

음용 원수의 염소소독에 의한 소독부산물 생성패턴에 관한 연구 II

이강진^{1,3} · 홍지은² · 표희수^{2,*} · 박송자² · 유제강¹ · 이대운³

¹131-220 서울시 중랑구 상봉동 136-18 웅진코웨이(주) 수질분석센터

²136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원, 생체대사연구센터

³120-749 서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교 화학과

(2003. 9. 25 접수, 2003. 10. 16 승인)

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

Kang Jin Lee^{1,3}, Jee Eun Hong², Heesoo Pyo^{2,*}, Song-Ja Park², Je Kang Yoo¹, and Dae Woon Lee³

¹Water Analysis & Research Center, Woongjin coway CO. LTD., Sangbong-Dong, Seoul 131-220, Korea.

²Bioanalysis & Biotransformation Research Center, Korea Institute Science & Technology, P.O. Box 131, heongryang, Seoul 130-650, Korea

³Department of Chemistry, Yonsei University, Shinchon-Dong 134, Seoul 120-749, Korea.

(Received Sep. 25, 2003, Accepted Oct. 16, 2003)

요 약 : 한강과 낙동강에서 채취한 원수에 염소소독제인 hypochlorite를 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 의 농도로 투여한 후 1시간 ~ 14일까지 TOC (total organic carbon), 잔류염소량 및 14종의 염소소독부산물 생성율을 조사하였다. 그 결과 TOC 및 탁도는 큰 차이가 없었으며 잔류염소량은 한강에서 투여 후 1시간 경과 시 6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 이상에서 14일째에 1.23 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 으로 감소한 반면 낙동강의 경우 3일 이후 거의 존재하지 않았다. 7일 후 발생한 총 소독부산물의 농도는 한강의 경우 101.3 ng/mL (789.6 nM)이며 이 중 THMs (trihalomethanes)가 68%로 가장 큰 비중을 차지하였다. 그 외에 HAAs (haloacetic acids, 19%), chloral hydrate(10%)가 검출되었으며, 낙동강의 경우 총 소독부산물의 농도가 98.4 ng/mL (678.6 nM)이며 이 중 HAAs가 57%로 가장 큰 비중을 차지하였다. 그 외에 THMs (34%), HANs (haloacetonitriles, 5%) 및 chloropicrin등 질소화합물의 농도가 증가하였다. 이는 낙동강의 경우 한강에 비해 상대적으로 많이 포함된 암모니아성 질소가 소독제인 염소와 반응하여 클로라민을 생성함으로써 염소에 의한 소독효과와 클로라민에 의한 소독효과를 함께 나타내기 때문인 것으로 사료되며 전체적인 소독부산물들의 생성비율 경향을 살펴보면 소독제의 종류에 따라 소독부산물의 생성패턴에 차이가 있으나 산성도가 큰 HAAs의 초기 생성농도가 높고 점차 THMs의 생성속도가 증가하였다.

Abstract : The formation pattern of DBPs (disinfection by-products) in raw water treated with hypochlorite, chlorine disinfectant was studied. TOC (total organic carbon), residual chlorine, turbidity

★ Corresponding author

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

E-mail : phs3692@kist.re.kr

and 14 DBPs in raw water from Han-river and Nakdong river during 1 ~ 14 days were determined. Total DBPs in Han river was 101.3 ng/mL (789.6 nM) after 7days and THMs (trihalomethanes) are the dominant portion of 68%. HAAs (haloacetic acids) and chloral hydrate were determined 19% and 10% respectively. In Nakdong river total DBPs was 98.4 ng/mL (678.6 nM) and dominant class was HAAs. (55.8 ng/mL, 57%) THMs(34%) and N-compounds like HANs (haloacetonitriles, 5%) and chloropicrin were increased. It may be explained that high concentration of $\text{NH}_4\text{-N}$ in Nakdong river react with chlorine produced chloramine and this formed different pattern of DBPs. As a result, total DBPs formation pattern depends on raw water and disinfectant and in generally the initial concentration of acidic HAAs was high and THMs was increased gradually.

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

1. 서 론

분원성 대장균 및 바이러스를 제거하기 위한 염소나 오존에 의한 살균 소독은 그 효과가 우수한 반면, 자연 상태에서 물 속에 존재하는 humic, fulvic acid 혹은 인위적으로 오염된 많은 유기 오염물질들과 반응하여 인체에 유해한 소독 부산물 (DBPs, disinfection by-products)을 생성하게 된다. 미생물을 살균하여 안전한 물을 공급하기 위해 소독을 반드시 실시해야 하는데 소독제로는 유리염소, 결합염소, 이산화염소 (ClO_2), 오존 (O_3), 자외선 (UV) 조사 등과 과망간산칼륨 (KMnO_4), 가열, 강한 pH 같은 다양한 종류가 사용된다. 가장 일반적인 소독제는 값이 싸고 사용이 간편하며 미생물 제거에 효과적인 염소이다. 그러나 염소소독은 좋지 않은 냄새와 맛을 유발 할 뿐만 아니라 여러 가지 유해한 유기 화합물을 생성시킨다는 단점이 있어 수년 간 염소소독에 따른 부산물의 연구가 이루어져 왔다.¹⁻¹³

소독부산물의 정확한 생성 메커니즘이 밝혀진 바는 없으나 원수 중에 존재하는 유기물질 및 소독제의 양, 온도, pH 등에 많은 영향을 받는 것으로 보고되어지고 있다.¹⁴⁻¹⁵ 소독에 의한 1차적 생성오염물질은 THMs로서 그 중 가장 큰 부분을 차지하는 것은 chloroform이다. chloroform의 생성에 관한 연구는 많이 이루어져 이 생성과정은 염기촉매화 과정이므로 pH가 증가할수록 증가하는 것으로 보고되어 있다.¹⁴⁻¹⁵ 또한 수온이 증가할수록 생성이 증가하여 수온이 20 °C차이 날 때 약 2배정도의 생성차이를 보이는 것으로 보고된 바 있다.¹⁵ 그러나 원수 중에 Br원소의 함량이 높은 바다에 인접한 지역의 경우 상대적으로 Br이 많이 포함된 THMs의 생성이 증가한다.¹⁶ 원수 중에 존재하는 유기

