

## 음용 원수의 염소소독에 의한 소독부산물 생성패턴에 관한 연구

이강진<sup>1,3</sup> · 홍지은<sup>2</sup> · 표희수<sup>2,\*</sup> · 박송자<sup>2</sup> · 유제강<sup>1</sup> · 이대운<sup>3</sup>

<sup>1</sup>131-220 서울시 중랑구 상봉동 136-18 웅진코웨이(주) 수질분석센터

<sup>2</sup>136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원, 생체대사연구센터

<sup>3</sup>연세대학교 화학과

(2003. 4. 17 접수, 2003. 5. 14 승인)

### A Study on Formation Pattern of DBPs by Disinfection of Drinking Raw Water

Kang Jin Lee<sup>1,3</sup>, Jee Eun Hong<sup>2</sup>, Heesoo Pyo<sup>2,\*</sup>, Song-Ja Park<sup>2</sup>, Je Kang Yoo<sup>1</sup>, and Dae Woon Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>131-220 Water Analysis & Research Center, Woongjin covey CO. LTD., Sangbong-Dong, Seoul 131-220, Korea

<sup>2</sup>Bioanalysis & Biotransformation Research Center, Korea Institute Science & Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Yonsei University

(Received Apr. 17, 2003, Accepted May. 14, 2003)

**요약** : 한강에서 채취한 원수에 염소소독제인 hypochlorite를 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도로 투여한 후 1시간 ~ 14일까지 TOC (total organic carbon), 잔류염소량 및 탁도 등을 측정하고 THMs (trihalomethanes), HANs (haloacetonitriles), HKs (haloketones), chloral hydrate 및 HAAs (haloacetic acids) 등의 염소소독 부산물의 생성율을 조사하였다. 그 결과 잔류염소량은 투여후 1시간 경과 시 6  $\mu\text{g}/\text{ml}$  이상에서 14 일째에 1.23  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 으로 감소하였으며 TOC 및 탁도는 큰 차이가 없었다. 7일 후 발생한 총 소독부산물의 농도는 101.3  $\text{ng}/\text{ml}$  (789.6 nM)이며 이 중 THMs이 69%로 가장 큰 비중을 차지하였다. 그 외에 HAAs가 19%, chloral hydrate가 10% 정도 검출되었으며, HANs와 HKs 및 chloropicrin 등은 미량 검출되었다. THMs 중에서는 chloroform이 61.5  $\text{ng}/\text{ml}$ 로 총 THMs 중 약 89% 정도를 차지하였으며 HANs 중에서는 DCAN이 95%인 0.72  $\text{ng}/\text{ml}$ , HAAs 중에서는 TCAA가 50% 등으로 가장 높은 비율로 검출되었다. 각 부산물의 발생량의 상관관계를 조사한 결과 THMs과 HANs의 경우 THMs의 농도가 40  $\text{ng}/\text{ml}$ 인 지점을 경계로 HANs과 경쟁적 발생관계가 있음이 나타났다. HAAs의 경우는 특별한 경향성을 나타내지 않았으나 전체적으로 초기에 산화상태가 큰 화합물에서 산화상태가 작은 화합물로 점차 변화하는 것으로 관찰되었다.

**Abstract** : The disinfection of drinking water to control microbial contaminants results in the formation of secondary chemical contaminants, DBPs (disinfection by-products). It was studied the formation pattern of DBPs in drinking raw water after hypochlorite, chlorine disinfectant, was added in this study.

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)2-958-5181 Fax : +82+(0)2-958-5059

E-mail : pbs3692@kist.re.kr

It was determined TOC (total organic carbon), residual chlorine, turbidity and DBPs in raw water from Han-river during 1~14 days. Total DBPs was 101.3 ng/ml (789.6 nM) after 7days and THMs (trihalomethanes) are the dominant portion of 69%. HAAs (haloacetic acids) and chloral hydrate were determined 19% and 10% respectively, and HANs (haloacetonitriles), HKs (haloketones) and chloropicrin were analyzed in trace level. Chloroform occupied about 89% in total THMs in concentration of 61.5 ng/ml, 95% of HANs was DCAN (dichloroacetonitrile) in 0.72 ng/ml, 50% of HAAs was TCAA (trichloroacetic acid). On the study of relationship in formation among the DBPs, HANs forms with THMs competitively to the point of the concentration of 40 ng/ml of THMs. For HAAs, it did not show the prominent tendency. But it was observed that the compounds of large oxidation state are formed at first, and becomes to the compounds of low oxidation states.

**Key words** : chlorinated disinfection byproducts, THMs, HAAs, HANs

## 1. 서 론

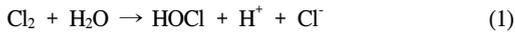
인구의 증가, 급속한 도시화, 산업 활동의 고도화, 생활양식의 변화 등에 따라 각종 오염물질의 발생이 증가되고, 최근 국내 수돗물에서 바이러스 검출이 확인되면서 국내 정수장에서의 소독 능력에 대한 의문이 많이 제기되고 있는 실정이다. 원수 자체의 수질이 안전하더라도 수원지로부터 배수지를 거쳐 가정까지 송수되는 과정에서 오염 물질 특히 질병의 원인이 되는 세균, 대장균등 병원 미생물이 유입될 가능성이 있다. 따라서 미생물을 살균하여 안전한 물을 공급하기 위해 소독을 반드시 실시해야 한다. 현재 국내 정수장에서 사용되는 주요 소독제로는 비용이 저렴하고 살균 능력이 뛰어난 염소 소독이 주를 이루고 있으며, 수질의 상태에 따라 고도정수처리(오존 소독)를 병행하여 살균 소독을 실시하고 있다. 정제된 물의 중요성은 수천 년 전의 이집트 시대 이래로 인식되어 왔고 음용수 소독으로 인하여 수인성 질병의 발생이 극적으로 감소되었다. 그러나 분원성 대장균 및 바이러스를 제거하기 위한 염소나 오존에 의한 살균 소독은 그 효과가 우수한 반면, 자연 상태에서 물속에 존재하는 humic, fulvic acid 혹은 인위적으로 오염된 많은 유기 오염물질들과 반응하여 인체에 유해한 소독 부산물(DBPs, disinfection by-products)을 생성하게 된다. 일차적인 관심은 염소로 음용수를 처리할 때 생기는 THMs(trihalomethane)이었고 이들 중 chloroform, bromodichloromethane, bromoform이 실험동물에서 암을 일으키는 것으로 알려져 있으며,<sup>1</sup> 특히 1976년에는 국립 암 연구

소(NCI)가 클로로포름이 실험동물에서 암과 관련된다 는 것을 발표하였다.<sup>2</sup> 이러한 관심 때문에 미국 EPA는 총 THMs에 대한 MCL(maximum contaminant level)을 80 µg/l로 낮추는 한편, 5종의 총 haloacetic acid에 대하여 MCL 값을 60 µg/l로 규제하고있다.<sup>3,4</sup> 또한 강력한 박테리아 변이원인 MX는 제재소(pulp mill) 배출 물에서 처음으로 확인되었고,<sup>5</sup> 그 후 휴민 물질의 염소 소독부산물로 밝혀졌으며,<sup>6</sup> 핀란드,<sup>6,7</sup> 영국,<sup>8</sup> 미국<sup>9</sup>에서 채취한 몇 개의 음용수 시료에서 검출된 바 있다.

