

공학석사 학위논문

염소처리에 의한 THM 생성 영향인자 평가



2006년 2월

부경대학교 산업대학원

토목공학과

박영실

이 논문을 박영실의 공학석사 학위논문으로 인준함

2005년 11월 19일

주 심 농공학박사 이 영 대 

위 원 공학박사 이 중 출 

위 원 공학박사 손 인 식 

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 문 헌 연 구	4
2.1 천연유기물질 (natural organic matter, NOM)	4
2.1.1 천연유기물질의 분류	5
2.1.2 천연유기물질의 구조적 특성	9
2.1.3 천연유기물질의 성상별 분류방법	14
2.2 염소 소독부산물	17
2.2.1 염소 소독부산물 생성	17
2.2.2 염소 소독부산물 생성 메카니즘	20
2.2.3 전구물질이 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향	23
2.2.4 수질인자가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향	27
2.2.5 염소 소독부산물이 인체에 미치는 독성	30
제 3 장 재 료 및 방 법	32
3.1 실험재료	32
3.1.1 유리 초자	32
3.1.2 Humic acid 시수 조제	32
3.1.3 기타 소독부산물 생성 영향인자	32
3.2 실험방법	33
3.2.1 염소처리	33
3.3 수질분석방법	33

제 4 장 결과 및 고찰	36
4.1 Humic acid 농도 변화에 따른 THM 생성 특성	36
4.2 브롬이온 농도 변화에 따른 THM 생성 특성	40
4.3 수온 변화에 따른 THM 생성 특성	43
4.4 pH 변화에 따른 THM 생성 특성	46
 제 5 장 결론	 49
 Reference	 51
 감사의 글	 58

List of Table

Table 1 Characteristics of bulk natural organic matter	6
Table 2 Humic substances classification based on solubility	7
Table 3 Natural organic matter fractions and chemical groups	8
Table 4 Characterization of humic and fulvic acid	12
Table 5 Characteristics of NOM from Forge pond	16
Table 6 Disinfection by-products formed during disinfection of drinking water	19
Table 7 Chlorine reactivity of the NOM fractions isolated from Apremont reservoir in France	24
Table 8 Chlorine reactivity of some representative bulk surface waters	25
Table 9 Toxicological information for major disinfection by-products	31
Table 10 Analytical condition of GC/ECD for THMs	35

List of Figures

Fig. 1. Structure of humic acid	13
Fig. 2. Structure of fulvic acid	13
Fig. 3. Schematic illustration of reaction of various oxidants with natural organic material and reduced inorganic substances	17
Fig. 4. Haloform reaction mechanism	21
Fig. 5. Formation of major organic halide products from fulvic acid	22
Fig. 6. Generalized conceptual model for the formation of major organic halide	25
Fig. 7. Effect of reaction time on THM formation	38
Fig. 8. THM speciation with reaction time for various humic acid concentration	39
Fig. 9. Effect of reaction time on THM formation according to bromide ion concentration	41
Fig. 10. Effect of bromide ion on THMs formation	42
Fig. 11. THM speciation with reaction time for various water temperature	44
Fig. 12. Total-THM conc. and free chlorine conc. with reaction time for various water temperature	45
Fig. 13. THM speciation with reaction time for various pH value	47
Fig. 14. Total-THM conc. and free chlorine conc. with reaction time for various pH value	48

Evaluation of effective parameters on THM formation by chlorination

Yung-Shil Park

*Department of Civil Engineering, Graduate school,
Pukyong National University*

Abstract

The purpose of this study was to find out the several factors for affecting chlorine disinfection by-product characteristics by reacting chlorine and organic matters in the aquatic. The results of this study were as follows.

The concentration of trihalomethanes (THMs) were increased with increasing dissolved organic carbon (DOC) and the trend of THMs production was parabolic with increasing organic matters.

Produced THMs reacting with chlorine increased straightly for the first 4 hours and the range of produced THMs for the first 30 minutes were 25-43 percent compared to that of produced THMs for 168 hours.

When keeping up the concentration of organic matters and change that of bromide, the quantity of produced THMs did not show distinguished difference with the reaction time.

The result of THM production after 4 and 164 hours chlorine reaction

time with bromide concentrations, the more bromide concentration existed, the lower chloroform produced, however, bromodibromomethane, chlorobromomethane and bromoform increased with increased bromide concentration. These three kinds of THMs were not influential to total THMs because the produced these three were much smaller than chloroform.

THMs were gradually increased although entering in the PF phase at 4°C, however, THMs were increased rapidly in the IF phase and then became slow down in PF phase between 20°C-35°C.

THMs were gradually increased although entering in the PF phase at pH 5, however, THMs were increased rapidly in the IF phase and then became slow down in PF phase at pH 7 and pH 9 and these trends were much more clear at pH 9 than at pH 7.

제 1 장 서 론

상수원수는 그 수계의 지리적인 조건이나 주위환경에 따라 서로 다른 특성의 천연유기물질(natural organic matter, NOM)들을 함유하고 있다. 수중에 함유된 NOM은 정수처리 공정에서 처리 대상오염물질로 고려되고 있다. 또한, NOM은 각 정수공정의 시설물에 대한 설계 및 운전·관리 등에도 주요변수로 작용되고 있으며, 신기술의 도입에도 많은 영향을 미치고 있다 (Mallevalle et al., 1996).

상수 원수에 존재하는 전형적인 NOM은 humic acid와 fulvic acid 같은 소수성 (humic substance) 물질과 친수성 (non-humic substance) 물질로 구성되어 있고, 다양한 크기의 유기분자로 구성되어 있다. 또한, humic acid와 fulvic acid 같은 소수성 유기물질들은 분자량이 300~30,000 dalton(Da) 정도의 polymer로 되어 있다 (Stumm and Morgan, 1981).

국내·외의 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기물질의 산화나 정수공정 구조물 및 배·급수관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택하고 있다. 최근에는 음용수에서 바이러스나 원생동물과 같은 병원성 미생물들에 의한 발병사례가 증가하면서 이들 소독 공정에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다. 소독공정에서 사용되는 소독제로는 염소와 오존, 이산화염소, 클로라민 등이 있으며, 이들 소독제는 수중에 존재하는 NOM과 반응하여 여러 가지 반응 부산물들을 생성하기 때문에 소독 후 생성되는 소독부산물 (disinfection by-products, DBPs)에 대한 관심이 증대되고 있다 (Ashbolt, 2004; Monarca et al., 2004).

국내 정수장에서는 사용의 간편성 때문에 대부분 염소를 소독제로 사용하고 있다. 염소처리에 의해서 발생하는 소독부산물들로는 trihalomethanes(THMs), haloacetic acids(HAAs), haloacetonitriles(HANs), haloketones(HKs), chloral hydrate 및 chloropicrin 등이 있다 (Singer et al., 1995; Krasner, 1999). 현재 까지 알려진 염소 소독부산물질들은 400여종 이상이며 (Fawell et al., 1997),

분석기술의 발달로 새롭게 알려지는 염소 소독부산물의 종류는 계속 증가하고 있는 추세이다 (Richardson, 2003).

이와 같이, 염소 소독부산물에 대해서는 국내·외적으로 법적규제를 가하고 있으며, 이런 염소 소독부산물에 대한 규제는 점점 강화되는 추세이다. 미국 환경청(US EPA)에서는 1994년 7월 소독/소독부산물법(D/DBP Rule)을 제정하여 단계별로 물질별 최대허용농도(maximum criteria level, MCL)를 정하고 있다. 1 단계에서는 총 THMs의 MCL을 80 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 정하였으며, 기준이 강화된 2 단계에서는 40 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 정하고 있다. 국내에서는 먹는물 수질기준에 THMs가 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 를 초과하지 않도록 규정하였으며, 2002년 7월부터는 병원성 미생물 제거를 위한 정수처리기준 개념의 도입과 소독부산물질 관련기준의 확대 및 강화를 골자로 한 먹는 물 수질기준을 시행하고 있다. 즉, chloral hydrate, dibromoacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile, dichloroaceticacid 및 trichloroaceticacid와 같은 염소 소독부산물들을 법정 규제항목으로 신설하여 규제하고 있다.

국내 주요 상수원수에서 염소 소독부산물 생성능을 조사한 Kim et al. (2002)은 염소 소독부산물 생성능에 있어서 THMs 생성능이 39~66%, HAAs 생성능이 6~42% 정도를 차지하는 것으로 보고하였다. Lee et al., (2001)은 국내 4대강 유역에 위치한 정수장들을 대상으로 최종 처리된 정수에 함유되어 있는 염소 소독부산물 함량을 조사하였다. 여기서 이들은 염소 소독부산물들 중 THMs와 HAAs가 차지하는 비율이 69~79%로 나타나 이들 두 종류가 차지하는 비율이 매우 높은 것으로 보고하였다. 이들 두 물질, THMs와 HAAs는 인체에 암을 유발할 가능성이 있는 물질로 분류되어 있다 (Bull and Kopfter, 1991; Zavaleta et al., 1999; Xu et al., 2002).

이와 같은 염소 소독부산물 생성에 있어 주요 영향인자들로는 수중에 함유되어 있는 유기물질의 농도와 특성, 소독제의 종류와 투입량, pH, 수온 및 브롬이온의 농도 등 여러 가지가 있다. 그 중에서 유기물질의 농도와 특성이 소독부산물의 생성에 있어서 가장 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Amy et al., 1986; Muller, 1998; Chang et al., 2001b).

본 연구에서는 천연유기물질 중 소독부산물 생성에 있어서 가장 많은 영향

을 미치는 humic acid에 대하여 국내 대부분의 정수장에서 보편적으로 사용되고 있는 염소를 이용하여 처리시 염소 주입량, pH, 수온, 브롬이온 농도 및 접촉시간에 따른 소독부산물 생성 특성을 조사하여 정수장 운전의 기초자료로 활용하고자 하였다.

제 2 장 문헌연구

2.1. 천연유기물질(natural organic matter, NOM)

천연유기물질은 주로 humic substance로서 모든 토양과 수 환경내에 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다 (MacCarthy and Suffet, 1989). 또한, humic substance는 식물류에서 유래되는 lignins과 tannins의 분자간 응축과정에 의하여 phenolic polymers가 형성된다. 또한, phenolic polymers는 살아있거나 죽은 미생물의 대사산물과 결합하여 비정형질의 고분자 유기물질을 형성하게 된다. Humic substances는 자연수에서 용존유기탄소(DOC)의 50%를 차지하고 있으며 분자량 분포 범위는 500~10,000 dalton(Da)의 범위를 지니고 있다. Humic substance의 안정도는 산성작용기의 전하밀도에 의하여 좌우되며, 수중에서 안정된 상태로 존재하므로 수처리 공정의 제거가 어렵다. 또한, 수처리 공정에서 염소와의 반응을 통하여 소독부산물을 형성하게 된다 (Krasner *et al.*, 1989).