물질 즉 humic acid 또는 fulvic acid의 농도와 또 이와 반응하는 소독제의 양, 반응시간에 따라 소독부산물의 생성은 물질별로 다양한 결과를 나타내어 물질 특성이나 조건에 따라 모두 다른 영향을 받는 것으로 나타났다.¹⁴

THMs 이외에 높은 생성율을 나타내는 HAAs의 경우도 역시 원수에 포함된 유기물질 양과 소독제의 양, 반응시간, 온도, pH의 영향을 받지만 chloroform을 비롯한 THMs와 달리 pH가 작은 산성조건 하에서 더 많이 생성되는 것으로 보고되었고¹⁴ 온도가 증가할수록 HAAs가 THMs로 분해하는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 일반적으로 자연 중에 존재하는 humic acid는 주로 N 함량이 높고 분자크기가 큰 방향족 고리구조를 가진 유기물이 많으며 fulvic acid는 O 함량이 높고 분자크기가 작은 사슬형 구조를 가지고 있다. 따라서 높은 UV 흡수를 나타내며 N 함량이 높은 humic acid가 더 많은 Cl을 소모하며 더 많고 다양한 소독 부산물을 생성한다고 보고하였다.¹⁸ 한 연구보고서에서는 소독된 물이 금속관과 유리관을 통과 해 나갈 때 염소농도 감소율과 THMs, HAAs 생성농도를 비교하였다.¹⁹ 그 결과 금속관의 경우 금속의 부식물질이나 미생물 생성으로 염소의 소비량을 증가시켰고 또한 이들이 유기 전구체로 작용함으로써 THMs의 생성농도를 증가시켰다. 그러나 HAAs의 경우 염소농도가 더 높은 유리관에서 생성농도가 높았다고 보고하고 있다. 이와 같이 투여된 소독제와 물 속에 함유된 자연적인 유기물 및 인위적인 유기 오염물의 양, 접촉 시간 등에 따라 생성되는 소독 부산물의 종류 및 농도가 달라질 것으로 예측된다. 따라서 소독 부산물의 생성패턴 또는 생성된 소독부산물들 간의 상관성은 일반적 경향은 있지만 지역적, 환경적 영향에 따라 다양한 결과를 나타낼 것으로 예측된다. 실제로

많은 국가에서 지역적 특성에 따른 소독부산물의 생성에 관한 보고서를 발표하고 있다.^{15,16,18,20,21}

우리나라도 급속한 도시화, 산업화에 따른 환경오염으로 원수 중에 존재할 수 있는 미량유해물질의 종류가 많아지고 그 농도도 높아질 우려가 있을 뿐만 아니라 수질에서의 바이러스성 미생물에 대한 우려 및 여러 가지 물의 오염에 대한 관리방안으로써 염소소독이 강화됨에 따라 소독부산물의 생성은 더욱 증가되고 있는 실정이다. 이에 우리나라의 원수와 환경조건에 따른 소독부산물의 생성패턴과 생성된 소독부산물들 간의 상관관계를 연구함으로써 우리나라 특유의 오염상태를 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 원수 수질에 따른 소독부산물 생성 현황을 조사 비교하고 이에 따른 수계별 최적의 소독방법을 구축하기 위한 기초연구로서, 대표적으로 한강과 낙동강 수계 원수에 대한 염소소독 부산물의 생성 pattern 및 소독 부산물간의 상호 변환(transformation)관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험²²

2.1. 시약

2.1.1. 표준시약

본 연구에서 사용된 표준물질은 Supelco 또는 Aldrich사에서 구입하였으며, methyl t-butyl ether, methanol 및 황산은 Baker사의 잔류농약급 시약을 사용하였다. 무수 황산나트륨과 염화나트륨은 Junsei사의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 염소처리를 위한 sodium hypochlorite (12%)는 Wako사에서 구입하여 사용하였다.

각각의 표준물질 10 mg을 10 mL Methanol에 녹여 1000 ppm ($\mu\text{g/mL}$) 용액을 만들어 -20 °C의 암소에서 보관하였다. HAAs를 제외한 표준품은 20 ppm 표준 혼합 용액을 만들어 -20 °C의 암소에서 보관 후, 필요 농도에 맞춰 희석하여 실험에 사용하였다. HAAs 표준품은 100 ppm 표준 혼합 용액을 만들어 같은 방법으로 사용하였다. 내부표준물질은 2000 $\mu\text{g/mL}$ 1-chloro-2-bromopropane 용액을 100 $\mu\text{g/mL}$ 으로 희석하여 실험에 사용하였다.

2.1.2. sodium hypochlorite의 정량

5%의 KI가 첨가된 20%의 acetic acid 용액 50 mL과 sodium hypochlorite 용액 100 mL을 섞은 다음, 0.1 N

sodium thiosulfate용액이 옅은 노란색이 될 때까지 적정하였다. 여기에 0.5% starch 용액 1 mL를 더하고 푸른색이 완전히 없어질 때까지 적정을 계속한 후 다음 식에 의해 sodium hypochlorite의 농도를 계산하였다.

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

V = 사용된 sodium thiosulfate의 부피 (mL)

N = sodium thiosulfate 용액의 노르말 농도

A = 실제로 사용된 시료의 mL 수

2.2. 분석기기 및 장치

본 연구에서 사용한 GC/MS는 Agilent사의 6890 GC와 5973N mass selective detector를 direct inlet으로 연결한 것으로서 시료는 7683 auto injector 및 controller를 사용하여 주입하였다. 자료분석을 위하여 HP사의 KAYAKPC와 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.

HAAs의 유도체화 반응은 Thermolyne사의 건조대를 사용하였다.

2.3. 기기분석방법

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

2.4. 검량선 작성 및 검출한계 조사

물 시료에 내부표준물질을 첨가한 후 표준물질 혼합 용액을 농도별로 0.1 - 200 $\mu\text{g/L}$ 까지 되도록 첨가하고 2.5.2항에 설명한 방법으로 시료를 전 처리한 후 GC/MS에 각각 2 μL 씩 주입하여 분석하고, 용액중의 각 성분의 농도에 따른 피크 면적비에 따라 검량선을 작성하고 S/N 비가 3이상 되는 최저농도를 검출한계로 정하였다.