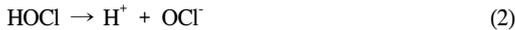
DBPs는 ppb(µg/l) 또는 ppt(ng/l) 정도의 낮은 농도수준으로 생성되기 때문에 이들을 검출하려면 시료는 보통 농축되어야 한다. 소독부산물 중 THMs같이 휘발성이 큰 부산물을 측정하는 방법은 액체-액체추출법(LLE, liquid-liquid extraction), headspace법 및 퍼지/트랩(purge and trap)방법 등이 있으며, 최근에는 퍼지-트랩법이 실험의 간편성과 우수한 농축성에 의해 가장 많이 사용되고 있다.<sup>10</sup> 반면에 HAAs(haloacetic acids)류는 극성이 매우 높아 직접 GC로의 분석이 어려우며 alkylation과 같은 유도체화 과정을 거쳐 분석해야 하며, HANs(haloacetonitriles), HKs(haloketones), chloral hydrate 등은 일반적인 LLE 방법으로 추출한 후 직접 GC로 분석한다. 최근에 검출기로 가장 많이 사용되는 것은 GC에 direct로 연결된 mass 검출기를 사용하는 방법이다. 이 방법에서는 분석물질의 분자량 혹은 물질의 특성 fragment 이온을 이용하여 정성과 동시에 정량하는 방법으로서 높은 선택성을 갖고 있는 장점이 있다.<sup>11</sup>

염소는 소위 유리 염소라고 하는 가스 상태로 사용하거나 차아염소산 소다(NaOCl)의 형태로 사용된다.

가스 상태의 염소가 물에 가해지면 거의 완전히 가수분해되어 식 (1)과 같이 차아염소산과 염화이온을 생성한다.



차아염소산은 약산이므로 식 (2)와 같은 평형이 이루어진다.



이 산의  $pK_a$ 는 7.5이므로 일반적으로 pH 범위가 6 - 8인 물에서 존재하는 화학종은 HOCl과  $\text{OCl}^-$ 이다. HOCl이  $\text{OCl}^-$ 보다 훨씬 더 강한 소독제이기 때문에 물의 pH는 염소의 소독효과와 부산물의 분포에 큰 영향을 주게 된다.

소독 부산물의 생성은 이와 같이 pH, 온도, 전구체의 종류 및 농도, 염소농도, 브롬이온농도, 유기질소농도 등 여러 가지 수질 인자에 의해 영향을 받게 되는데 일반적인 THM 생성은 알칼리성 측매반응으로 pH가 증가할수록 생성이 증가하는 것으로 보고 되었다.<sup>12-15</sup> 반면에 HAAs는 알칼리성에서는 가수분해가 일어나기 쉬워 생성이 저하되는 것으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 이들 소독부산물들은 pH에 따른 성질이 상이하지만 실험조건 (pH, 수온 등)에 따라 생성률의 상관관계가 높은 것으로 보고되고 있다.<sup>15</sup> Reckhow 등은 DBPs가 염소소비와 직접 관련되며 염소 사용량 증가는 할로젠화 DBPs의 생성을 증가시킨다고 보고하였다.<sup>16</sup> 또한 수질에 함유된 유기질소는 질소함유 DBPs (HANs, halopicrine cyano halides 등)를 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>16-17</sup>

도시화·산업화에 따른 수질환경오염으로 현재 국내 정수장 원수 대부분을 의존 하고 있는 하천 수질과 염소소독에 따른 염소소독부산물 생성이 국민보건에 지대한 영향을 줄 수 있는 유해물질로 지정되고 있으며, 특히 수질에서의 바이러스성 미생물에 대한 우려와 이에 따른 소독 강화가 의무화됨에 따라 소독부산물의 생성은 더욱 증가할 것으로 예측된다. 이에 국내에서도 몇종의 HANs, HAAs 등은 2003년부터 먹는물 수질 기준 항목으로 지정되었다.

본 연구에서는 원수 수질에 따른 소독부산물

생성 현황을 조사 비교하고 이에 따른 수계별 최적의 소독방법을 구축하기위한 기초연구로서, 우선 한강 수계 원수에 대한 염소소독부산물의 생성 pattern 및 소독 부산물간의 상호 변환 (transformation) 관계를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 표준 시약

본 연구에서 사용된 표준물질 THMs (trihalomethanes ; chloroform, bromoform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane), HANs (haloacetonitriles ; dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile, bromochloroacetonitrile, dibromoacetonitrile), HKs (haloketones; 1,1-dichloropropanone, 1,3-dichloropropanone, 1,2,3-trichloropropanone), chloropicrin, chloral hydrate, epichlorohydrin, 1,2-dibromo-3-chloropropane 및 HAAs (haloacetic acids ; monochloroacetic acid, monobromoacetic acid, dichloroacetic acid, dibromoacetic acid, trichloroacetic acid, bromochloroacetic acid)은 Supelco 또는 Aldrich사에서 구입하였으며, methyl t-butyl ether (MTBE), 메탄올 및 황산은 J. T. Baker사의 잔류농약급 시약을 사용하였다. 무수황산나트륨과 염화나트륨은 Junsei사의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 염소처리를 위한 차아염소산나트륨 (12%) 은 Wako사에서 구입하여 사용하였다.

#### 2.1.1 Stock solution의 제조

각각의 표준물질 10 mg을 10 ml methanol에 녹여 1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  용액을 만들어 -20 °C의 암소에서 보관하였다.

#### 2.1.2 Working standard mixture solution의 제조

HAAs를 제외한 표준품은 20  $\mu\text{g}/\text{ml}$  표준혼합용액을 만들어 -20 °C의 암소에서 보관 후 필요 농도에 맞춰 희석하여 실험에 사용하였다. HAAs 표준품은 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  표준혼합용액을 만들어 같은 방법으로 사용하였다.

#### 2.1.3 내부표준용액의 제조

내부표준물질은 20000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  1-chloro-2-bromopropane 용액을 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 으로 희석하여 실험에 사용하였다.

#### 2.1.4 차아염소산나트륨의 정량

5%의 KI가 첨가된 20%의 아세트산용액 50 ml와

차아염소산나트륨 용액 100 mL을 섞은 다음, 0.1N 티오황산나트륨으로 용액이 옅은 노란색이 될 때까지 적정하였다. 여기에 0.5% 녹말 지시약 용액 1 mL를 더하고 푸른색이 완전히 없어질 때까지 적정을 계속한 후 다음 식에 의해 차아염소산염의 농도를 계산하였다.

$$\text{sodium hypochlorite (g/ℓ)} = 37.22 \times V \times N / A$$

- V = 사용된 티오황산나트륨의 부피 (mL)
- N = 티오황산나트륨 용액의 노르말농도
- A = 실제로 사용된 시료의 mL

### 2.2 분석기기 및 장치

본 연구에서 사용한 GC/MS는 Agilent사의 6890 GC와 5973N mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 7683 autoinjector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 자료분석을 위하여 HP사의 KAYAK PC와 G1701CA MS Chemstation과 printer를 사용하였다.