Humic substance는 수체에서 pH 변화에 따른 용해도 특성에 의해 fulvic acid, humic acid와 humin으로 분류된다. Fulvic acid는 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, humic acid는 산성영역 (< pH 2) 또는 에틸 알콜에 불용성이다. 그리고, Humin은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. Fulvic acid의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이고 humic acid는 2,000 dalton 이상의 큰 분자량을 가진다 (Thurman *et al.*, 1982). 일반적으로 humic substances의 80%는 fulvic acid로 분류되며 20%는 humic acid로 구성되어 있다. 하지만 이러한 유기물의 분포는 사용하는 원수의 수질특성에 따라 다양하게 나타나고 있다.

다양한 분석 방법과 화학적 기술을 통하여 humic substance를 구성하고 있는 작용기에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다 (Miano *et al.*, 1988; Day *et al.*, 1991; Aiken and Leenheer, 1993; Korshin *et al.*, 1997). 지표수에서 색도는 soil humus와 peat의 수용성 콜로이드 성분으로부터 유래된 자연 유래의

복잡한 유기화합물에 의해 유발된다 (Hall and Packham, 1965). 광물질 토양 내의 humic substance는 cellulose와 lignin을 포함하는 식물의 부패로부터 유래한다 (Malcolm, 1985). 하천이나 호수 등과 같은 지표수에 함유되어 있는 DOC는 주로 유역 내의 토양에서 유입되는 allochthonous이다. 이러한 allochthonous 휴믹물질은 강이나 늪지 등에서 주로 존재하는 반면, autochthonous 휴믹물질은 깨끗한 호수에서 보통 발견되며 (Steinberg and Muenster, 1985), 수생생물의 분해로부터 유래한다 (Malcolm, 1985).

Humic substance의 구성성분은 그것의 유래와 추출방법에 따라 다양하다. 자연수에 용존되어 있는 humic substance는 아미노산과 당분, 지방족 및 방향족 산성기와 혼합되어 있으며 (MacCarthy and Suffet, 1989), 또한, humic substance는 다양한 금속이온이나 점토, aluminium과 iron의 무정형의 산화물과 관계하여 반응한다 (Thurman *et al.*, 1982).

Humic substance의 구성 성분은 그 특성에 따라 수처리 분야에서 다양한 정보를 제공한다. 따라서 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 humic substance의 특성화하기 위하여 연구되고 있다. 이러한 humic substance 구조적 특성은 방향족 성분을 지니고 있으며 carboxylic acid, phenolic-OH, carbonyl, hydroxyl group을 지니고 있다 (Thurman, 1985). 또한 humic acid는 방향족 성분의 함유율이 높으며 phenol기가 더 많이 함유되어 있으며 fulvic acid는 carboxyl기를 더 많이 함유하고 있다. 따라서 humic acid의 경우 fulvic acid에 비하여 소수성 성향이 더 강하기 때문에 수중에서 용해성이 낮게 나타난다. 그러므로 일반적인 지표수의 특성에 있어서 fulvic acid 성분이 humic acid 성분에 비하여 더 많이 존재하게 되는 것이다.

2.1.1 천연유기물질의 분류

천연유기물질은 소수성을 가지는 humic acid, fulvic acid와 친수성을 가지는 non-humic substance(아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 분류할 수 있으며, 이를 요약하면 Table 1과 같이 나타낼 수 있다 (Douglas *et al.*, 1993; Edward *et al.*, 1995).

Table 1 Characteristics of bulk natural organic matter

Fraction		Species
Humic substance (Hydrophobic)	Humic acid Fulvic acid	Hydrophobic acids
Nonhumic substance (Hydrophilic)	Hydrophilic acids Biochemical	Amin acids Proteins Carbohydrates

Humic substance는 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 따라 각각 다른 성분으로 분류할 수 있으며, 용해도에 따라 분류된 humic substance는 Table 2와 같다 (Swift, 1985). 최근들어 수용성 humic substance의 분류는 모든 pH 조건에서 용해성인 fulvic acid와 pH 2 이하에서 불용성인 humic acid, 그리고 불용성인 humin으로 나뉜다. Fulvic acid는 자연수 중에서 용질로써 존재하고, 그 분자들간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다 (Leenheer *et al.*, 1989). 물의 색도는 fulvic acid에 의해 유발되고(Wilson, 1959), fulvic acid는 humic substance 중 가장 수용성 성분이므로 대부분의 자연수 중에서 humic acid 보다 더 높은 농도로 존재한다. Fulvic acid는 대부분의 자연수 중에서 용존된 humic substance의 90% 정도를 차지하고 있으며, 나머지 10%는 humic acid로 구성되어 있다 (Malcolm, 1985).

Table 2 Humic substances classification based on solubility (Swift, 1985)

Current Designation	Solubility Characteristics
Humic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid
Brown humic acid	Not coagulated from alkali solution in the presence of electrolyte
Gray humic acid	Coagulated in the presence of electrolyte
Fulvic acid	Soluble in alkali, not precipitated by acid
Hymatomelanic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid, soluble in alcohol
Humin	Insoluble in alkali

수중의 NOM은 humic substance와 non-humic substance로 나눌 수 있으며, humic substance는 소수성이 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 nonhumic substance는 친수성이 강하다. 이와 같이 유기물은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있다. 특히, 분자량 특성에 따른 분류에서는 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있다. 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류가 가능하다. 수중 유기물의 분류는 이온교환수지인 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 소수성과 친수성 물질을 분류할 수 있다. pH 2의 조건에서 소수성 물질은 XAD-8 수지에 흡착이 일어나며, 흡착된 유기물은 NaOH에 의하여 탈착되어진다. 탈착된 소수성 유기물 중에서 humic acid와 fulvic acid의 분류는 다시 pH 2 이하로 산성화시켜 humic acid는 침전물로 형성되게 하여 분류하며, fulvic acid는 용존성으로 존재하게 하여 분류한다 (Leenheer, 1981). 친수

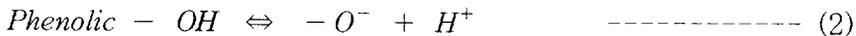
성 물질은 XAD-8 수지를 이용하여 소수성 물질을 분류한 후 XAD-4 수지를 이용하여 pH 2에서 흡착에 의하여 분류한다 (Leenheer, 1996). Table 3은 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질 등을 나타내고 있다.

Table 3 Natural organic matter fractions and chemical groups
(Leenheer *et al.*, 1982; Leenheer and Noyes, 1984; Reckhow *et al.*, 1992a)

Fraction		Chemical Groups
Hydrophobic	Acids	humic-fulvic acids, aromatic acids, phenols ...
	Bases	proteins, aromatic amines ...
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers ...
Hydrophilic	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids ...
	Bases	amino acids, purines, pyrimidines ...
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones ...

2.1.2 천연유기물질의 구조적 특성

Humic substance의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, carbonyl, phenolic, alcoholic, hydroxyl, carboxyl, methoxyl 작용기를 가진 방향족 화합물로 알려져 있다 (Edward *et al.*, 1995). 수중 humic substance의 주된 작용기는 carboxyl acid, phenolic, hydroxyl, carbonyl group으로 구성되고 있으며 (Thurman, 1985), 몇몇 연구자들은 sulphonic기의 존재도 설명하였다. Humic substances 중에서 humic acid와 fulvic acid 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있는 다분자 화합물이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 phenolic과 carboxyl 작용기를 지니고 있어 다음과 같이 pH에 따라서 양성자화(protonation)나 탈양성자화(deprotonation)가 될 수도 있다.



따라서, humic acid와 fulvic acid 분자는 대개 자연수 pH 조건에서는 위의 식(1)과 식(2)의 반응에 따라 탈양성자화(deprotonation)됨으로서 음이온성 형태를 띄고 있는 다가 음이온(polyanions)으로 존재한다.

Humic과 fulvic acid의 산성 작용기의 구조는 수처리 공정에서 많은 영향을 미친다. 예를 들어, 높은 전하밀도(10~15 $\mu\text{eq}/\text{mgC}$ at pH 8.0)를 가진 fulvic acid는 낮은 전하밀도(5~10 $\mu\text{eq}/\text{mgC}$ at pH 8.0)를 가진 humic acid 보다 전하중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 특히, hydrophilic acid의 경우 pH 8.0 에서 45 $\mu\text{eq}/\text{mgC}$ 의 높은 음전하를 띄고 있어 응집에 의한 제거가 가장 어려운 물질이다. 지금까지의 연구대상은 거의 humic substance에 집중되어 있지만 수중에 존재하는 DOC는 humic과 nonhumic substance로 이루어져 있다. 수중에 존재하는 humic substance 부분은 소수성 성질을 가지고 있어 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하지만, nonhumic substance 부분

(hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 친수성으로서 상수처리나 원수의 수질에 대한 연구에서 크게 문제시되지 않았다 (Douglas *et al.*, 1993). 그러나, 최근 non-humic 부분도 humic 부분 보다 적은 양이더라도 상당한 DBPs를 형성할 수 있다고 보고되고 있다 (Hwang *et al.*, 1999; Chang *et al.*, 2000b; Goslan *et al.*, 2002; Kitis *et al.*, 2002). 그리고 non-humic 부분은 생분해성이 강하여 BDOC(Biodegradable dissolved organic carbon)의 부분에 큰 비중을 차지한다고 보고되고 있다 (Croué *et al.*, 1997; Fahmi *et al.*, 2003). 따라서 nonhumic 물질은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 새로운 연구의 대상이 되고 있다. 그러므로 humic 뿐만 아니라 nonhumic 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다 (Leenheer, 1985).

상수원수 중의 NOM의 발생은 유기물질의 합성과 작용기 분포에 크게 영향을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 발생 중의 하나는 조류와 시안화 박테리아의 생체내에서 용출되는 양이며, 주로 지방족으로 lignin을 거의 함유하지 않고 방향족 화합물의 구성 성분은 작다. 반대로 토양으로부터 용출된 유기물질은 농경지에서 유래된 것으로서, lignin의 함량이 크며, 이 때의 lignin은 방향족 화합물의 조성을 많이 함유하고 있다. 따라서, 토양에서 용출된 NOM은 수중의 NOM 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다 (Edward *et al.*, 1995).