Table 1. GC/MS operating conditions for the analysis of HAAs

· Column : Ultra 2 (25 m x 0.20 mm I.D. x 0.33 μ m 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 the analysis of HANs, THMs and others

· Column : Ultra 2 (25 m x 0.20 mm I.D. x 0.33 μ m 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		

2.5. 실험방법

2.5.1. 염소처리 및 시료채취

원수 및 증류수를 각각 20 L씩 취한 후 sodium hypochlorite이 10 μ g/mL의 농도가 되도록 첨가한 후 첨가 후 1시간 ~ 14일까지 시간별로 시료를 채취한 후 아스코르빈산을 넣어 염소생성을 정지시킨 후 바로 시료전처리방법에 따라 추출하여 분석하였다. 원수 및 증류수에 대하여 염소처리하지 않은 바탕시료를 동일한 시간별로 채취하여 염소처리한 시료와 함께 분석하였다. 이 때 사용한 원수는 한강 구의 취수장과 낙동강 매리 취수장에서 채취하였다.

2.5.2. 시료 전처리

1) HAAs의 전처리

시료 100 mL를 취하여 내부표준물질로 1-chloro-2-bromopropane 100 μ g/mL 용액 100 μ L과 진한황산 1 mL을 첨가한 후 무수황산나트륨 20 g을 넣어 녹인다. t-butyl methyl ether 5 mL을 넣고 흔들어 추출한 후 유기용매층을 시험관에 옮긴다. 5% 황산이 포함된 메탄올 용액 0.3 mL을 넣고 80 °C에서 2시간동안 유도체화 반응을 실시한다. 반응이 끝난 후 포화 탄산수소나트륨 용액 4 mL을 넣어 중화시킨 다음 원심분리하여 용매층을 분리한다. 분리된 용매층을 vial에 옮겨 GC/MS로 분석하였다.

2) THMs 등의 전처리

시료 50 mL를 취하여 내부표준물질로 1-chloro-2-bromopropane 100 μ g/mL 용액 25 μ L을 첨가한 후 염화나트륨 10 g을 넣어 녹였다. t-butyl methyl ether 2 mL을 넣고 흔들어 추출한 후 유기용매층을 시험관에 옮겼다. 무수황산나트륨을 첨가하여 수분을 제거한 후 vial에 옮겨 GC/MS로 분석하였다.

3) 기타

① TOC

TC (total carbon) 표준물질 (potassium hydrogen phthalate 0.02125 g을 100 mL 증류수에 넣어 TC 10 ppm 용액 제조)과 IC (inorganic carbon) 표준물질(sodium hydrogen carbonate 0.0350 g과 sodium carbonate 0.0441 g을 100 mL 증류수에 넣어 IC 100 ppm 용액을 제조)을 제조한 후 각각의 표준용액을 10, 20 ppm으로 희석하

여 준비하였다. TOC analyser에 TC와 IC 용액을 측정 한 후 TC에서 IC 측정값을 감한 후 검량곡선에 의해 TOC의 농도를 계산하였다.

② 잔류염소

시료 10 mL를 용기에 넣어 잔류염소 측정기에서 영 점을 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 표준용액을 측정하여 검정곡선을 작성한 다음, 시료 40 mL를 용기에 담은 후 탁도 측정기에 넣어 탁도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 실시한 낙동강 원수에 대한 소독부산물 생성패턴에 관한 연구결과를 사전에 실시한 한

강 원수에 대한 동일 실험결과¹²와 비교하여 설명하였다.

3.1. 표준물질 분석 결과

물 중에 존재하는 염소소독부산물의 추출에는 액체-액체 추출법을 사용하였으며 이때 염석효과를 위해 염화나트륨 또는 무수황산나트륨을 가하여 추출하였고 추출 용매로는 효율이 좋은 t-부틸메틸에테르 (MTBE)를 사용하였다. 일반적으로 할로겐화 유기화합물의 분석에 사용되는 분석기기인 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 추출 후 직접 GC/MS로 분석이 가능하였으며, HAAs는 분자 내에 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 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	0.5
	Dibromoacetonitrile	118	1.7969	0.1 - 10	0.743	-0.00366	0.999	0.5
HKs	1,1,1-Trichloropropanone	43	1.3808	0.1 - 10	0.98	0.00491	1.000	0.5
	1,1-Dichloropropanone	43	0.7444	0.2 - 10	1.09	0.00889	1.000	0.5
	1,3-Dichloropropanone	77	1.6092	0.2 - 10	0.313	-0.00199	0.994	0.5
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
etc	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
	Chloropicrin	117	1.0731	0.1 - 10	0.875	0.00595	0.999	0.5
	Chloral hydrate	82	0.6521	0.1 - 10	0.757	-0.0205	0.998	0.5
	1,2-Dibromo-3-chloro propane	157	2.1592	0.1 - 10	1.58	-0.0105	0.996	0.1

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.

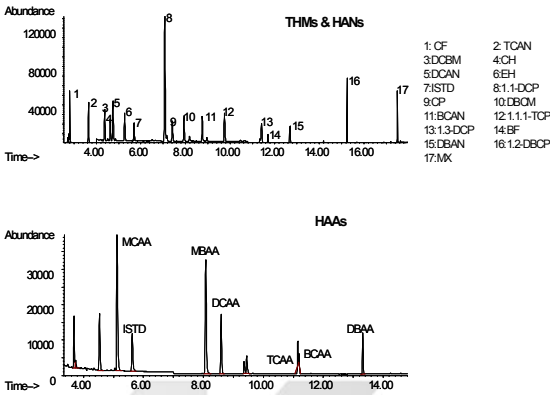


Fig. 1. GC/MS/SIM total ion chromatograms of DBPs.

3.2. 일반항목 분석결과

원수 및 증류수에 염소처리용 sodium hypochlorite을 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 경우 TOC는 거의 검출되지 않았다. 탁도는 원수에 염소투여 1시간 후 2.68 NTU에서 14일째에는 7.68 NTU로 증가되었으며 증류수의 경우는 거의 변화가 없었다.