TOC (total organic carbon)는 Shimadzu 5000A TOC analyser, 잔류염소량은 ORION사의 Aquafast II Chlorine photometer, pH는 ORION사의 420 pH meter, 탁도는 HACH사의 2100AN Turbidimeter를 각각 사용하여 측정하였다.

Table 1. GC/MS Operating Conditions for HAAs

Column : Ultra 2 (25 m x 0.20 mm I.D. x 0.33 μm film thickness)				
Carrier gas : He at 0.8 mL/min. (EPC ; Constant flow)				
Split ratio : 1/10				
Injection port temp. : 200 °C				
Transfer line temp. : 250 °C				
Oven temp. program :				
initial temp. (°C)	initial time (min.)	rate (°C/min.)	final temp. (°C)	final time (min.)
45	7	10.0	230	5.0
		10.0	300	0
Run Time : 20.0 min.				
Solvent delay : 3.0 min.				
Group	Start Time (min.)	Selected Ions (m/z)		
1	3.00	108, 59, 77, 79, 41		
2	7.00	59, 93, 95, 83, 95		
3	10.00	59, 117, 119, 127, 129		
4	12.50	59, 171, 173, 175, 127		

Table 2. GC/MS Operating Conditions for HANs, THMs and others

Column : Ultra 2 (25 m x 0.20 mm I.D. x 0.33 μm film thickness)				
Carrier gas : He at 0.8 mL/min. (EPC ; Constant flow)				
Split ratio : 1/10				
Injection port temp. : 200 °C				
Transfer line temp. : 250 °C				
Oven temp. program :				
initial temp. (°C)	initial time (min.)	rate (°C/min.)	final temp. (°C)	final time (min.)
35	7	10.0	230	5.0
		10.0	300	0
Run Time : 20.0 min.				
Solvent delay : 2.5 min.				
Group	Start Time (min.)	Selected Ions (m/z)		
1	2.2	108, 59, 77, 79, 41, 82, 83, 85, 87, 127, 108, 110		
2	4.0	41, 43, 74, 76, 77, 79, 82, 97, 117, 119, 125, 127, 129, 131, 155		
3	6.9	41, 43, 74, 76, 77, 79, 82, 97, 117, 119, 125, 127, 129, 131, 155		
4	10.8	49, 77, 118, 120, 126, 171, 173, 175, 199, 252		
5	14.0	75, 82, 84, 107, 111, 147, 155, 157, 201		

HAAs의 유도체화 반응은 Thermolyne 사의 drybath를 사용하였다.

### 2.3 기기분석방법

시료 전처리에서 얻은 용액을 Table 1 및 2에 나타난 기기조건에 따라 6종의 HAAs 및 16종의 THMs 등 염소소독부산물을 각각 분리하였다. 각 물질마다 질량 조사범위 40-700 amu의 scan mode로 질량스펙트럼을 확인한 다음 각 물질별로 3개의 특성이온을 선택하여 SIM mode로 분석하였다.

### 2.4 검량선 작성 및 검출한계 조사

물시료에 내부표준물질을 첨가한 후 표준물질 혼합 용액을 농도별로 0.1-200 ng/mL까지 되도록 첨가하여 시료분석과 동일한 방법으로 전처리한 후 GC/MS에 각각 2 μL씩 주입하여 분석하고, 용액중의 각 성분의 농도에 따른 피크 면적과 일정 농도의 내부표준물질의 면적비에 따라 검량선을 작성하고 S/N 비가 3 이상 되는 최저농도를 검출한계로 정하였다.

## 2.5 염소처리 및 시료채취

원수 및 증류수를 각각 20 ℓ씩 취한 후 차아염소산 나트륨이 10 µg/ml의 농도가 되도록 첨가한 후 첨가 후 1시간~14일까지 시간별로 시료를 채취한 후 아스코르빈산을 넣어 소독부산물 생성을 정지시킨 후 바로 시료 전 처리방법에 따라 추출하여 분석하였다. 원수 및 증류수에 대하여 염소처리하지 않은 바탕시료를 동일한 시간별로 채취하여 염소 처리한 시료와 함께 분석하였다.

## 2.6 시료 전 처리

### 2.6.1 HAAs의 전처리

시료 100 ml를 취하여 내부표준물질로 1-chloro-2-bromopropane 100 µg/ml용액 100 µl와 진한 황산 1 ml을 첨가한 후 무수황산나트륨 20 g을 넣어 녹인다. MTBE 5 ml를 넣고 흔들어 추출한 후 유기용매 층을 시험관에 옮긴다. 5% 황산이 포함된 메탄올 용액 0.3 ml을 넣고 80 °C에서 2시간 동안 유도체화 반응을 실시한다. 반응이 끝난 후 포화 탄산수소나트륨 용액 4 ml을 넣어 중화시킨 다음 원심 분리하여 용매 층을 분리한다. 분리된 용매 층을 vial에 옮겨 GC/MS로 분석하였다. (scheme 1)

### 2.6.2 THMs 등의 전 처리

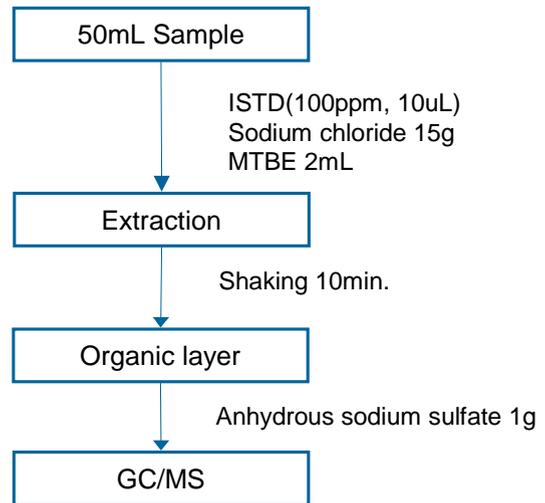
시료 50 ml를 취하여 내부표준물질로 1-chloro-2-bromopropane 100 µg/ml 용액 25 µl를 첨가한 후 염화나트륨 10 g을 넣어 녹인다. MTBE 2 ml를 넣고 흔들어 추출한 후 유기용매 층을 시험관에 옮겼다. 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후 vial에 옮겨 GC/MS로 분석하였다. (scheme 1)