Table 4는 humic acid와 fulvic acid의 특성을 나타내었다. Table 4에 나타난 작용기의 특성에 따른 humic substance의 원소 성분에 관한 자료는 많은 연구자들에게 이런 화합물들의 구조를 더 잘 이해하는데 도움을 주었다. MacCarthy and Suffet (1989)에 의하면 humic substance의 산소 성분은 관능기의 양에 비례한다고 밝혔다. 산소 성분의 함량이 더 높은 humic substance는 친수성의 특성을 가지며 금속과의 결합력이 커지게 된다. Humic과 fulvic acid의 질소 성분의 함량은 상대적으로 낮다. Humic acid는 단위 분자당 두 개나 세 개의 질소 원자를 함유하고, fulvic acid는 단위 분자당 질소 성분이 없거나 한 개의 질소를 함유한다(Malcolm, 1985). 원소 분석과 평균 분자량 실험으로 fulvic acid의 평균적인 분자식이 $C_{50}H_{55}O_{35}N$ (mol wt = 1,230)으로 제안된 바 있으며 (Abbt-Braun *et al.*, 1989), 미국 Suwannee 강의 fulvic acid에 대한 분자식이 $C_{74}H_{72}O_{46}N_{0.7}$ (mol wt \cong 1,700)이라는 것이 제안된 바

있다 (Thurman and Malcolm, 1983). Hydrophilic acid는 fulvic acid에 비해 sugar와 amino sugar가 차지하는 비중이 높다. 또한, fulvic acid는 humic acid 보다 높은 전하밀도를 가지고 있으며, 분자량이 작고, carboxyl기의 함량이 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 어렵다. Humic acid는 fulvic acid 보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. Humic acid의 구성 원자는 C, H, O, N, S, P이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, fulvic acid는 산소를 많이 함유하고 있다. O, N, S 형태의 기는 철염, 알루미늄염과 같은 금속염과 함께 수처리시 ligand로 작용한다. 이러한 fulvic acid와 humic acid의 기본구조를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

Table 4. Characterization of humic and fulvic acids

Composition		Humic acid	Fulvic acid
Elemental analysis (%)	C	55.94	54.56
	H	4.13	4.97
	O	36.52	38.20
	N	1.27	0.87
	S	0.93	0.74
	P	0.25	0.62
	ash	1.13	0.86
Carbon distribution CPMAS ¹³ C NMR (%)	0 ~ 55 ppm (C-C)	23	36
	55 ~ 65 ppm (C-C)	8	8
	65 ~ 95 ppm (C'-C)	12	16
	95 ~ 110 ppm (anomeric)	4	3
	110 ~ 145 ppm (C=C)	21	12
	145 ~ 160 ppm (f-O)	9	5
	160 ~ 195 ppm (COOH)	16	16
195 ~ 225 ppm (C=O)	7	4	
Carbon (%)	Aliphatic carbon (0 - 110)	47	63
	Aromatic carbon (110 - 160)	30	17
Functional groups	COOH (titration)	4.7	6.4
	COOH (¹³ C NMR)	6.8	6.8
	Carboxyl (¹³ C NMR)	3.0	1.7
	Methoxyl (¹³ C NMR)	3.4	3.4
	Alcoholic OH (¹³ C NMR)	4.3	5.1
	Phenolic OH (titration)	1.9	1.6
	Phenolic OH (¹³ C NMR)	3.9	2.1
Molecular weight (radius of gyration)		2000 ~ 3000 (~ 10 Å)	650 ~ 950 (~ 6 Å)
Carbohydrate (%)		below 10	below 5
Total nitrogen (as amino acids) (%)		below 25	below 20

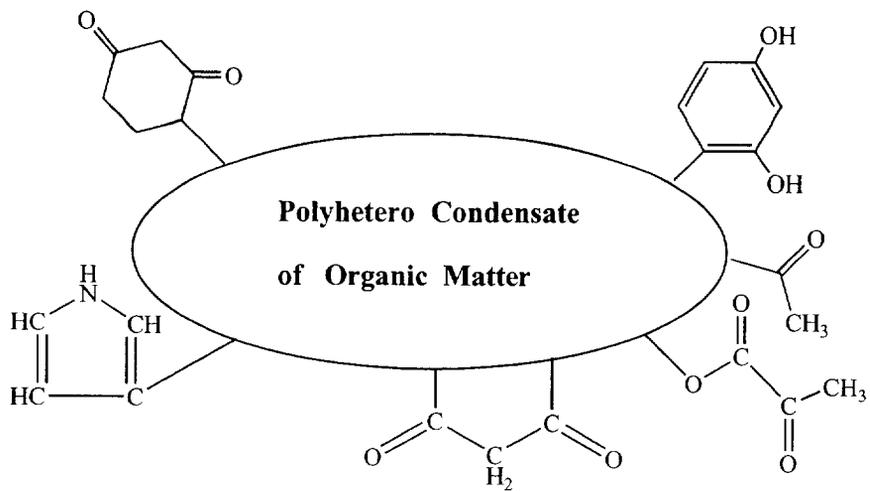


Fig. 1. Structure of humic acid.

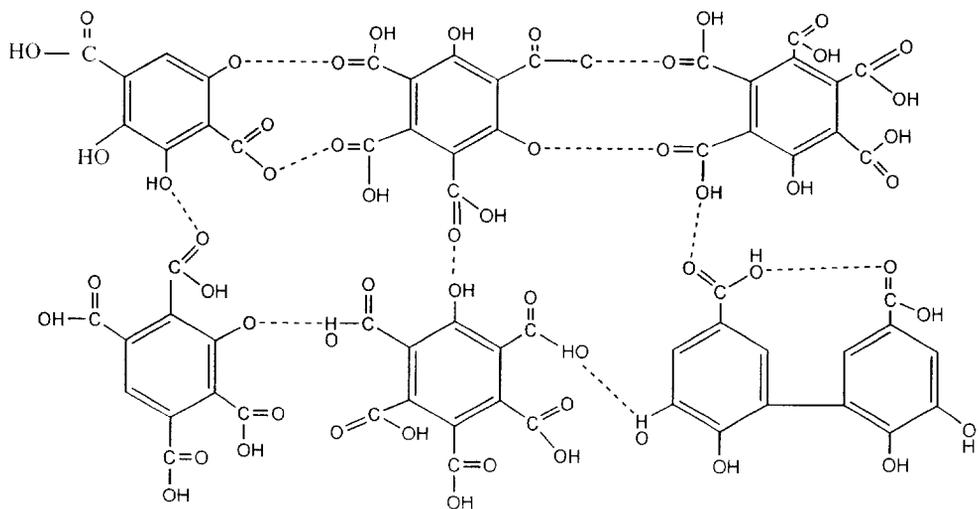


Fig. 2. Structure of fulvic acid.

2.1.3 천연유기물질의 성상별 분류방법

천연유기물질의 특성화 방법은 여러 가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총량적인 측정법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정법이 있다. 총량적인 측정법으로는 총 유기탄소(total organic carbon, TOC), 용존성 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC), UV 흡광도(UV absorbance), 동화가능한 유기탄소(assimilable organic carbon, AOC), 생분해 가능한 용존유기탄소(biodegradable dissolved organic carbon, BDOC) 등이 있다. 또한, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 구조적 특성에 따른 이온교환수지를 이용한 방법과 유기물의 겔보기 분자량 분포(apparent molecular weight distribution: AMWD)를 측정하기 위한 gel permeation chromatography(GPC), ultrafiltration(UF), X-ray 방법 등이 있다.

1) 이온교환수지에 의한 분류

XAD 수지는 수생 humic substance의 분류를 위하여 standard method로서 제안되었다 (Thurman and Malcom, 1981). Humic acid와 fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-8과 XAD-4에 의해 분리된다. 즉, Hydrophobic acid는 XAD-8 수지에 흡착되고, hydrophilic acid는 XAD-4 수지에 흡착되는 성질을 이용하여 분리할 수가 있다 (Malcom, 1985). 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH을 이용하여 수지에서 탈착시킬 수가 있으며 75~100%의 회복율을 얻을 수 있다 (Collins *et al.*, 1986). 이온교환수지에 의한 유기물의 분류가 현재 광범위하게 사용되고 있다. 하지만, 이온교환수지에 의한 방법은 수지를 세척하는 전처리 시간이 길기 때문에 많은 시간이 소비되며, 유기물의 흡착과 재생에 의하여 이온강도와 pH의 변화에 따른 유기물의 특성이 변하게 되어 장시간에 사용에 따른 회복율이 불안정하게 된다는 단점을 가지고 있다.

2) UV 흡광도에 의한 분류

NOM의 화학적 구성은 응집의 효율, 생분해 정도와 속도, 소독부산물의 형성 등에 영향을 미치는 주요 인자 중의 하나이다. 분자 구조상 방향족 성분이나 복합 이중결합(conjugated double bond) 구조를 가지는 유기 화합물은 자

외선(UV) 빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서, 254 nm 파장에서의 UV 흡광도는 humic substances을 함유한 물의 DOC 측정 대용으로 사용하기에 효과적이고 간단한 측정법이다. UV 흡광도 비(specific UV absorbance, SUVA)는 UV 흡광도 (m^{-1})/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다. Table 5의 자료에 나타난 바와 같이 humic과 fulvic acid와 같은 hydrophobic acid는 상대적으로 높은 SUVA를 갖는다. Reckhow et al. (1992a)에 따르면 응집공정에 의하여 높은 SUVA를 갖는 humic 성분은 70~80%의 DOC가 제거된 반면 hydrophilic neutral의 경우 단지 10%의 DOC가 제거되었다고 보고하였다. Edwald and Van Benschoten (1990)은 다양한 수원에 대하여 SUVA의 측정을 통해 SUVA의 값에 따른 유기물질의 제반 특성을 다음과 같이 분류하였다.

가) SUVA : 4~5 m^{-1} /mg DOC

수중 DOC 성분은 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자 물질을 많이 함유하고 있다. DOC 농도가 응집제 소모량에 큰 영향을 미치며, 응집에 의한 DOC의 제거가 용이하다.

나) SUVA : < 3 m^{-1} /mg DOC

수중 DOC 성분은 주로 nonhumic 물질로 이루어져 있으며, 친수성, 비방향족 물질과 저분자 물질을 많이 함유하고 있다. 응집에 의한 DOC의 제거가 낮다.

NOM의 생분해성 정도는 SUVA와 1,000 dalton 이상의 유기물 함량에 반비례한다. 즉, NOM의 평균 분자량이 증가함에 따라 SUVA가 증가한다. SUVA가 작은 NOM은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC 제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 NOM을 오존 처리할 경우 소수성 성분은 친수성 성분으로, 고분자 물질은 저분자 물질로 전환되어 SUVA가 상대적으로 낮아지고 이에 따라 생분해성이 증가하게 된다.