잔류염소는 한강원수의 경우 최초 5.57 µg/mL에서 점점 감소하여 14일째에는 1.23 µg/mL 만 잔류하는 것으로 나타났으나 낙동강의 경우 2일 경과 후 0.5 µg/mL으로 급격히 감소한 후 3일째에는 0.1 µg/mL로 계속 감소하여 거의 잔류하지 않는 것으로 나타났다. 이처럼 수계에 따른 원수에 따라 염소 감소율이 다른 이유는 원수에 포함되어 있는 화합물의 종류나 농도가 다르기 때문인 것으로 사료된다. 원수에 대한 소독은 미생물의 제어 뿐 만 아니라 원수 내 포함된 각종 오염물질의 제어를 위해서도 사용되는데 암모니아성 질소가 많이 포함된 하천수에 대하여 소독과정에서 염소 소독제 투

여량이 많아지는 것은 이러한 이유에서이다. 따라서 낙동강의 경우 한강에 비해 암모니아성 질소를 비롯한 각종 오염물질의 농도가 높았고 투여된 염소가 이들 오염물질과 반응하면서 급격히 감소한 것으로 사료된다. 이에 대한 설명은 3.3에서 다시 설명하고자 한다. 반면 증류수에 염소 처리한 경우는 대부분의 시료에서 6이상으로 검출되어 증류수에서는 염소가 소모되지 않은 것을 확인하였다. 일반항목 분석결과는 Table 4에 나타났다.

Table 4. Results of some parameters from raw water treated with chlorine

Time (hr)	TOC (µg/mL)	pH	Turbidity (NTU)	residual chlorine (µg/mL)	
				Han-river	Nakdong-river
0	2.37		0.48	over 6	over 6
1	2.42	6.63	2.68	over 6	-
2	-	6.64	2.67	over 6	-
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	0.5
48	2.44	6.64	3.58	4.11	0.1
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	-

3.3. DBPs 생성률

본 연구에서는 원수에 염소소독제인 차아염소산 나트륨을 10 µg/mL의 농도가 되도록 투여한 후 1시간 ~ 14일 까지 시간의 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 (DBCM), 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 12종이었다. Table 5에서 보는 바와 같이 낙동강 원수의 경우 총 DBPs의 생성농은 98.4 ng/mL (678.6 nM)으로 한강에 비해 총 DBPs 생성량은 감소하였고 이 중 THMs 이 33.8

Table 5. Formation potential of DBPs in raw water

Group	DBPs	Han-river				Nakdong-river			
		ng/ml		nM		ng/ml		nM	
THMs	CF	61.5		514.9		21		176	
	DCBM	7.2	69.1	60.3	577.1	8.3	33.8	50.8	247.9
	DBCM	0.4		1.94	(73.1%)	4		19	(37%)
	BF					0.5		2.1	
HANs	DCAN	0.72	0.88	6.52	7.52	2.8	5.1	25.7	40.5
	BCAN	0.16		1	(0.86%)	2.3		14.8	(6%)
HKs	1.1-DCP	0.93	1.68	7.3	11.95				
	1.1.1-TCP	0.75		4.65	(1.5%)				
HAAs	DCAA	7.84		60.8		21.5		167.1	
	TCAA	10.1	18.9	61.8	128.2	20.4	55.8	124.6	367.7
	BCAA	0.97		5.58	(16.2%)	10.4		55.9	(53%)
	DBAA					3.5		16.1	
ETCs	CP	0.1	0.1	0.61	0.61 (0.08%)	0.7	0.7	4.2	4.2 (1%)
	CH	10.8	10.8	65.1	65.1 (8.2%)	3	3	18.3	18.3 (3%)
TOTAL		101.4		789.6 (100%)		98.4		678.6 (100%)	

ng/mL (247.9 nM)로 36.5% (mole 비율)의 비율을 차지하였다. THMs의 비율이 감소한 반면 HAAs가 55.8 ng/mL (367.7 nM)의 농도로 검출되어 54.2%를 차지하였으며, 한강과 달리 HANs가 5.1 ng/mL (40.5 nM)로 6%와 chloropicrin이 0.7 ng/mL (4.2 nM)로 0.6%로 높게 검출되었다. HKs와 chloral hydrate는 한강에 비해 생성 검출량이 감소하였다.

낙동강에서의 세부 소독부산물 생성농도를 살펴보면, chloroform이 21.0 ng/mL (176.0 nM)로 총 THMs 중에서는 71.0%의 비율로 역시 가장 높은 농도로 검출되었다. 이에 비해 DCBM과 DBCM은 각각 8.3 ng/mL (50.8 nM)과 4.0 ng/mL (19.0 nM)의 농도로 생성되었으며 bromoform은 0.5 ng/mL (2.1 nM)로 검출되었다. HANs 중에서는 DCAN과 BCAN이 각각 2.8 ng/mL (25.7 nM)와 2.3 ng/mL (14.8 nM)로 증가하였다. HAAs는 DCAA가 21.5 ng/mL (167.1 nM), TCAA는 20.4 ng/mL (124.6 nM), BCAA는 10.4 ng/mL (59.9 nM), DBAA가 3.5 ng/mL (16.1 nM)로 검출되었다. 한강수계 원수와 달리 낙동강 수계 원수에서 THMs 중 bromoform이나 HAAs 중 bromochloroacetic acid 및 dibromoacetic acid 등 브롬화합물의 생성이 증가한 이유는 낙동강 수계로 채취한 원수가 부산지역으로 요오드나 브롬이 많이 함유된 해수의 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다. 그 외 소독부산물로는 chloral hydrate가 3.0 ng/mL (18.3 nM)로 한강에 비해 감소하였고 chloropicrin은 0.7 ng/mL (4.2 nM)로 증가하였다. HKs 류인 1,1-DCP와 1,1,1-TCP는

한강에서와 달리 낙동강의 경우 검출되지 않았다.

이와 같이 한강원수와 낙동강원수에 대한 소독결과 발생하는 소독부산물의 생성패턴이나 생성량에 차이가 있는 것을 볼 수 있다. 소독부산물의 생성은 매우 다양한 인자에 의해 그 종류나 농도가 결정되는데 원수에 존재하는 유기물 또는 무기물의 양, 온도, pH, 소독제의 종류 등 여러 가지 인자들의 조합에 의해 생성되는 경향은 매우 다양하게 나타난다. 본 실험 결과에 따르면 한강원수에서는 THMs의 생성이 가장 크고 HAAs, chloral hydrate, HKs순으로 농도가 크게 검출된 반면 낙동강원수에서는 THMs의 생성이 감소하고 HAAs농도가 가장 컸으며 HANs와 chloropicrin 등 질소가 포함된 소독부산물의 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 낙동강과 한강의 각 원수에 포함된 물질의 차이 때문인 것으로 사료된다. Table 6에서 보여지는 바와 같이 각 원수 중에 존재하는 각 물질의 농도에 큰 차이가 있으며 특히 낙동강의 경우 한강에 비해 암모니아성 질소의 농도가 높은 것을 볼 수 있다. 수질 중 암모니아 성 질소는 소독제인 염소와 반응하여 쉽게 클로라민을 생성한다. 클로라민 역시 소독제로 작용하는 물질이지만 염소에 비해 소독부산물의 생성이 적은 것으로 알려져 있다. 낙동강 원수에서 총 DBPs의 생성량이 감소한 것은 클로라민 생성에 따른 소독효과 차이에 의한 것으로 사료되며 특히 THMs의 생성농도가 염소에 비해 적고 질소가 포함된 HANs 나 chloropicrin의 농도가 증가하는 등의 결과는 염소의 클