### 2.6.3 기타

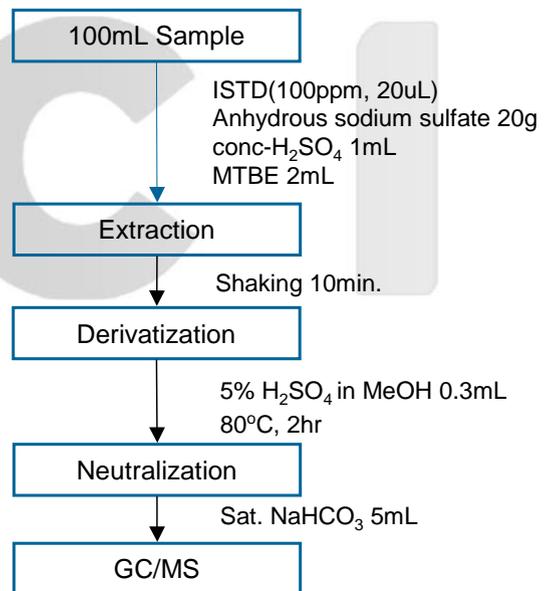
#### (1) TOC

TC (total carbon) 표준물질 (potassium hydrogen phthalate 0.02125 g을 100 ml 증류수에 넣어 100 µg/ml용액 제조)과 IC (inorganic carbon) 표준물질 (sodium hydrogen carbonate 0.0350 g과 sodium carbonate 0.0441 g을 100 ml 증류수에 넣어 100 µg/ml용액을 제조)을 제조한 후 각각의 표준용액을 10, 20 µg/ml으로 희석하여 준비하였다. TOC analyser에 TC와 IC 용액을 측정된 후 TC에서 IC 측정값을 감한 후 검량곡선에 의해 TOC의 농도를 계산하였다.

#### < THMs and HANs >



#### < HAAs >



Scheme 1. Sample preparation procedures of DBPs.

#### (2) 잔류염소

시료 10 mL를 용기에 넣어 잔류염소 측정기에서 영점을 맞추었다. 또 다른 용기에 DPD No. 1 tablet을 넣어 파쇄한 후 시료 10 ml를 넣어 완전히 녹인 다음, 잔류염소 측정기에서 시료의 잔류염소량을 측정하였다.

(3) 탁도

HACH사에서 제공하는 <0.1, 20, 200, 1000, 4000, 7500 NTU (Nephelometric turbidity unit) 표준용액을 측정하여 검정곡선을 작성한 다음, 시료 40 ml를 용기에 담은 후 탁도 측정기에 넣어 탁도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표준물질 분석 결과

물중에 존재하는 염소소독부산물의 추출에는 액체-액체 추출법을 사용하였으며 이때 염색효과를 위해 염화나트륨 또는 무수황산나트륨을 가하여 추출하였고 추출용매로는 효율이 좋은 MTBE를 사용하였다. 일반적으로 할로겐화 유기화합물의 분석에 사용되는 분석 기기인 GC/ECD 대신 GC/MSD를 사용함으로써 GC/ECD의 경우보다 검출한계는 높지만 각 화합물의

특징적인 질량스펙트럼을 얻음으로써 물질들을 확인하기 용이하며 선택이온검출법을 이용하여 다른 방해물질의 피이크를 제거할 수 있었다. THMs, HANs 등 16종의 염소소독부산물은 MTBE로 추출후 직접 GC/MS로 분석이 가능하였으며, HAAs는 분자내에 카르복실기를 포함하고 있으므로 극성이 크고 휘발성이 떨어져 GC/MS로 직접 분석이 불가능하여 황산/메탄올 용액을 사용하여 메틸 유도체화 한 후 분석하였다. GC/MS를 이용하여 얻은 total ion chromatogram을 Fig. 1에 나타내었다.

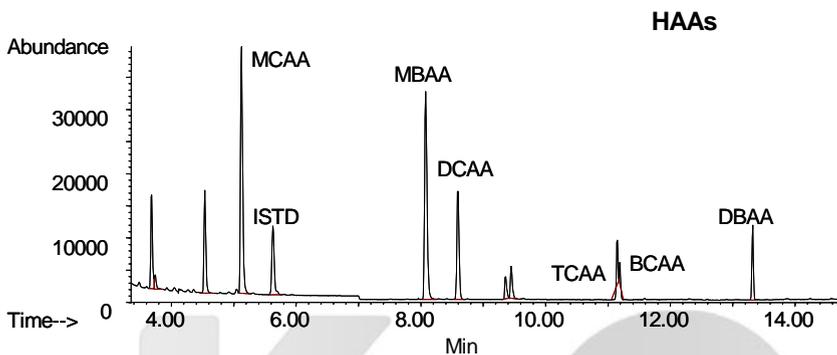
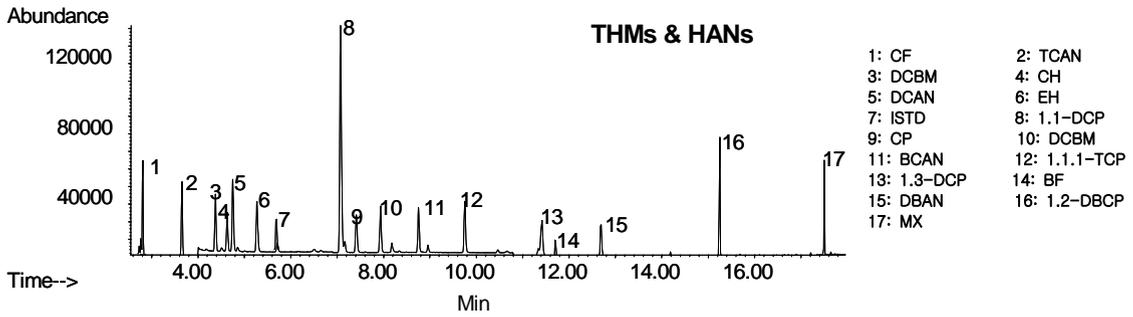
Table 3에 각 물질별 정량선택이온, 머무른 시간, 정량농도범위에 대한 봉우리 면적으로부터 얻은 대표적인 검량곡선과 검출한계 농도를 수록하였다. 각 물질은 0.1~50 µg/l 농도범위에서 상관계수 0.99 이상의 양호한 직선성을 보였으며, 검출한계는 0.1~5.0 µg/l 범위로 나타났다.

