, 현훈철)들, 정말로 감사합니다.

오늘이 있기까지 늘 사랑으로 힘을 주시고 누구보다 기뻐해주실 친정 어머니, 아버지 그리고 언제나 넉넉한 마음으로 용기를 주신 아버님, 어머님, 혜원이 호찬이를 돌봐주면서 학업을 중단하지 않게 도와준 올케언니와 오빠.

끝으로 힘들 때마다 "엄마, 힘내, 파이팅!"하며 고사리 손으로 어깨를 안마해줘 가면서 힘을 준 너무나 사랑스런 혜원이, 호찬이. 한마디 불평없이 학업을 시작할 수 있는 용기와 순간 순간 포기하고 싶을 때마다 격려와 사랑으로 너무나 큰힘이 되어준 사랑하는 남편에게 감사드리며, 이 작은 결실을 나눠 갖고자 합니다.