로라민 화에 의한 결과로 사료된다. 또한 잔류염소 농도의 감소와 소독 부산물 생성농도의 변화를 살펴보면 잔류염소가 물 속의 유기물과 반응하면서 서서히 감소한 한강수계의 경우 THMs 등 염소 소독부산물이 지속적으로 증가한 반면 낙동강 수계는 염소 투여 후 2일까지 염소가 암모니아성 질소와 반응하여 클로라민을 형성함으로써 THMs를 생성시킬 잔류염소가 없어 THMs 생성이 중단되어 일정한 농도를 유지하는 것으로 사료된다.

한강에서 THMs의 농도가 낙동강보다 높게 나타나는 경향의 또 다른 영향요소는 원수의 pH이다. THMs 생성은 염기촉매화 반응이며 pH가 증가할수록 그 생성량이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁵ 한강의 경우 채취 당시 원수의 pH는 낙동강보다 높은 pH로 약염기성을 나타내는 것을 볼 수 있다.

Table 6. Concentration of contaminants in raw water^{23,24}

River	Date	COD	TN	NO ₃ -N	NH ₄ -N	pH	Temp. (°C)
Han	2002.11	4.0	3.36	2.02	0.746	8.5	9
Nakdong	2003.2	9.5	8.806	5.403	1.47	7.6	5

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 7에 나타내었다.

염소소독 후 1시간 후부터 14일 (336시간)까지 경과 시간에 따른 소독부산물의 생성량의 추이를 수계별로 비교하였으며 이를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 THMs의 농도는 3일까지 증가하다가 이후 일정하게 유지되었고 4가지 THMs에 동일한 생성패턴을 나타내었다. HANs의 경우는 16시간까지만 증가하고 그 이후에는 유지되었는데 이것은 DCAN이나 BCAN에서 비슷한 경향성을 나타내었다. 또한, HKs는 8시간까지만 증가하고 그 이후에는 급격하게 감소하였으며 1,1-DCP는 거의 검출되지 않았다. chloral hydrate는 초기부터 10일 경과 후까지 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었고 HAAs의 경우는 시간에 따른 특별한 경향성을 나타내지 않았고 소독제 투여 후 초기에 비교적 높은 농도로 검출된 후 감소 경향을 보이다가 다시 120시간에 가장 높은 농도로 1043 nM로 검출되었다.

전체 소독부산물의 생성농도를 보면 소독 시작 120시간 후에 한강과 낙동강에서 각각 1244.4 nM과 1362 nM로 가장 높은 농도로 검출되었다. 반면 시간에 따른 잔류염소량의 변화를 보면 초기에 10 mg/L을 투여한데 비해 1시간 이후 한강에서는 5.57 mg/L으로 감소하였으며 그 후 계속적으로 감소하였고 낙동강의 경우 2일 경과 후 0.5 mg/L로 급격히 감소하여 3일 이후부터는 거의 검출되지 않았다. 낙동강의 경우 물 속의 잔류염소가 암모니아성 질소와 반응하여 클로라민을 형성하면서 급격히 감소한 것으로 사료된다. 각 수계에서의 그룹별 소독부산물 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다.

Table 7. Concentration of DBPs in chlorinated raw water as the time elapsed

Elapsed Time, hr	THMs		HANs		HKs		HAAs		ETCs		Total	
	Han	Nakdong	Han	Nakdong	Han	Nakdong	Han	Nakdong	Han	Nakdong	Han	Nakdong
1	157.4	51.08	8.6	16.55	3.9	9.09	289.8	119.33	3.39	3.97	459.7	200
2	168.9	61.97	11.3	21.33	4.5	8.32	209.3	191.1	3.43	5.76	394	288.5
4	219.4	92.45	18.9	28.49	5.7	9.75	508.2	287.67	9.7	13.78	752.2	432.1
8	266.2	122.56	22	37.61	7.1	19.26	141.4	267.53	13.84	31.52	436.7	478.5
16	297.1	174.44	25.1	44.74	7	11.65	134.3	317.13	19.66	24.37	263.3	572.3
24	366.5	238.77	23.8	33.89	8	7.1	291	385.94	22.24	19.77	689.2	685.5
48	441.4	250.74	22.5	31.36	13.7	3.88	100.6	402.08	32.16	15.3	578.2	703.4
72	461.8	261.22	20.1	40.39	15.6	3.14	72.8	427.91	45.1	18.15	570.3	750.8
120	511.5	247.36	9.7	42.58	9.9	0	713.7	1043.15	43.88	28.87	1244.4	1362
168	577.1	247.9	7.6	40.47	11.9	0	128.2	367.65	65.58	22.56	724	678.6
240	670.2	220.37	4.5	41.99	11	0	122.1	342.42	69.89	42.26	807.8	647
336	464.6	255.82	1.7	39.23	8.5	0	111.3	579.92	66.51	34.06	586	909