Table 5 Characteristics of NOM from Forge pond (Reckhow *et al.*, 1992a)

Fraction	% of DOC*	AMW#	Charge**	SUVA
			($\mu\text{eq}/\text{mgC}$)	(m^{-1}/mgC)
<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

* Initial DOC of 6.6mg/L

Apparent Molecular Weight as % of DOC

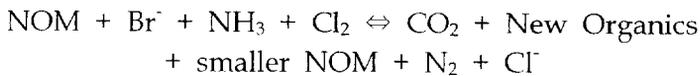
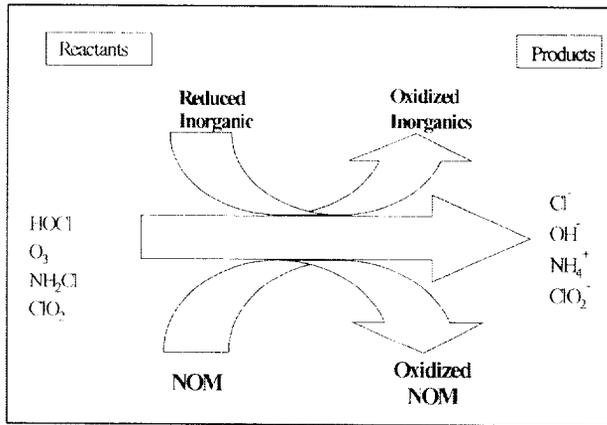
** Negative charge density at pH 8

2.2. 염소 소독부산물

2.2.1 염소 소독부산물 생성

염소처리는 사용이 간편하고, 잔류성이 높은 이점이 있어 정수처리 공정에서 일반적으로 채택하고 있는 소독공정이다. 염소는 원수 중에 존재하는 암모니아성 질소의 제거, 조류의 사멸과 동시에 수중의 유기물을 산화시키며, 정수처리 시설의 청정성 유지와 배급수시 병원성 미생물에 의한 2차 오염 방지를 위한 소독제로서 오래 전부터 사용되어 오고 있다. 이와 같이 염소처리의 여러 가지 장점에도 불구하고 염소는 발암성을 가지는 소독부산물을 생성한다고 알려져 있다 (Rook, 1974). 따라서 오존(O₃)이나 이산화염소(ClO₂)와 같은 대체 소독제에 대한 관심이 증대되고 있다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 정수처리에 사용되는 각종 산화제와 수중에 존재하는 유기물질 및 무기물질이 반응하면 소독부산물이라는 반응 부산물이 생성되며, 이러한 반응 부산물 중 인체에 위해성을 가지는 산화된 NOM이 문제 시되고 있다.



↓

{THMs + TOX + HAAs + Aldehydes + Aromatics + etc}

Fig. 3. Schematic illustration of reaction of various oxidants with natural organic material and reduced inorganic substances.

염소뿐만 아니라 정수처리 공정에서 사용되어지는 NH_2Cl , O_3 , ClO_2 와 같은 산화제는 수중에 존재하는 NOM과 브롬이온(Br^-) 같은 유기·무기 전구물질들과 반응하여 다양한 소독부산물을 생성한다. 그리고 pH, 수온, 반응시간, 산화제 주입량과 잔류농도와 같은 여러 가지 인자들이 소독부산물 생성에 영향을 미친다 (Singer, 1994).

Table 6에 Cl_2 , NH_2Cl , O_3 및 ClO_2 에 의해서 생성되는 몇몇 주요한 소독부산물들을 나타내었다 (Stevens et al., 1989; Xie and Reckhow, 1992). 이러한 유기성 소독부산물의 경우 많은 종류가 발암성 또는 돌연변이성을 가지는 유해물질이다. Rook (1974)은 원수 중에서는 존재하지 않았으나 염소를 처리한 처리수에서 chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloro methane 및 bromoform의 4가지 할로겐 화합물로 이루어진 THMs이 생성되는 것을 처음 보고 하였다. 또한 색도 유발물질과 THMs과의 상관성을 통해 자연수중의 색도 유발물질이 THMs의 전구물질로 작용됨을 밝혔다. Babcock and Singer (1979)는 염소처리에 의해 생성되는 THMs 농도는 수중의 TOC 농도와 밀접한 상관관계가 있다고 보고하였다.

Krasner et al. (1989)은 1988년에서 1989년 사이에 미국의 전역에 위치한 35개 정수장을 대상으로 trihalomethanes(THMs), 5 항목의 haloacetic acids(HAAs), haloacetonitriles(HANs), haloketones, chloral hydrate, chloropicrin 및 aldehydes 등의 발생량을 조사한 결과, 소독부산물 중 가장 발생량이 많고 검출되는 빈도가 높은 물질은 THMs로 조사되었으며, 다음으로 HAAs로 조사되었다. 또한, THMs과 HAAs의 평균발생량의 경우 THMs가 HAAs 보다 두 배 정도 높은 것으로 조사되었다. 하지만 North Carolina의 음용수에서 여러 가지 소독부산물 사이의 상관관계를 조사했던 Singer et al. (1995)은 HAAs의 농도가 THMs의 농도보다 40% 정도 높은 것으로 보고하였다. 이는 Krasner et al. (1989)가 보고한 HAAs 평균 발생량이 평균 THMs 발생량의 50% 정도라는 결과와는 상반된 것이다. 또한, 이들의 연구에서 THMs와 HAAs가 TOX와의 상관성이 비교적 높은 것으로 나타나 TOX가 THMs 및 HAAs 농도에 대한 대체 지표로 활용 가능하다는 것을 보여주었다. 그러므로 염소 소독부산물의 생성은 유기·무기 전구물질의 농도, pH, 수

온, 반응시간, 산화제 주입량과 잔류농도와 같은 여러 가지 인자들에 많은 영향을 받는다 (Bull and Kopfler, 1991).

Table 6 Disinfection by-products formed during disinfection of drinking water

DBP Class	Individual DBPs	Chemical Formula
Trihalomethanes	Chloroform	CHCl_3
	Bromodichloromethane	CHCl_2Br
	Dibromochloromethane	CHClBr_2
	Bromoform	CHBr_3
Haloacetic acids	Monochloroacetic acid	CH_2ClCOOH
	Dichloroacetic acid	CHCl_2COOH
	Trichloroacetic acid	CCl_3COOH
	Bromochloroacetic acid	CHBrClCOOH
	Bromodichloroacetic acid	$\text{CBrCl}_2\text{COOH}$
	Dibromochloroacetic acid	$\text{CBr}_2\text{ClCOOH}$
	Monobromoacetic acid	CH_2BrCOOH
	Dibromoacetic acid	CHBr_2COOH
	Tribromoacetic acid	CBr_3COOH
Haloacetonitriles	Trichloroacetonitrile	$\text{CCl}_3\text{C}\equiv\text{N}$
	Dichloroacetonitrile	$\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$
	Bromochloroacetonitrile	$\text{CHBrClC}\equiv\text{N}$
	Dibromoacetonitrile	$\text{CHBr}_2\text{C}\equiv\text{N}$
Haloketones	1,1-Dichloroacetone	$\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$
	1,1,1-Trichloroacetone	$\text{CCl}_3\text{COCH}_3$
Miscellaneous chlorinated organic compounds	Chloral hydrate	$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$
	Chloropicrin	CCl_3NO_2
Cyanogen halides	Cyanogen chloride	$\text{ClC}\equiv\text{N}$
	Cyanogen bromide	$\text{BrC}\equiv\text{N}$
Oxyhalides	Chlorite	ClO_2^-
	Chlorate	ClO_3^-
	Bromate	BrO_3^-
Aldehydes	Formaldehyde	HCHO
	Acetaldehyde	CH_3CHO
	Glyoxal	OHCCHO
	Methyl glyoxal	CH_3COCHO
Aldoketoacids	Glyoxylic acid	OHCCOOH
	Pyruvic acid	$\text{CH}_3\text{C}\text{COOH}$
	Ketomalonic acid	$\text{HO}\text{CC}\text{COOH}$
Carboxylic acids	Formate	HCOO^-
	Acetate	CH_3COO^-
	Oxalate	$\text{OOC}\text{COO}^{-2}$

2.2.2 염소 소독부산물 생성 메카니즘

1) Haloform 반응

수중의 유기물질과 염소와의 반응에 따른 염소 소독부산물 형성은 오래 전부터 haloform 반응으로 알려져 있다. 즉, methylketone과 염소가 수중에서 반응하여 haloform을 생성하는 반응이다. Methylketone 그 자체뿐만 아니라 오존 등과 같은 산화제에 의해 산화되어 methylketone을 생성하는 화합물은 haloform 반응의 전구물질로 간주할 수 있다. 어느 종의 유기화합물은 수처리에 이용되는 염소, 이산화염소, 오존, 과망간산칼륨 등과 같은 산화제에 의해 acetyl기를 포함하는 화합물로 산화되어진다. 예를 들면, 에틸 알코올은 methylketone 구조를 가지고 있는 acetaldehyde로 쉽게 산화된다. 따라서 이들의 산화생성물은 haloform 반응에 의해 haloform을 형성한다.

Haloform 반응경로는 Fig. 4에 나타내었다. Ketone(I)의 enol화와 그것에 계속해서 할로젠화가 순차적으로 반복해서 일어나고 ketone의 3 할로젠화물(II)이 형성되어진다. 다음에 3 할로젠화 ketone은 가수분해에 의해서 지방산과 haloform이 되어진다. 일반적으로 아세톤으로부터 chloroform의 생성은 중성부근에서 매우 느린 것으로 보고되었다 (Morris and Baum, 1978). 따라서 정수처리 과정 및 관망에서의 염소 접촉시간과 소독부산물 생성속도를 haloform 반응과 비교하여 볼 때 haloform 반응이 정수처리 과정에서 THMs 생성의 주요 반응으로 생각하기는 어렵다.

2) 휴믹물질의 염소 소독부산물 생성반응

Haloform 반응 이외의 소독부산물 생성반응은 humic acid와 fulvic acid가 산화반응에 의해 동일한 페놀 유도체를 생성하고, 이것과 염소가 반응하여 소독부산물을 생성하는 반응이 있다 (Rook, 1977; Larson and Rockwell, 1979). Rook (1977)은 fulvic acid의 염소처리에 의해 염소 소독부산물을 형성하는 반응구조로서 Fig. 5의 반응경로를 제안하였다. 이 반응경로에 있어서도 haloform 반응과 마찬가지로 염소화 반응과 가수분해 반응으로부터 소독부산물이 생성되어진다. 다만, haloform 반응과 달리 염소화 반응에 앞서 일어난 enol화 반응은 필요하지 않다. 그 결과 resorcinol의 염소화 반응은 매우 빠르

고 1분 이내에 완료된다고 발표하였다. 또한, enol화 반응을 동반하지 않는다면 haloform 반응처럼 pH의 영향을 크게 받지 않고 염소화 반응이 진행된다.