Table 3. Calibration curves and detection limits of DBPs

	Compounds	Selected Ion	RRT*	Concentration range, µg/l	y = ax + b			MDL†, µg/l
					a	b	r	
THMs	Chloroform	83	0.3699	0.1 - 50	1.34	0.0348	0.997	0.1
	Dichlorobromomethane	83	0.6160	0.1 - 10	0.911	-0.00291	0.994	0.1
	Dibromochloromethane	129	1.1218	0.1 - 10	1.02	-0.00187	0.997	0.1
	Bromoform	173	1.6158	0.1 - 10	0.693	0.00557	1.000	0.1
HANs	Trichloroacetonitrile	108	0.5136	0.1 - 10	1.13	-0.0136	0.996	0.1
	Dichloroacetonitrile	74	0.6699	0.1 - 10	1.27	0.00732	1.000	0.1
	Bromochloroacetonitrile	74	1.2394	0.1 - 10	0.846	0.00129	0.999	0.1
	Dibromoacetonitrile	118	1.7969	0.1 - 10	0.743	-0.00366	0.999	0.1
HKs	1,1,1-Trichloropropanone	43	1.3808	0.1 - 10	0.98	0.00491	1.000	0.1
	1,1-Dichloropropanone	43	0.7444	0.2 - 10	1.09	0.00889	1.000	0.2
	1,3-Dichloropropanone	77	1.6092	0.2 - 10	0.313	-0.00199	0.994	0.2
HAAs	Monochloroacetic acid	77	0.913	5 - 50	0.84	0.00160	0.998	5.0
	Monobromoacetic acid	93	1.438	2.0 - 50	1.05	0.00222	1.000	2.0
	Dichloroacetic acid	83	1.530	0.2 - 20	0.420	0.00141	0.996	0.2
	Trichloroacetic acid	119	1.984	0.2 - 20	0.127	0.00104	0.992	0.2
	Bromochloroacetic acid	129	1.993	0.4 - 20	0.150	0.000333	0.995	0.4
	Dibromoacetic acid	173	2.367	0.4 - 20	0.275	0.000590	0.996	0.4
	Epichloropydrin	57	0.6808	0.2 - 10	0.109	0.00182	0.994	0.2
etc	Chloropicrin	117	1.0731	0.1 - 10	0.875	0.00595	0.999	0.1
	Chloral hydrate	82	0.6521	0.1 - 10	0.757	-0.0205	0.998	0.1
	1,2-Dibromo-3-chloropropane	157	2.1592	0.1 - 10	1.58	-0.0105	0.996	0.1

\* : RRT = Relative Retention Time

† : MDL = Method Detection Limit



\* ISTD : 1-Chloro-2-bromopropane  
STD concentration : 100ppb

Fig. 1. Total ion chromatograms of DBPs obtained by GC/MS-SIM mode.

### 3.2 일반항목 분석결과

원수 및 증류수에 염소처리용 차아염소산 나트륨을 첨가한 후 시간에 따라 TOC, pH, 탁도 및 잔류염소량을 측정하였으며 아울러 염소처리를 실시하지 않은 바탕시료의 경우도 함께 측정하였다.

TOC와 pH는 원수에서는 거의 변화가 없었으며 증류수인 경우는 TOC는 거의 검출되지 않았다. 탁도는 원수에 염소투여 1시간 후 2.68 NTU에서 14일째에는 7.68 NTU로 증가되었으며 증류수의 경우는 거의 변화가 없었다.

잔류염소는 최초  $5.57 \mu\text{g}/\text{ml}$ 에서 점점 감소하여 14일째에는  $1.23 \mu\text{g}/\text{ml}$  만 잔류하는 것으로 나타났다. 반면 증류수에 염소 처리한 경우는 대부분의 시료에서 6 이상으로 검출되어 증류수에서는 염소가 소모되지 않은 것을 확인하였다. 일반 항목 분석 결과는 Table 4에 나타내었다.

### 3.3 DBPs 생성능

본 연구에서는 원수에 염소소독제인 차아염소산나트륨을  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ 의 농도가 되도록 투여한 후 1시간~14일까지 시간에 경과에 따라 생성된 염소소독부산물의 종류 및 그 농도를 구하였으며 이 중 소독 후 7일째의 시료 중에서 생성된 소독부산물을 기준으로 하여 종류별 생성농도와 그 비율을 조사하였다. 분석대상물질 21종 중 검출된 항목은 chloroform (CF), dichlorobromomethane (DCBM), dibromochloromethane (DCBM), dichloroacetonitrile (DCAN), bromochloroacetonitrile (BCAN), 1,1-dichloropropanone (1,1-DCP), 1,1,1-trichloropropanone (1,1,1-TCP), chloral hydrate (CH), chloropicrin (CP), dichloroacetic acid (DCAA), bromochloroacetic acid (BCAA), trichloroacetic acid (TCAA) 등 총 12종이 검출되었다. Table 5에서 보는 바와 같이 총 DBPs의 생성능은  $101.3 \text{ ng}/\text{ml}$  ( $789.6 \text{ nM}$ )이었고 이중

THMs 이 69.1 ng/ml (577.1 nM)로 73.1% (mole 비율)의 비율을 차지하였다. THMs 외에는 HAAs가 18.9 ng/ml (128.2 nM)의 농도로 검출되어 16.2%를 차지하였으며, 이 외에 HKs나 기타 chloropicrin 및 chloral hydrate는 미량 검출되었다.

세부 소독부산물의 생성농도를 살펴보면, THMs 중 chloroform이 61.5 ng/ml (514.9 nM)로 가장 높은 농도

가 검출되었으며 총 THMs 중에서는 89.1%의 비율을 차지하였다. 이에 비해 DCBM과 DBCM은 각각 7.2 ng/ml (60.3 nM)과 0.40 ng/ml (1.94 nM)의 농도로 생성되었으며 bromoform은 전혀 검출되지 않았다. HANs 중에서는 DCAN이 0.72 ng/ml (6.52 nM)이고 BCAN은 0.16 ng/ml (1.0 nM)로 각각 검출되었고 HAAs 중에서는 DCAA가 7.84 ng/ml (60.5 nM), TCAA는 10.1 ng/ml (61.8 nM), BCAA는 0.97 ng/ml (5.58 nM)이 각각 검출되었다. 그 외 소독부산물은 chloral hydrate가 10.8 ng/ml (65.1 nM), chloropicrin이 0.10 ng/ml (0.61 nM), HKs 류인 1,1-DCP와 1,1,1-TCP가 각각 0.93 ng/ml (7.30 nM)과 0.75 ng/ml (4.65 nM) 검출되었다.

Table 4. Results of some parameters from chlorinated raw water

Time (hr)	TOC (µg/ml)	pH	탁도 (NTU)	잔류염소 (µg/ml)
1	2.42	6.63	2.68	5.57
2	-	6.64	2.67	4.87
4	2.81	6.61	3.59	over 6
8	2.24	6.69	4.07	4.74
24	2.73	6.64	4.14	4.22
48	2.44	6.64	3.58	4.11
72	2.70	6.60	4.58	1.78
120	3.63	6.63	4.40	2.18
168	3.22	6.57	6.29	1.46
240	3.55	6.51	6.75	1.47
366	2.96	6.65	7.68	1.23

Table 5. Formation potential of DBPs

Group	DBPs	Formation potential		
		ng/ml		nM
THMs	CF	61.50	514.90	577.1
	DCBM	7.20	69.10	60.30 (73.1%)
	DBCM	0.40	1.94	
HANs	DCAN	0.72	0.88	6.52 7.52
	BCAN	0.16	1.00	(0.86%)
HKs	1.1-DCP	0.93	1.68	7.30 11.95
	1.1.1-TCP	0.75	4.65	(1.5%)
HAAs	DCAA	7.84	60.8	128.2
	TCAA	10.1	18.9	61.8 (16.2%)
	BCAA	0.97	5.58	
etc	CP	0.10	0.10	0.61 (0.08%)
	CH	10.80	10.80	65.1 (8.2%)
TOTAL		101.4	789.6	(100%)