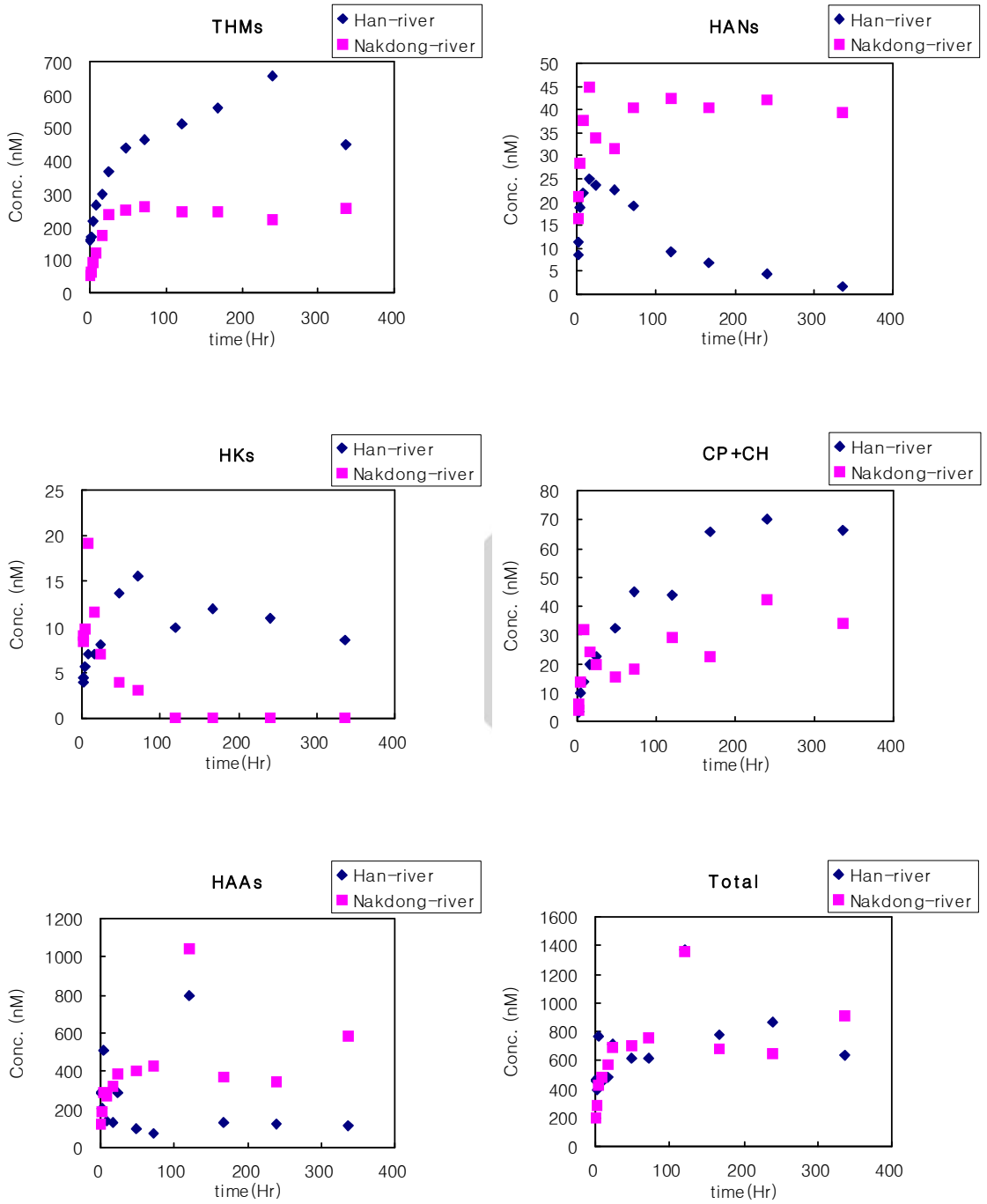


Fig. 2. Formation pattern of DBPs in two raw waters

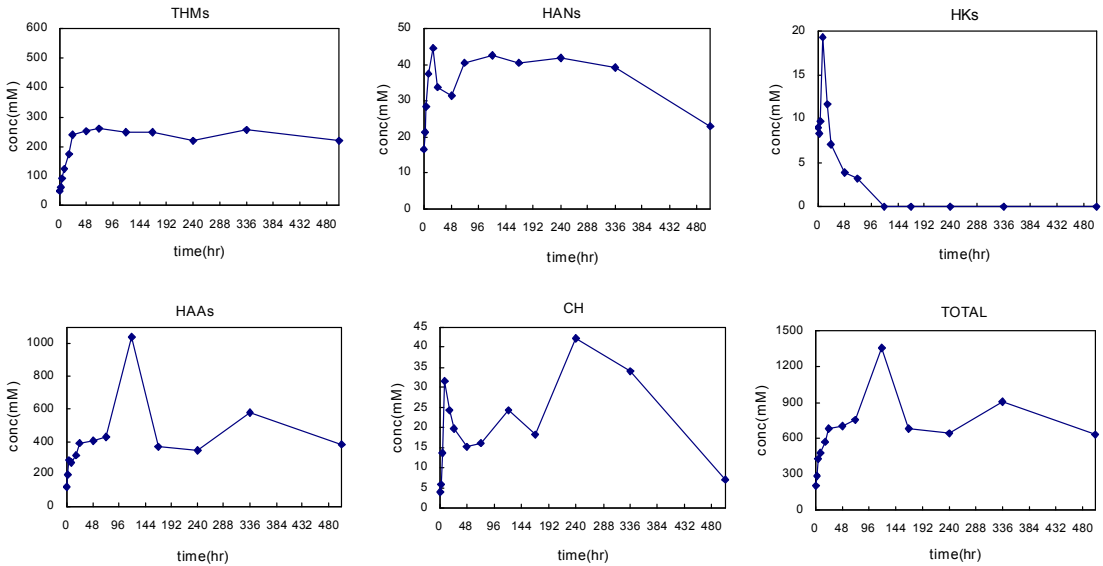


Fig. 3. Concentration profiles of DBPs in Nakdong river

3.5. 소독부산물 간의 상관관계

각 수계에서 소독부산물의 생성농도의 상관관계에 대하여 조사하여 Fig. 4에 나타내었다.

한강에서 나타내었던 THMs와 HANs의 관계와 달리 낙동강의 경우 THMs와 HANs가 서로 비례관계를 유지하였다. 즉 일정농도까지 경쟁적으로 생성하다가 생성과 분해속도가 거의 동일해지면서 농도가 일정하게 유지되었다. 이러한 경향은 THMs를 생성하는데 영향이 큰 hypochlorite의 양이 작아 이들의 생성이 활발하게 진행되지 않기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5에 THMs과 HANs 전체 농도에 대한 관계를 나타내었다. THMs와 HKs이나 THMs과 chloral hydrate 사이에는 한강의 경우 정비례의 상관관계가 성립되었고 그 외에 HAAs나 HANs 간에는 특별한 상관성이 나타나지 않았다. 반면 낙동강의 경우 생성이 감소된 THMs와 HKs, chloral hydrate등은 특별한 상관성이 없었으나 발생량이 증가한 HAAs와는 비례관계를 나타내었다.