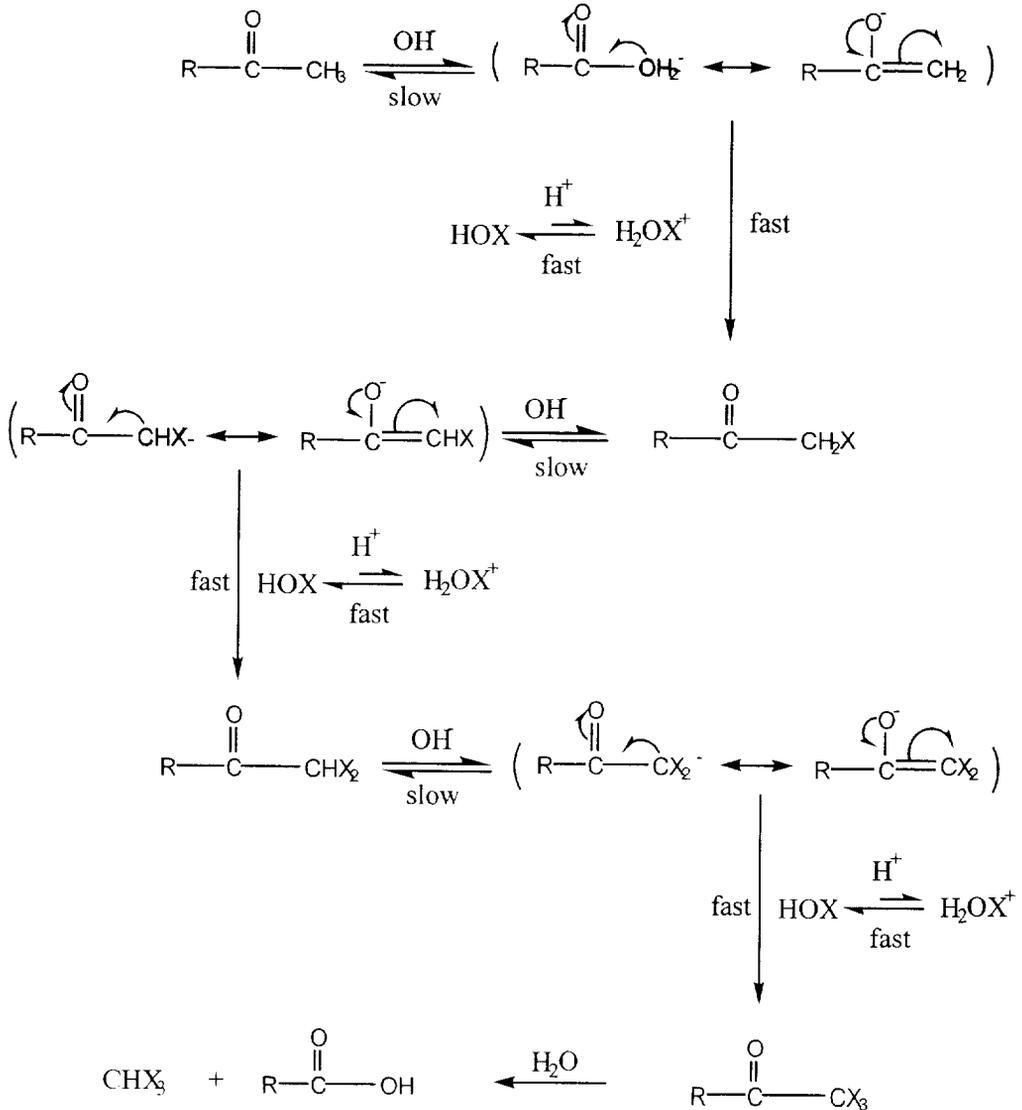


Fig. 4. Haloform reaction mechanism.

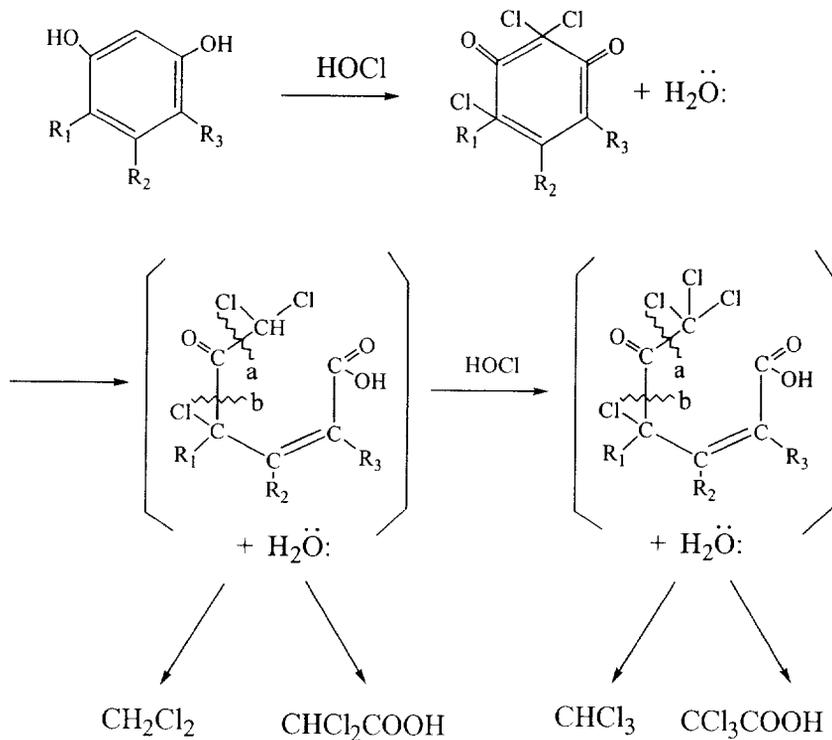
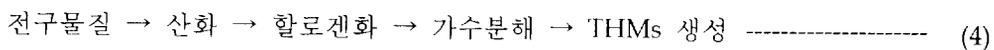


Fig. 5. Formation of major organic halide products from fulvic acid.

반응경로에서 염소화 반응의 최종산물은 가수분해 반응에 의해 소독부산물을 생성한다. 이처럼 소독부산물 생성에 있어서는 최후의 가수분해 반응속도가 전체의 반응속도에 큰 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다.

Humic acid의 염소처리에 의한 THMs 생성반응에 대해서 Peter et al. (1979)은 다음의 두 가지 반응경로를 보고하였다.



전구물질이 직접 염소화되어진 식(3)에서는 염소화 반응속도가 상당히 빠르고, resorcinol, naphthoresorcinol에서는 반응이 1분 이내에 완료한다. 그러나 humic acid의 THMs 생성속도는 상당히 느리기 때문에, 이 반응경로에 의해 생성되는 THMs은 매우 작은 비율로 볼 수 있으며, humic acid와 염소의 반

응은 주로 식(4)에 의해 진행되어 THMs을 생성한다고 볼 수 있다.

2.2.3 전구물질이 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

1) 천연유기물질이 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

수중에 존재하는 NOM은 산화제와 반응하여 소독부산물을 생성시키는 전구물질로 작용하며, 수중의 TOC 농도는 일반적으로 소독부산물 생성량을 알 수 있는 좋은 지표로 쓰인다. Krasner et al. (1994)은 동일한 염소 투입농도에서 수중의 TOC 농도가 높을수록 생성되는 THMs 농도는 높아진다고 보고하였다. 수중의 NOM 농도가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향은 두 가지로 볼 수 있다. 첫째는 수중의 NOM 농도가 높아질수록 수중의 염소 소독부산물 전구물질의 농도가 높아져 염소 소독부산물의 생성이 증가하게 된다. 그리고, 둘째는 수중의 NOM 농도의 증가는 염소 요구량을 증대시키며, 급·배수관망에서 적절한 잔류염소 농도를 유지하기 위해서는 염소 투입농도는 높아져야 하고, 결국 증가된 염소투입량으로 인하여 소독부산물의 생성은 더욱 증가하게 된다.

SUVA는 수중의 humic substance의 함량을 간접적으로 나타내는 좋은 척도로서 humic substance는 nonhumic substance 보다 높은 SUVA를 나타내고, 소독부산물 생성능도 상대적으로 높다고 알려져 있다 (Owen et al., 1993). 또한, Krasner et al. (1996b)은 수중의 NOM을 분류하여 SUVA와 소독부산물 생성량과의 관계를 조사한 결과, 분류된 NOM들 중에서 높은 SUVA를 가지는 부분들일수록 THM이나 TOX 생성능이 더 높다고 보고하였으며, 이를 Table 7에 나타내었다. 또한, Table 8에서 볼 수 있듯이 원수에서 SUVA의 크기와 소독부산물 생성능과의 관계에서도 이와 유사한 경향이 나타남을 알 수 있다 (Krasner et al., 1996). 따라서, UV 흡광도와 DOC의 비(SUVA)는 수중에 존재하는 NOM의 방향족 물질 함량을 나타내며, 이것은 수중 유기물질이 염소와 반응하여 THM이나 다른 염소 소독부산물을 생성할 수 있는 반응 가능성을 나타낸다.

Reckhow et al. (1990)은 10개의 원수에서 humic acid와 fulvic acid를 분리하여 염소와의 반응성을 연구한 결과, UV 흡광도는 humic acid에서 가장 크

게 나타났고, 이것은 방향족 물질의 함량이 큼을 나타냄과 동시에 분자량 크기가 큼을 알 수 있다. 또한, TOX, THMs, HAAs 및 HANs 생성능도 fulvic acid에 비하여 humic acid에서 훨씬 높게 나타났다고 보고하였다. 하지만 1,1,1-TCA 생성능은 humic acid 보다 fulvic acid에서 높게 나타났으며, 이것은 methylketone의 함량이 humic acid에서 보다 fulvic acid에서 더 높기 때문으로 보고하였다. 또한, Reckhow and Singer (1985)는 Fig. 6과 같이 haloform 반응에서 중간 생성물질인 $\text{CCl}_3\text{-CO-R}$ 은 carbonyl group으로 전자를 공여할 수 있는 R group은 우선적으로 chloroform 보다는 TCAA를 형성한다고 보고하였다.