3.4 시간에 따른 소독부산물 생성량

일반적으로 정수장에서 원수를 염소로 전 처리하기 시작한 후 24시간 이내에 가정으로 배수하고 있는 것으로 알려져 있으며 따라서 시간대에 따른 소독부산물의 생성 및 변형 패턴을 조사할 필요가 있다. 본 연구에서는 소독 후 1일 내에는 여러 시간대를 분취하여 실험하였으며 2주간의 실험자료를 토대로 시간경과에 따른 소독부산물의 생성량을 조사하여 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Concentration of detected DBPs and chlorine residual in chlorinated raw water as the elapsed time

Elapsed Time, hr	DBPs (nM)					Total	잔류염소 (µg/ml)
	THMs	HANs	HKs	HAAs	기타		
1	157.4	8.6	3.9	289.8	3.39	459.7	5.57
2	168.9	11.3	4.5	209.3	3.43	394.0	over 6
4	219.4	18.9	5.7	508.2	9.70	752.2	over 6
8	266.2	22.0	7.1	141.4	13.84	436.7	4.74
16	297.1	25.1	7.0	134.3	19.66	263.3	4.22
24	366.5	23.8	8.0	291.0	22.24	689.2	4.22
48	441.4	22.5	13.7	100.6	32.16	578.2	4.11
72	461.8	20.1	15.6	72.8	45.10	570.3	1.78
120	511.5	9.7	9.9	713.7	43.88	1244.4	2.18
168	577.1	7.6	11.9	128.2	65.58	724.0	1.46
240	670.2	4.5	11.0	122.1	69.89	807.8	1.47
336	464.6	1.7	8.5	111.3	66.51	586.0	1.23

염소소독 후 1시간 후부터 14일 (336시간)까지 경과시간에 따른 소독부산물의 생성량의 추이를 살펴보면 먼저 가장 높은 비율을 차지한 THMs의 경우 10일

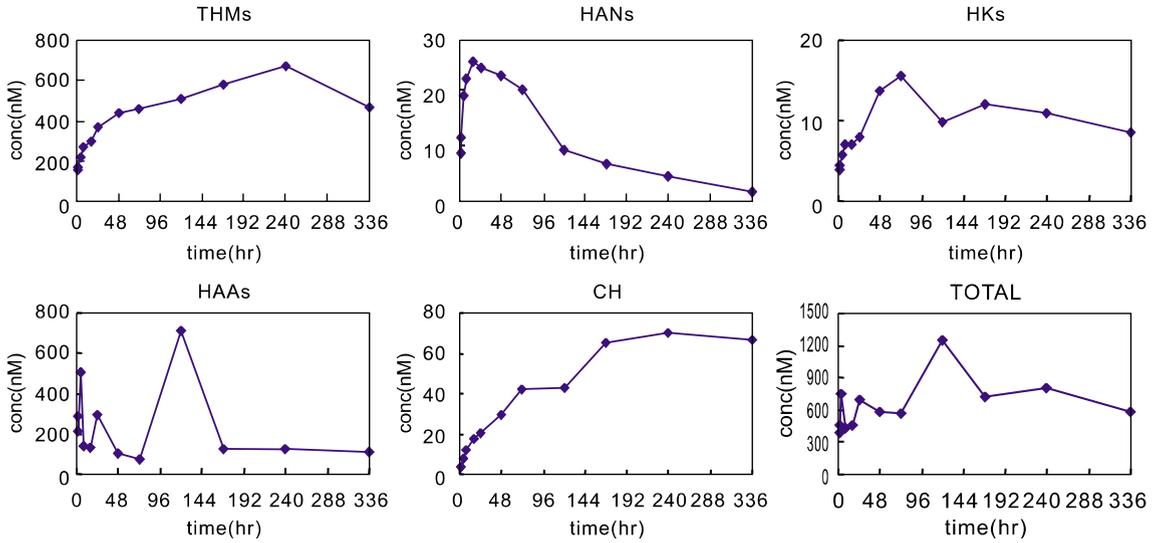


Fig. 2. Concentration profiles of DBPs.

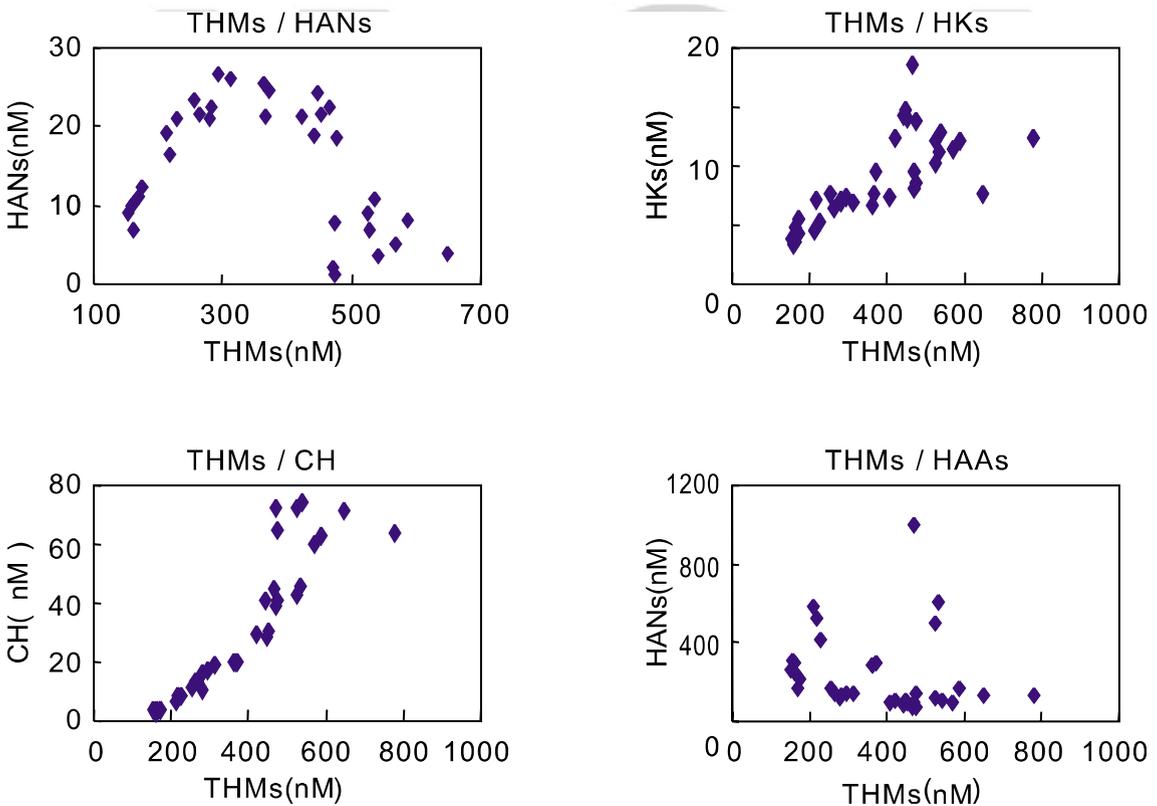


Fig. 3. Correlation for the concentration of DBPs.