3.6. 시간에 따른 소독부산물간의 생성비율 변화

낙동강의 경우 24시간까지는 THMs에 비해 HANs 및 HKs의 생성율이 감소하였고 그 후에는 일정하게 유지되었다. 반면 HANs의 종류인 BCAN과 DCAN의 생성율은 24시간까지는 DCAN의 생성율이 높다가 그 이

후부터는 점차 BCAN의 생성율이 증가되는 경향을 나타내었다. HAAs의 경우 서서히 증가하여 120시간에서 최대 생성치를 나타내었다가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. (Fig. 5) 그러나 두 수계에서의 THMs와 HAAs 간 생성비율에 대한 시간별 변화는 매우 유사하게 나타났다. 시간별 THMs와 HAAs 생성농도 비를 Fig. 6에 나타내었다.

전체적인 소독부산물들의 생성비율 경향을 살펴보면 소독제의 종류에 따라 소독부산물의 생성패턴에 차이가 있으나 산성도가 큰 HAAs의 초기 생성농도가 높고 점차 THMs의 생성속도가 증가하였다. 염소가 소독제일 경우 THMs의 생성량이 크기 때문에 잔류염소가 존재할 때까지 지속적으로 증가하였으며 클로라민이 소독제일 경우 잔류염소가 존재하는 24시간까지 증가하다가 이후 유지되었다. HAAs의 경우 초기에 큰 농도로 생성되어 조금씩 증가하다가 120시간에서 크게 증가한 후 급격히 감소하였다.

4. 결 론

한강과 낙동강 두 원수에 대하여 염소소독제인 sodium hypochlorite을 투여한 후 1시간 ~ 14일까지 시간에 경과에 따라 두 원수에 대하여 염소소독제인 sodium hypochlorite에 의해 생성된 염소소독부산물의 종류 및

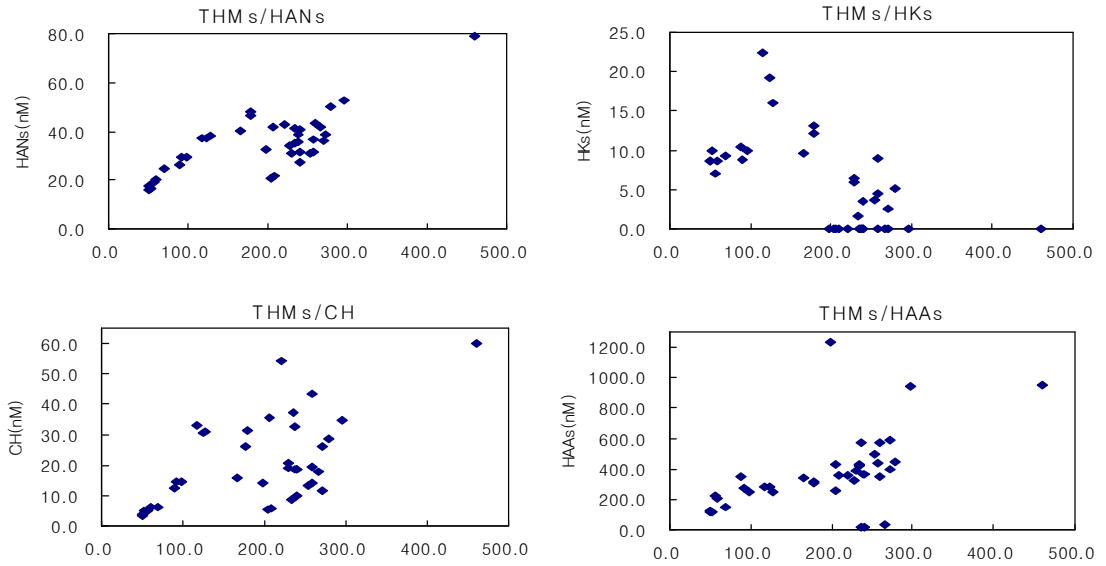


Fig. 4. Correlation for the concentration of DBPs in Nakdong river

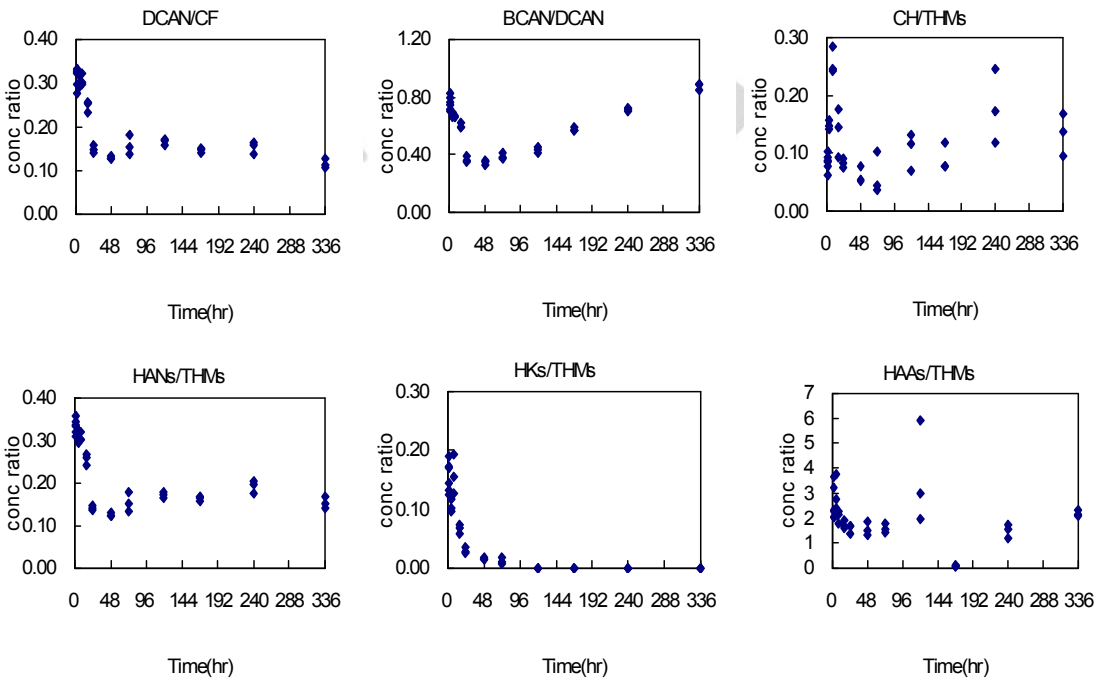


Fig. 5. Concentration ratio for the individual and the each group of DBPs according to the elapsed time in Nakdong river