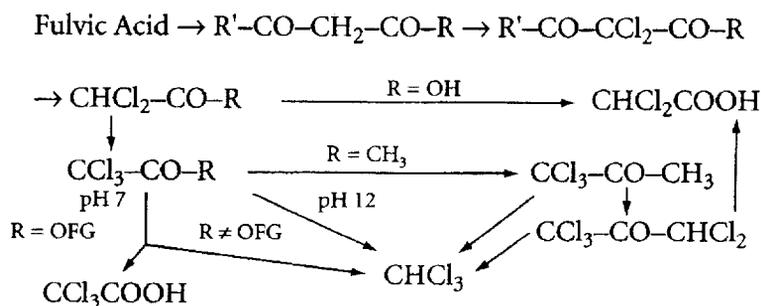
Table 7. Chlorine reactivity of the NOM fractions isolated from Apremont reservoir in France (Krasner et al., 1996)

Fraction	Chlorine Demand (mgCl_2/mgC)	TOXFP ($\mu\text{gCl}/\text{mgC}$)	THMFP ($\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$)	SUVA ($\text{L}/\text{mg}\cdot\text{m}$)
Humic acids*	3±0.2	277±34	51±2	4.6
Fulvic acids*	1.4±0.12	140±5	26±2	3.1
Hydrophilic acids*	1.2±0.2	101±12	21±1.4	2.0
Hydrophobic neutral	0.27	40	12	2.0

* Average values for chlorine demand DBPFP calculated from four to six experiments.

Table 8. Chlorine reactivity of some representative bulk surface waters from California (Krasner et al., 1996)

Sample	SUVA (L/mg-m)	THMFP/C ($\mu\text{mol}/\mu\text{mol}$)
Mandeville Island drainage	5.0	0.91%
State Project water	3.0	0.80%
Sacramento River water	2.2	0.75%
Colorado River water	1.5	0.50%



NOTE: OFG = oxidizable functional group.

OFG = oxidizable functional group

Fig. 6. Generalized conceptual model for the formation of major organic halide (Reckhow and singer, 1985).

2) 브롬이온이 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

상수원수 중에 존재하는 브롬이온은 해수의 침범, 고대로부터 생겨난 잔존물이나 산업이나 농업에 쓰이는 화학물질로부터 유래된 것이 대부분이다 (Krasner et al., 1994). 염소 소독부산물 생성에 있어서 브롬이온의 반응은 아래 식(5)와 식(6)에서와 같이 hypobromous(HOBr)이나 HOCl로 산화되는 것과 연관이 있다.



Trussell and Umphres (1978)는 단위 TOC 몰농도에 대한 THMs 생성 농도(THMs 생성량/TOC mol)는 TOC 몰량과 THMs 중에서 bromide(Br⁻)가 결합된 농도비와 관련이 있다고 보고하였다. 그리고 유입 원수에 bromide가 존재할 때 THMs의 반응속도 뿐만 아니라 THMs 생성량에 대해서도 관찰하여 THM 생성량은 bromide 농도가 증가할수록 더 높은 것으로 보고하였다.

Amy et al. (1991)는 HOCl에 비하여 HOBr은 훨씬 더 효과적인 할로젠 치환체인 것을 발견하였다. THM 생성능 실험을 통하여 이러한 결과들을 확실히 관찰할 수 있었으며, 일반적으로 HOCl은 5~10% 정도로 THM-Cl을 생성한 반면 HOBr은 50% 이상 THM-Br을 생성하였다. 그리고 동일한 TOC 농도에서 bromide 농도가 증가하면 브롬화된 염소 소독부산물의 농도가 증가한다. 이러한 현상은 bromide 농도가 증가하거나 TOC 농도가 감소할 때 일어난다. Symons et al. (1993)은 Br⁻/average Cl⁺비는 브롬 치환체를 제어하며, HOBr은 HOCl보다 훨씬 더 빨리 전구물질을 공격하고 훨씬 더 빨리 반응한다고 보고하였다.

Cowman and Singer (1996)는 bromine(Br₂)은 HAAs를 형성하는 치환반응과 첨가반응에 있어서 chlorine(Cl₂)에 비해 훨씬 더 반응성이 높다고 보고하였다. HAAs 중에서 몇 가지 좋은 Br⁻/average Cl⁺비에 의존적이다. 그러나, tri-, di-, monohalogenated HAA의 분포는 Br⁻ 농도에 아주 독립적인 것으로 나타났다.

2.2.4 수질인자가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

1) pH와 반응시간이 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

Morris and Baum (1978)에 의하면 haloform 생성 반응은 methylketone의 이온화 반응을 포함하는 1단계 반응에 영향을 많이 받는다고 보고하였다. 이 반응은 pH가 높을수록 더 빨리 진행된다. Stevens et al. (1976)은 pH가 증가할수록 chloroform 생성이 증가하는 것을 관찰하였으며, Fleischacker and Randtke (1983)은 염소처리에 있어서 pH가 증가하면 chloroform 생성량이 증가하는 반면 HAAs와 같은 비휘발성 유기염소의 형성은 감소하였다고 보고하였다.

Reckhow and Singer (1984)는 chloroform과 TOX 형성에 있어서 pH가 chloroform 생성에 미치는 영향과 유사한 pH의 영향을 관찰하였다고 보고하였으며, TCAA의 형성은 pH 7 이상의 알칼리 영역에서 확연히 감소하였고, 1,1,1-TCA와 DCAN의 경우에서도 pH가 증가할수록 감소하는 것으로 보고하였다 (Reckhow and Singer, 1985). Stevens et al. (1989)은 염소 소독부산물의 생성에 있어서 반응시간과 pH의 효과를 평가하였다. pH를 5, 7 및 9.4로 조절하여 반응시간을 4, 48, 144시간으로 설정하여 반응시켰을 경우, THMs 생성은 반응시간이 길어질수록 증가하는 것으로 나타났다. 특히 48시간 이내에 뚜렷한 증가추세를 보였고, 또한, pH가 높아질수록 증가하는 것으로 나타났다. 그리고, HAAs 형성은 반응시간이 증가할수록 증가하였고, pH가 5~9.4 일 때 DCAA 형성에는 아무런 영향이 없는 반면에 pH 9.4에서는 TCAA 생성이 더 낮은 것으로 보고하였다.

4 시간 이내에 생성된 chloral hydrate는 pH 5와 7에서 시간이 경과함에 따라 증가한 반면 pH 9에서는 시간의 경과에 따라 감소하였다. 그리고, 4시간 이내에 형성된 DCAN은 pH 5에서 시간이 경과함에 따라 증가한 반면 pH 7에서는 감소하였고, pH 9.4에서는 반응시간 내내 아주 소량이 생성되었다. 1,1,1-TCA 형성은 pH 7에서 보다 pH 5에서 훨씬 더 고농도로 형성되었고, pH 9.4에서는 거의 측정되지 않았다. 이러한 현상들은 몇 가지 non-THM 염소 소독부산물의 염기 촉매 가수분해반응(base-catalyzed hydrolysis)이 원인이다. 몇 가지 소독부산물은 hydroxide와 같은 친핵체를 공격할 수 있다.

1,1,1-TCA의 CCl_3 group은 electron-withdrawing nature(전자-)로 hydroxide ions의 존재 하에 이 화합물의 분해속도가 높았다(Betterton et al., 1988). 반면, electron-withdrawing 치환체(chlorine)인 nitrile의 α 카본은 DCAN에서 N을 공격하는 친핵체로 사용할 수 있다 (Bieber and Trehy, 1983). 또한, trihaloacetaldehyde(chloral hydrate)와 trihalomethylketone의 가수분해는 특히 pH가 높을 때 시간이 경과함에 따라 haloform(chloroform)을 생성한다 (Trehy and Bieber, 1981).

2) 천연유기물질 특성이 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

최종 처리수에서의 염소 소독부산물의 양과 종류는 온도, pH, Br^- , 유기물 농도 등과 같은 수질인자들 뿐만 아니라 수중에 함유된 천연유기물질의 유기분자들의 특성과 분포에 의해서도 많은 영향을 받는다. 이전의 몇몇 연구들에서는 원수 중에 존재하는 천연유기물질을 hydrophilic과 hydrophobic으로 분류하였으며, 또한 hydrophobic 부분을 humic과 fulvic acid로 분류하여 염소와의 반응성에 대한 연구를 하였다. Martin (1995)은 3개의 서로 다른 원수에서 분리한 9개의 humic, fulvic 및 transphilic acid와 염소의 반응성을 조사하였다. 이들 세 물질과 염소의 반응성은 humic acid, fulvic acid 및 transphilic acid 순으로 나타났으며, 평균 염소요구량은 humic acid, fulvic acid 및 transphilic acid에서 각각 2.8, 2.0 및 1.7 mgCl_2/mgC 로 나타났다. 또한, 평균 TOX 및 THM 생성능의 경우도 327 $\mu\text{gCl}/\text{mgC}$ 와 97 $\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$, 247 $\mu\text{gCl}/\text{mgC}$ 와 72 $\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 및 188 $\mu\text{gCl}/\text{mgC}$ 와 58 $\mu\text{gCHCl}_3/\text{mgC}$ 로 나타나 humic acid에서 염소 소독부산물의 생성이 가장 두드러졌으며, 다음으로 fulvic acid와 transphilic acid 순으로 조사되었다고 보고하였다. Reckhow et al. (1990)도 위와 유사한 결과를 보고하였으며, Oliver and Thurman (1983)은 염소와의 접촉시간을 3일이 아닌 7일로 증가시켰을 때도 그 경향은 유사한 것으로 보고하였다.

3) 온도와 계절변화가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

Stevens et al. (1976)은 Ohio 강에 존재하는 전구물질과 염소의 반응속도에 대한 수온의 연관성 조사에서 THM 생성은 여름에 가장 높고, 겨울에는 가장 낮은 것으로 보고하였다. 계절 변화에 따른 염소 소독부산물의 생성능 변화는 NOM과 Br⁻와 같은 소독부산물 전구물질의 농도 변화뿐만 아니라 온도변화에 기인한다. Krasner et al. (1996a)은 온도변화를 세분화하여 자료를 수집하였으며, 수온이 24~31℃로 높을 때 THM 생성은 다른 온도에서보다 높은 것으로 보고하였다. Haloketone을 제외한 대부분의 염소 소독부산물들은 THMs와 같은 경향을 나타내며, 1,1,1-TCA의 경우도 수온이 16~23℃일 때 생성농도가 0.2 µg/L이고, 1.1~8.5℃일 때 생성량이 1.4 µg/L로 훨씬 높게 나타나 수온이 낮을 때 생성율이 높은 것으로 조사되었다.