째까지 지속적으로 증가하여 670.2 nM의 농도까지 검출되었으며 14일 이후에 감소하는 추세를 나타내었다. 이러한 경향은 소독부산물 중 가장 생성비율이 높은 chloroform의 검출량에 의존하는 결과로 나타났다. 반면에 DCBM과 DBCM은 염소소독 후 24시간까지만 생성농도가 증가하고 그 이후는 유지되거나 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

HANs의 경우는 16시간까지만 증가하고 그 이후에는 지속적으로 감소하였는데 이것은 DCAN이나 BCAN에서 비슷한 경향성을 나타내었다. 또한, HKs는 72시간까지 증가하다가 (15.6 nM) 120시간에서 감소하고 다시 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 검출된 HKs 중 1,1,1-TCP의 경우는 72시간까지 계속 생성량이 증가하다가 그 이후 감소하였으나 1,1-DCP의 경우는 24시간까지는 생성되지 않다가 그 이후 생성이 시작되어 10일까지 지속적으로 증가하는 추세의 차이가 있었기 때문인 것으로 생각된다. Chloral hydrate는 초기부터 10일 경과 후까지 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었고 HAAs의 경우는 시간에 따른 특별한 경향성을 나타내지 않았으나 소독제 투여 후 초기에 비교적 높은 농도로 검출된 후 감소 경향을 보이다가 다시 120시간에 높은 농도 (713.7 nM)로 검출되었다. 전체 소독부산물의 생성농도를 보면 소독 시작 120시간 후에 1244.4 nM로 가장 높은 농도로 검출되었다. 반면 시간에 따른 잔류염소량의 변화를 보면 초기에 10mg/L을 투여한데 비해 1시간 이후 5.57mg/L으로 감소하였으며 그 후 계속적으로 감소하였고 특히 72시간 이후 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

### 3.5 소독부산물 간의 상관관계

각 소독부산물의 생성농도의 상관관계에 대하여 조사하여 Fig. 3에 나타내었다.

먼저 같은 종류의 소독부산물간에는 대체적으로 정비례의 상관관계가 있는 것으로 나타났는데, 예를 들어 chloroform과 DCBM이나 HANs 종류인 DCAN과 BCAN, 그리고 HAAs인 DCAA와 TCAA간에는 두 물질간의 농도비가 비슷한 것으로 나타났다. 그러나 chloroform과 HANs 간에는 특이한 상관성이 나타났는데 chloroform의 농도가 낮은 경우는 HANs의 농도와 정비례의 상관성이 있었으나 chloroform이 어느 정도 발생한 후에는 오히려 HANs의 발생량이 감소하는 것

으로 나타났다. 이러한 현상은 원수 중에 일정량 포함된 전구물질인 휴믹물질 및 염소소독제인 차아염소산이 일정량 포함되어 있는 상태에서 THMs (주로 chloroform)과 HANs가 경쟁적으로 생성되는 과정에서 일정 농도까지는 동시에 발생이 증가하나 그 이후부터는 chloroform만 계속 발생이 증가하고, HANs는 생성 속도보다 분해 (또는 transformation) 속도가 큰 결과로 예측할 수 있다. 따라서 일정농도 이후에는 두 물질군의 생성농도의 비가 반비례로 나타난 것으로 사료된다. 이러한 경향은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 THMs과 HANs 전체 농도에 대한 관계에서도 잘 나타나고 있다. 이러한 현상은 시간에 따른 THMs과 HANs 생성관계에서도 성립되는데 소독 16시간까지는 THMs (총농도 297nM)과 HANs (총농도 25nM)이 비례적으로 증가하나 이후부터는 반비례관계가 성립하고 있다.

반면, THMs와 HKs이나 THMs과 chloral hydrate 사이에는 정비례의 상관관계가 성립되었으며 그 외에 HAAs나 HANs 간에는 특별한 상관성이 나타나지 않았다.

### 3.6 시간에 따른 소독부산물간의 생성비율 변화

앞에서도 잠깐 언급했듯이 시간에 따른 소독부산물간의 생성비율의 변화를 조사한 결과 THMs과 HANs의 비율은 생성 초기부터 16시간까지는 증가하다가 그 이후부터는 오히려 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 처음 16시간까지는 HANs의 생성율이 높았으나 그 이후부터는 THMs의 생성율은 지속적으로 증가하고 HANs은 감소 한 것을 의미한다. THMs의 경우 생성 초기부터 10일까지 지속적으로 생성량이 증가한 반면 HANs은 16시간까지는 급격히 증가하다가 72시간 이후 급격히 감소하였다. 특히 시간에 따른 잔류염소량과 HANs농도를 살펴보면 72시간부터 염소농도가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 실험결과로부터 잔류염소의 양은 HANs의 생성에 큰 영향인자로 작용하는 것으로 사료되며 생성된 HANs는 빠른 시간 내에 분해 또는 전환되는 것으로 사료된다. 반면, HKs인 1,1-DCP와 1,1,1-TCP의 비율은 시간에 따라 점점 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 1,1-DCP가 초기에는 검출되지 않았다가 48시간 이후에 점점 생성량이 증가하였기 때문에 나타난 추세로 보여 진다. 즉, 수질 중의 유기산과 잔류염소의 접촉으로 처음에는 1,1,1-TCP가 생성되기 시작하다가 일정 농도 이후부터

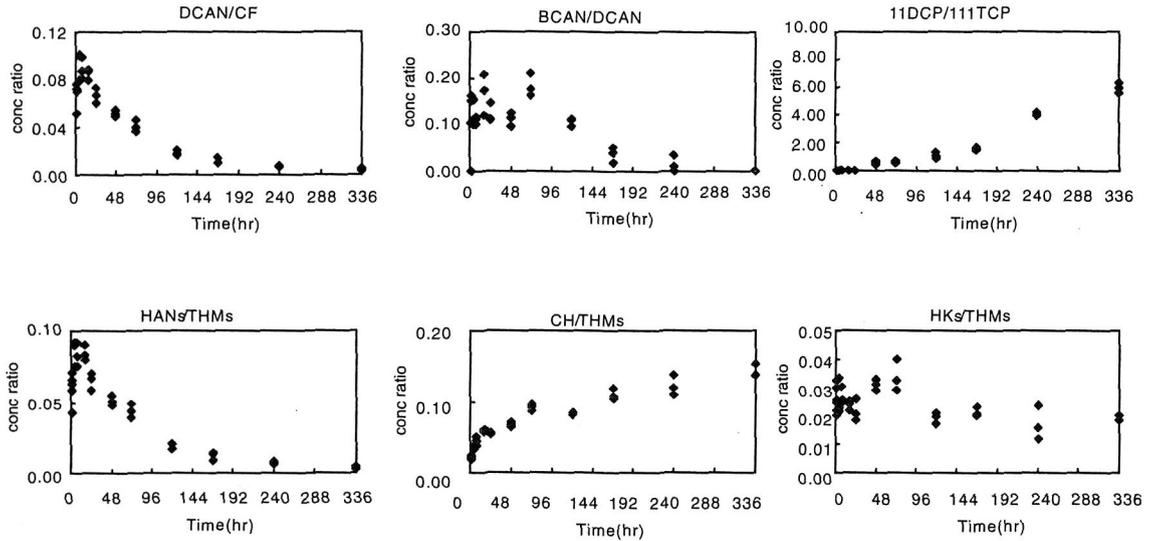


Fig. 4. Concentration ratio for the individual and the each group of DBPs according to the elapsed time.