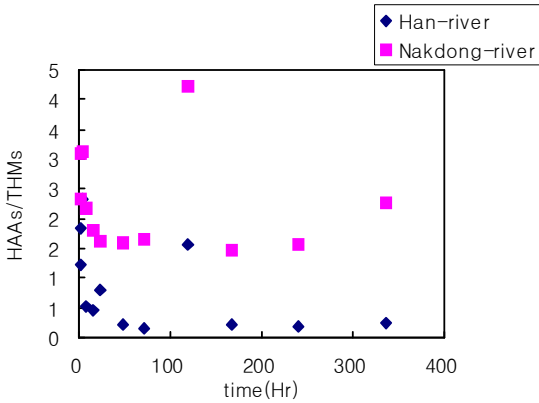


Fig. 6. Concentration ratio for the THMs and HAAs according to the elapsed time between the two rivers

그 농도를 구하였으며 생성된 소독부산물을 기준으로 하여 종류별 생성패턴을 조사하였다.

실험 결과 두 하천수의 소독결과 발생하는 소독부산물의 생성패턴은 원수 내 존재하는 화합물의 종류와 농도 pH뿐만 아니라 투여된 염소의 잔류량에 의해 다르게 나타났다. 한강원수에서는 THMs의 생성이 가장 크고 HAAs, chloral hydrate, HKs순으로 농도가 크게 검출되었으며 잔류 염소량은 시간경과에 따라 감소하였다. 또한 원수의 pH가 낙동강 원수에 비해 높아 THMs의 생성이 유리하였다. 반면 낙동강원수에서는 THMs의 생성이 감소하고 HAAs농도가 가장 컸으며 HANs와 chloropicrin 등 질소가 포함된 소독부산물의 농도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 낙동강의 경우 한강에 비해 상대적으로 많이 포함된 암모니아성 질소가 소독제인 염소와 반응하여 클로라민을 생성함으로써 염소에 의한 소독효과와 클로라민에 의한 소독효과를 함께 나타내기 때문인 것으로 사료된다. 또한 낙동강 원수에서 브롬화합물의 소독부산물의 생성농도가 높게 나타나는 데 이는 채취지역인 부산이 해양도시이므로 해수에 의한 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. R.A. Meyers, editor, "Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation", **Vol. 3**, pp. 1398-1421, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
2. B. Langkai, D. A. Reckhow, and D. R. Brink, Ozone in Water treatment: application and Engineering, pp. 2-3, Lewis Publishers, Chelsea, Mich., 1991.
3. J. J. Rook, *Water Treat. Exam.*, **23(2)**, 234-243 (1974).
4. National Cancer Institute Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform. Carcinogenesis Program, Division of Cancer Cause and Prevention, Bethesda, Md., Mar. 1976.
5. L. Kronberg, R. F. Christman, R. Singh, and L. M. Ball, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 99-104(1991).
6. R. Kanniganti, J. D. Johnson, L. M. Ball, and M. J. Charles, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1998-2004(1992).
7. E. W. B. de leer, J. S. S. Damste, C. Erkelens, and L. de Galan, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 512-522 (1985).
8. W. E. Coleman, J. W. Munch, W. H. Kaylor, R. P. Streicher, H. P. Ringhand, and J. R. Meier, *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 674-681(1984).
9. R. F. Christman, D. L. Norwood, D. S. Millington, and J. D. Johnson, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 625-268(1983).
10. R. F. Christman, J. vD. Johnson, F. K. Pfaender, D. L. Norwood, M. R. Webb, J. R. Hass, and M. J. Bobenrieth, in *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, R. L. Jolly, eds., Ann Arbor Science: Ann Arbor, Mich., **Vol. 3**, pp. 75-83, 1980.
11. F. C. Kopfler, H. P. Ringland, W. E. Coleman, and J. R. Meier, in *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, R. L. Jolly, R. J. Bull, W. P. Davis, S. Katz, M. H. Roberts Jr., and V. A. Jacobs, eds., Lewis Publishers, Chelsea, Mich., **Vol. 5**, pp. 161-173, 1985.
12. J. R. Meier, H. P. Ringhand, W. E. Coleman, J. W. Munch, R. P. Streicher, W. H. Kaylor, and K. M. Schenck, *Mutat. Res.*, **157**, 111-122(1985).
13. S. W. Krasner, M. J. McGurie, J. G. Jacangelo, N.L. Patania, K. M. Reagan, and E. M. Aieta, *J. Am.*

- Water Works Assoc.*, **81**, 41-53(1989).
14. J. W. Miller, P. C. Uden, *Environ. Sci. & Technol.*, **17**, 150-157(1983).
15. C. J. Peters, R. J. Young, R. Perry, *Environ. Sci. & Technol.*, **14**, 1391-1395(1980).
16. S. K. Golfinopoulos, N. K. Xilourgidis, M. N. Kostopoulou, T. D. Lekkas, *Wat. Res.*, **32**, 2821-2829(1998).
17. X. Zhang, R. A. Minear, *Wat. Res.*, **36** (14), 3665-3673(2002).
18. D.A. Reckhow, D.C. Singer, R. L. Malcolm, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1655-1665(1990).
19. L. A. Rossman, R. A. Brown, P. C. Singer, J. R. Nuckols, *Wat. Res.*, **35**, 3483-3489(2001).
20. B. Koch, S. W. Krasner, M. J. Scilimenti, W. K. Schimpff, *AWWA*, **10**, 62-70(1991).
21. K. L. Simpson, K. P. Hayes, *Wat. Res.*, **32**, 1522-1528(1998).
22. 이강진, 홍지은, 표희수, 박송자, 유제강, 이대운, 분석과학회지, **16** (3), 149-260(2003).
23. 환경부 수질보전국 수질정책과 2002년도 하천수 수질현황 (한강수계) 공개자료.

24. 환경부 수질보전국 수질정책과 2003년도 하천 수 수질현황 (낙동강수계) 공개자료.

K C I