계절별 염소 소독부산물의 다양성은 계절별로 전구물질의 구성이 달라지기 때문이다 (Singer, 1994). Zumstein and Buffle (1989)은 강이나 호수에 존재하는 NOM의 계절별 발생에 대한 연구를 하였다. 스위스의 Grenet 강에서 폭우 후에 DOC나 UV 값이 증가한 것을 관찰하였으며, 이는 강 상류에서 유출되는 토양 유기물질의 증가에 기인한 것으로 보고하였으며, 또한 부영양화된 Bret 호수 상층의 DOC 농도가 5월에서 9월 사이에 최대로 나타나며, 이는 봄과 여름 사이에 호수의 생물활성이 증가하기 때문인 것으로 보고하고 있다. 또한, Br⁻ 농도는 건기나 우기와 같은 계절별 영향을 많이 받는다고 알려져 있다 (Singer, 1994). Krasner et al. (1994)은 Br⁻ 농도는 바닷물이 유입되는 정도에 따라 확연히 차이를 보였으며, 계절별로도 많은 차이를 나타내는 것으로 보고하였으며, 가뭄기간에 그 농도가 최대가 된다고 보고하였다.

4) 염소 주입량과 잔류농도가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향

염소 소독부산물의 생성에 있어 생성속도, 생성량 및 생성종의 분포는 염소 주입량과 잔류 염소농도에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다. 염소 주입량과 잔류 염소농도가 높을수록 염소 소독부산물의 생성율은 더욱 커지며, HAAs의 경우 di-, mono halogenated HAAs 보다 tri halogenated HAAs의 생성율이 더욱 높아진다 (Reckhow and Singer, 1985; Singer, 1994). 또한, 염소 주입량

이 증가할수록 1,1,1-TCA와 DCAN의 농도가 감소하는데 이것은 염소와 중간 생성물인 1,1,1-TCA와 DCAN이 직접적으로 반응하여 나타난 결과로 보고하였다. 또한, Symons et al. (1993)은 염소주입량이 증가할수록 염소 소독부산물 생성에 있어서 브롬이 작게 치환된 염소 소독부산물 종을 생성하는 쪽으로 염소 소독부산물의 생성반응이 이동하는 것으로 보고하였다.

2.2.5 염소 소독부산물이 인체에 미치는 독성

미국의 경우 EPA (1999)에서 음용수 중에 함유된 소독부산물에 대해 미생물과 소독부산물에 관한 법(microbial-disinfection by products rule, M-DBPs rule)을 제정하여 관리하고 있다. 이 법은 인체에 암을 유발하거나 생식기에 장애를 유발할 가능성이 있는 소독부산물을 중심으로 선정하여 규제하고 있다. 인체에 악영향을 미치는 몇몇 중요한 소독부산물들에 대해 Table 9에 요약하여 나타내었다. Table 9를 보면 THM 4종은 모두 발암 가능물질로 분류하고 있으며, HAA의 경우 DCAA와 TCAA 2종, HAN은 TCAN 1종, oxyhalide 2종 및 formaldehyde와 2-chlorophenol이 발암 가능물질로 분류되어 있다. 이들 물질들은 간, 콩팥, 생식기, 비장, 신경계 등에 암을 유발할 가능성이 있으며, formaldehydes는 돌연변이를 유발할 가능성이 있는 물질로 분류되어 있다. 또한, Table 9에는 나타나 있지 않지만 chloral hydrate의 경우 발암가능 등급이 C이며, MX의 경우는 발암 가능여부는 확인이 되지 않았으나, 매우 강한 돌연변이성을 나타내는 것으로 보고되었다 (Daniel et al., 1992; Komulainen et al., 1997).

Table 9. Toxicological information for major disinfection by-products
(Sadiq and Rodriguez, 2004)

DBP Class	Individual DBPs	Rating ^a	Detrimental effects
Trihalomethanes	Chloroform	B2	Cancer, liver, kidney and reproductive effects
	Bromodichloromethane	B2	Cancer, liver, kidney and reproductive effects
	Dibromochloromethane	C	Nervous system, liver, kidney and reproductive effects
	Bromoform	B2	Cancer, nervous system, liver and kidney effects
Haloacetic acids	Dichloroacetic acid	B2	Cancer, reproductive and developmental effects
	Trichloroacetic acid	C	Liver, kidney, spleen and developmental effects
Haloacetonitriles	Trichloroacetonitrile	C	Cancer, mutagenic and clastogenic effects
Oxyhalides	Chlorite	D	Developmental and reproductive effects
	Bromate	B2	Cancer
Halophenol	2-chlorophenol	D	Cancer, tumour promotor

^aA: Human carcinogen, B1: Probable human carcinogen (with some epidemiological evidence), B2: Probable human carcinogen (sufficient laboratory evidence), C: Possible human carcinogen, D: Non classifiable.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 유리 초자

본 실험에 사용된 유리 초자류는 세제를 사용하여 깨끗이 세척한 후 질산으로 세정하여 순수(Milli-Ro 5 plus and Milli Q plus 185, Millipore, U.S.A.)로 3번 이상 행군 다음, 회화로에서 550℃로 5시간 동안 열처리하여 잔존하는 유기물질을 모두 태운 후 실험에 사용하였다.

3.1.2 Humic acid 시수 조제

본 실험에 사용된 humic acid 시수는 시판하는 humic acid(sodium salt, Aldrich)를 사용하였다. Humic acid의 전처리는 산 세정 후, 1 N NaOH를 사용하여 용해시켜 pH 7로 조절하고 원심분리기(RC5C*, Sorvall, U.S.A.)를 사용하여 5000rpm으로 30분간 원심분리하여 상등액을 0.2 μm 멤브레인 여지(cellulose acetate, Sartorius)로 여과하여 DOC 농도가 1000 mg/L가 되도록 조제하였다.

Humic acid 조제수를 순수에 희석하여 DOC 농도가 각각 1, 2.5, 5 mg/L가 되도록 humic acid 시수를 조제하였으며, 실험 전에 pH, 브롬이온 농도 및 수온 등을 조절하여 사용하였다.

3.1.3 기타 소독부산물 생성 영향인자

소독부산물 생성에 영향을 미치는 인자들로는 브롬이온, 염소농도, pH 및 수온이 있으며, 브롬이온의 농도 조절은 KBr (potassium bromide, Sigma, U.S.A.)을 순수에 1000 mg/L의 농도가 되도록 조제하여 humic acid 시수에 0, 10, 25, 50 $\mu\text{g/L}$ 의 농도가 되도록 주입하였다.

염소는 차아염소산 나트륨(NaOCl solution)을 10,000 mg/L의 농도로 희석하여 실험시 1, 2.5, 5 mg/L의 농도가 되도록 주입하였다. 또한, pH 조절은 NaOH와 인산을 사용하여 pH를 5, 7, 10으로 조절하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 염소처리

염소처리는 300 mL BOD 병에 시수를 주입한 후 10,000 mg/L의 차아염소산나트륨 조제액을 초기 투입 염소농도가 1, 2.5, 5 mg/L가 되도록 처리하였다. 염소처리가 된 시수는 NaOH와 인산을 사용하여 각각의 pH 조건(5, 7, 9.5)에 맞게 조절하였으며, pH 측정기(MP 225, Mettler-Toledo, Swiss)를 사용하여 3회 정도 측정하여 최종 pH를 확인하였다.

pH 조절까지 끝난 염소 처리된 시수는 각각의 온도조건(4°C, 20°C, 35°C)에 맞게 온도가 조절된 항온배양기(KB 400, Binder, Germany)에 넣고, 염소접촉 시간별로 시수를 꺼내어 잔류염소 측정기(Pocket colorimeter, Hach, U.S.A.)를 이용하여 잔류염소를 측정 한 후 아황산나트륨과 인산(1+10)을 사용하여 염소와의 추가적인 반응을 막기 위해 잔류염소를 고정하였다.

3.3 수질분석방법

본 실험의 모든 분석은 Standard methods (APHA, AWWA, WPCF, 1998)에 따랐으며 분석에 사용되는 수질분석 항목 및 방법과 분석기기는 Table 3.2와 같다.

1) DOC (Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 용존성 유기물질의 농도를 정량화하기 위해 용존성 유기탄소(DOC) 농도를 측정하였다. DOC는 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 시료를 여과한 후 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 분석하였다. 분석 결과는 총 5회 분석한 데이터 중에서 최대값과 최소값을 제외한 나머지 3개의 결과를 평균하여 사용하였다.

2) UV₂₅₄ (UV 254 nm absorbance, cm⁻¹)

여러 유기탄소 화합물들은 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로

존재한다. 이러한 유기탄소 화합물은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물(aromatic substances), 불포화 지방족 화합물(unsaturated aliphatic compounds), 포화 지방족 화합물(saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV 254 nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화 상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 후 그 여액을 UV-Vis spectrophotometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 분석 결과는 총 5회 분석한 데이터 중에서 최대값과 최소값을 제외한 나머지 3개의 결과를 평균하여 사용하였다.

3) Specific UV Absorbance (SUVA: $\text{UV}_{254}/\text{DOC}$ ratio)

분자구조상 방향족 성분이나 복합이중결합 (conjugated double bond)구조를 가지는 유기화합물은 자외선 (UV)빛을 흡수하는 성질을 가지고 있다. 따라서 254 nm의 파장에서의 UV흡광도는 humic substances을 함유한 시수의 DOC측정 대신 사용하기에 효과적이고 간단한 측정방법이다. 이에 따라 UV흡광도 비 (specific UV absorbance, SUVA)는 UV흡광도 (m^{-1})/mg DOC를 나타내는 값으로서 유기물의 특성변화 및 제거정도를 나타내는 유용한 지표로 사용되고 있다.

4) THM (Trihalomethane)

THM 분석은 headspace auto sampler(HP 7694, Hewlett-Packard, U.S.A.)가 부착된 GC/ECD(HP 5890 series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. Table 10에 THM 분석에 사용된 GC/ECD의 분석조건을 나타내었다.

Table 10. Analytical condition of GC/ECD for THMs

Item	Condition
	THMs
Injector Temp.	200°C
Detector Temp.	220°C
Initial Temp.	60°C
Initial Time	15 min
Final Temp.	60°C
Total Flow	12.24 mL/min
Column Flow	0.61 mL/min
Gas	N ₂
Detector	ECD
Column	HP5MS

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 Humic acid 농도 변화에 따른 THM 생성 특성

Humic acid는 대표적인 소독부산물 전구물질로 잘 알려져 있기 때문에 소독부산물 생성에 영향을 미치는 인자들의 영향을 조사하기 위해서는 가장 적합한 유기성 전구물질이다.