는 1,1,1-TCP의 분해가 일어나면서 1,1-DCP의 생성이 유발되는 것으로 추정할 수 있다. 즉, 초기에 생성된 1,1,1-TCP의 생성속도가 일정정도 (혹은 시간) 이후부터는 제거속도가 더 빨라지면서 1,1,1-TCP의 절대농도가 감소하고 있음을 알 수 있다.

HAAs의 경우 초기에 생성농도가 컸다가 점차 감소하는 경향을 나타내었으나 특별한 경향성을 찾기 어려웠다. 그러나 전체적인 소독부산물들의 생성비율 경향을 살펴보면 소독부산물들의 물리적 성질에 따라 산성도가 큰 HAAs의 경우 소독 초기에 생성농도가 높고 점차로 감소하는 경향을 나타내었고 이에 따라 HKs 및 chloral hydrate의 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 소독제인 차아염소산 나트륨이 물 속에서 산화력이 강한 차아염소산을 형성하여 좀더 산화상태가 큰 화합물인 HAAs를 생성시켰다가 점차 시간이 지날수록 산화상태가 줄어드는 형태의 HKs 또는 chloral hydrate로 변화하기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

한강에서 채취한 원수에 염소소독제인 hypochlorite를 10 mg/L의 농도로 투여한 후 1시간~14일까지 TOC 및 잔류염소량을 측정하고 THMs, HANs, HKs, chloral hydrate(CH) 및 HAAs등의 염소소독부산물의 생성율을

조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 총 유기탄소 (TOC)의 양은 거의 변화가 없었으며, 잔류염소량은 투여 후 1시간 경과 시 6 mg/L 이상에서 14일째에 1.2 mg/L로 감소하였다.
2. 7일 후 발생한 총 소독부산물들의 농도는 790 nM (90ng/ml)이며 이 중 THMs이 73%로 가장 큰 비중을 차지하였으며, HAAs가 16%, chloral hydrate가 8% 정도 검출되었으며 그 외에 HANs와 HKs 및 chloropicrin 등은 미량 검출되었다.
3. 7일 째 발생한 소독부산물 가운데 THMs 중에서는 chloroform이 61.5 ng/ml (515nM)로 총 THMs 중 약 89% 정도를 차지하였으며 HANs 중에서는 DCAN이 95%인 0.72 ng/ml (6.5nM), HAAs 중에서는 TCAA가 50%인 10.0 ng/ml (61.8 nM) 등으로 가장 높은 비율로 검출되었다.
4. Chloroform과 chloral hydrate는 소독 후 2주까지 비례적으로 증가하고 있는 것으로 나타났다.
5. 각 부산물의 발생량의 상관관계를 조사한 결과 THMs과 HANs의 경우 염소소독 후 일정농도 (THMs 297 nM : HANs : 25.1nM)까지는 (16시간 이전) 소독부산물의 전구물질 및 염소가 과량 포함되어 모두 증가하는 경향을 나타내었으나, 그 이후에는 THMs은 지속적으로 증가하나 반대로 HANs은 감소하는 경향을 나타내어 (HANs

의 생성속도보다 제거속도가 더 빠름) 경쟁적 발생관계가 있음이 나타났다. 그러나 HAAs의 경우는 특별한 경향성을 나타내지 않았다.

## 참고 문헌

1. R. J. Bull, and F. C. Kopfler, "Health Effects of Disinfects and Disinfection By-Products", AWWA Research Foundation, Denver, CO., 1991.
2. National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform. Carcinogenesis Program, Division of Cancer Cause and Prevention, Bethesda, Md., Mar. 1976.
3. a. *National Interim Primary Drinking Water Regulations. Fed. Reg.* **44**, 68624-68707(1979).  
b. J. A. Cotruvo, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 268-274 (1981).
4. *Fed. Reg.*, 59:145 : 38668-38829(1994).
5. B. R. Holmbom, R. H. Voss, R. D. Mortimer, and A. Wong, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 333-337 (1984).
6. J. Hemming, B. Holmbom, M. Reunanen, and L. Kronberg, *Chemosphere* **15**, 549-556 (1986).
7. L. Kronberg, and T. Vartiainen, *Mutat. Res.* **206**, 177-182 (1988).
8. H. Horth, M. Fielding, H. James, M. Thomas, T. Gibson, and P. Wilcox, "In Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects" Vol. 6, 107-124, R. L. Jolley, L. W. Condie, J. O. Johnson, S. Katz, R. A. Minear, J. S. Mattice, and A. Jacobs, eds., Lewis Publisher, Chelsea, MI., 1990.
9. J. R. Meier, R. B. Knohl, W. E. Coleman, H. P. Ringhand, J. W. Munch, W. H. Kaylor, R. P. Streicher, and F. C. Kopfler, *Mutat. Res.* **189**, 363-373 (1987); H. Komulainen, V. M. Kosma, S. L. Vaittinen, T. Vartiainen, E. Kaliste-Korhonen, S. Lotjonen, R. K. Tuominen, *J. Nat. Cancer Inst.* **89**, 848-856 (1997).
10. Method 524.2. Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, National Exposure Research laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. 45268, August 1995.
11. Song-Ja Park, Kang-Jin LEE, Byoung Hwa Kim, Jee Eun Hong, Heesoo Pyo and Dae Woon Lee, *Water Research*, Vol.35, No. 12, pp. 2861 - 2872, 2001.
12. A. A. Stevens, C. J. Slocum, D. P. Seeger and G. G. Robeck, *J. Am. Water Works Assoc.*, **63**, 615, 1976.
13. J. C. Moris and B. Baum, "Water Chlorination : environ. impact and health effects", Vol. 2, pp.24-48, Ann Arbor Science Publishers, Ann, Arbor MI, 1978.
14. R. R. Trussell and M. D. Umphres, *J. Am. Water Works Assoc.*, **70**(11), 604, (1978).
15. D. A. Reckhow and P. C. Singer, "Mechanism of organic halides formation during fulvic acid chlorination and implication with respect to preozonation". Vol. 5, Lewis Publishers, Chelsea MI, 1985.
16. D. A. Reckhow, D. L. Norwood, D. S. Millington, et al., *Environ. Sci. Technol.*, **17**(10), 625, (1983).
17. J. Hoigne and H. Bader, *Water research*, **22**(3), 313, (1988).