수중의 humic acid 농도에 따른 THM 생성특성을 Fig. 7에 나타내었다. Humic 농도는 DOC 농도로 1 mg/L, 2.5 mg/L 및 5 mg/L로 조제하였으며, 브롬이온 농도 10 $\mu\text{g/L}$, pH 7, 수온 20 $^{\circ}\text{C}$, 초기 염소투입농도를 5 mg/L의 조건으로 하여 염소 접촉시간에 따른 총 THM 생성농도를 조사하였다. 총 접촉시간은 168시간(7일)으로 하였으며, 시간 간격을 두고 시수를 샘플하여 분석하였다.

총 THM 생성농도는 DOC 농도(humic acid 농도)가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 염소주입 후 72시간 후의 생성농도를 DOC 농도별로 비교한 결과, DOC 농도가 2.5 mg/L일 때의 생성농도는 DOC 농도가 1 mg/L일 때 보다 2.2배 정도 높은 것으로 나타났으며, DOC 농도가 5 mg/L일 때의 생성농도는 2.8배 정도 높은 것으로 조사되었다. 따라서 전체적으로 선형적인 증가추세가 아닌 포물선을 그리는 경향을 보이고 있다.

Fig. 7의 결과에서 볼 수 있듯이 염소 주입 후 짧은 시간(염소주입 후 4 시간 이내)에 많은 양의 THM이 생성되는 것을 알 수 있으며, 반응시간 30분 만에 DOC 농도 1, 2.5, 5 mg/L 순으로 30, 39, 50 $\mu\text{g/L}$ 의 생성능을 보였으며, 이는 전체 168시간 동안 생성된 양의 총 43%(DOC 1 mg/L), 26%(DOC 2.5 mg/L), 25%(DOC 5 mg/L)의 비율을 차지하였다. 이처럼 THM이 반응 초기에 순간적으로 생성되는 구간(Instantaneous formation phase: IF phase)와 반응시간에 따른 포물선 형태로 생성(Parabolic formation phase: PF phase)되는 두 가지 형태로 구분할 수 있다. Westerhoff et al. (2004)의 연구에서도 반응 초기에 매우 빠른 시간 내에 소독부산물이 생성되는 것으로 보고하고 있으며,

이러한 IF phase에서의 소독부산물 생성은 초기에 염소의 빠른 소비와 연관이 있으며, 염소와 원수내의 소독부산물을 생성하는 유기물질과의 높은 반응성으로 인하여 나타난다고 설명하였다.

따라서, Fig. 7에서도 나타나듯이 IF phase는 염소처리 후 4 시간까지는 선형적인 증가세를 나타내어 IF phase로 분류되며, 그 이후로는 PF phase로 분류되었다. 그러나, IF phase에서 DOC 농도에 따른 직선의 기울기는 수중의 유기물 농도가 높을수록 기울기도 커지는 것으로 나타나 유기물 농도에 비례하여 이 구간에서의 생성량도 차이를 보이는 것으로 나타났다.

Fig. 8에는 humic acid 농도별로 생성되는 THM 구성종별로 염소 접촉시간에 대해 조사한 것을 나타내었다. THM 구성종별 생성특성을 살펴보면 클로로포름이 총 THM 생성량의 거의 대부분을 차지하는 것을 알 수 있으며, humic acid의 농도에 비례하여 클로로포름의 생성량이 증가하는 것을 알 수 있다.

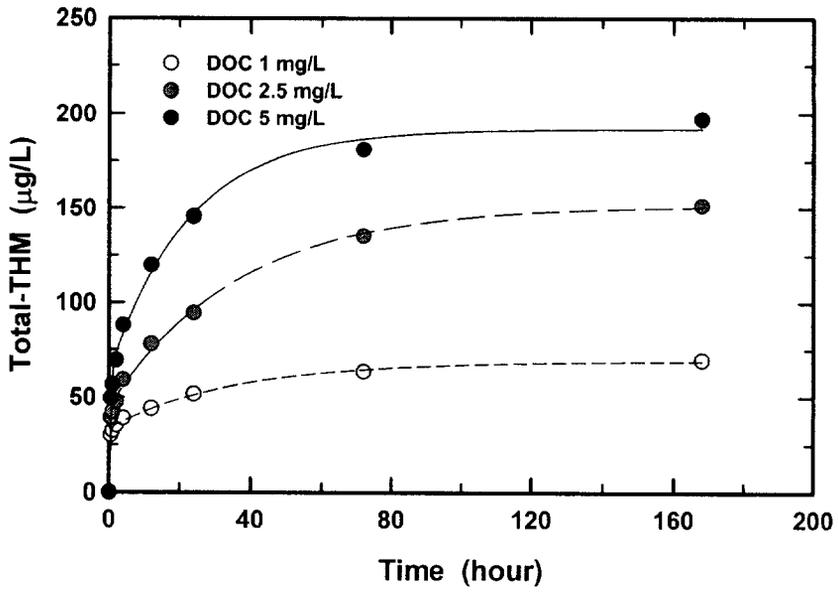


Fig. 7. Effect of reaction time on THMs formation.
(chlorine dose = 5 mg/L, Br⁻ dose = 10 µg/L, pH = 7, temperature = 20°C)

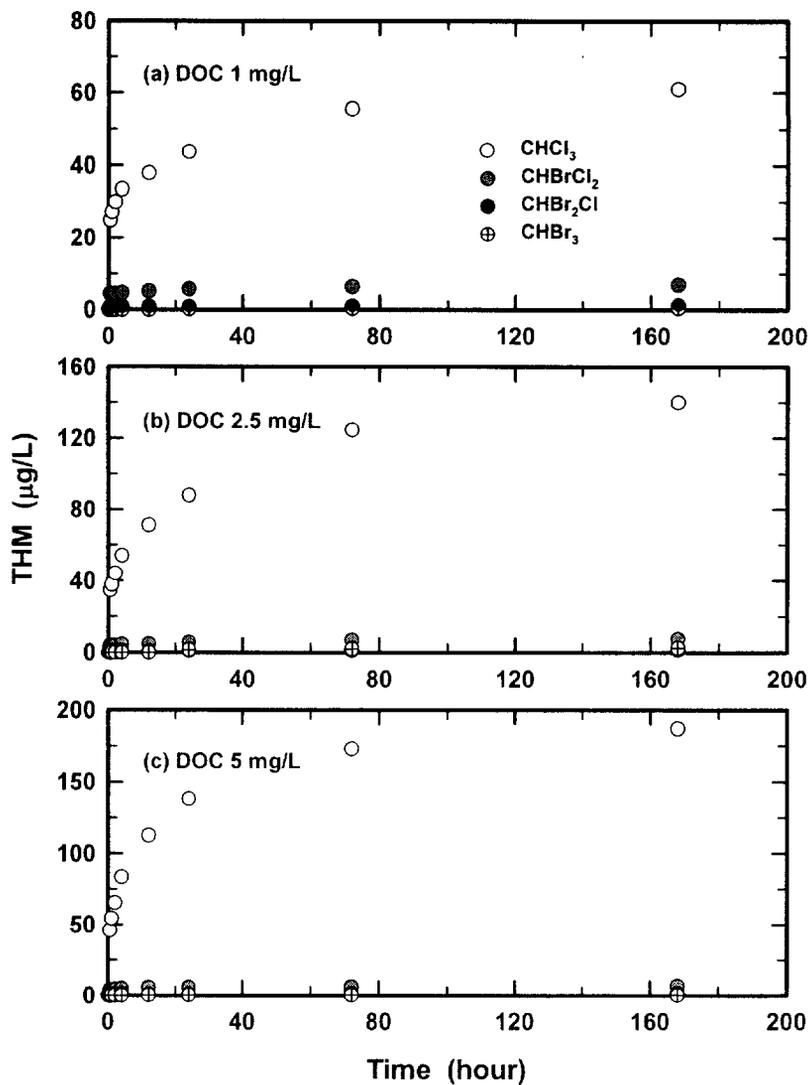


Fig. 8. THM speciation with reaction time for various humic acid concentration.

(chlorine dose = 5 mg/L, Br^- dose = 10 $\mu\text{g/L}$, pH = 7, temperature = 20°C)

4.2 브롬이온 농도 변화에 따른 THM 생성 특성

수중의 브롬이온 농도에 따른 THM 생성특성을 Fig. 9에 나타내었다. 브롬이온 농도는 0, 10, 25, 50 $\mu\text{g/L}$ 로 조제하였으며, 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 5 mg/L, pH 7, 수온 20°C, 초기 염소투입농도를 5 mg/L의 조건으로 하여 염소 접촉시간에 따른 총 THM 생성농도를 조사하였다. 총 접촉시간은 168시간(7일)으로 하였으며, 시간 간격을 두고 시수를 샘플하여 분석하였다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 수중의 브롬이온 농도변화에 따른 염소 접촉시간 별 총 THM의 생성농도 변화를 살펴보면 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 일정하고, 브롬이온의 농도만 변화시켜 염소처리하였을 경우에는 생성되는 총 THM의 농도는 접촉시간별로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 수중의 다른 소독부산물 생성에 미치는 영향인자는 동일할 때 브롬이온 농도변화에 따라 염소 접촉시간별로 총 THM의 생성농도에 차이가 나지 않아 THM을 구성하는 종(species) 별로 분류하여 살펴본 것을 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 브롬이온 농도에 따른 염소 접촉시간 4시간과 168시간에서의 THM을 구성하는 종 별로 생성농도를 조사한 결과, 클로로포름(CHCl_3)의 경우 염소 접촉시간 4시간과 168시간에서의 생성농도는 수중의 브롬이온의 농도가 증가할수록 감소되는 것으로 나타났다. 수중의 브롬이온의 농도가 0 $\mu\text{g/L}$ 일 경우에 비해 50 $\mu\text{g/L}$ 일 경우의 클로로포름 발생량을 비교해보면 염소 접촉시간 4시간과 168시간에서 각각 9%와 16% 정도 생성량이 줄어든 것으로 나타났다.

하지만 브롬화 반응(bromination)에 의해서 생성되는 브로모디클로로메탄(CHCl_2Br), 클로로디브로모메탄(CHClBr_2) 및 브로모포름(CHCl_3)은 브롬이온의 농도가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 그 생성비율은 클로로포름에 비하면 적은 부분을 차지하기 때문에 전체 THM 생성량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났고, 브로모포름의 경우 수중의 브롬이온의 농도가

50 $\mu\text{g/L}$ 일 때 염소와의 접촉시간이 168시간에서 생성농도가 0.9 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며 이는 전체 THM 생성량의 0.5%에 해당되는 농도로 생성되는 농도가 아주 낮다는 것을 알 수 있다.

여러 가지 상수 원수를 이용하여 염소 소독부산물 생성특성을 연구한 손 등 (2004a, 2004b)은 실제 상수 원수에서 생성되는 THM의 대부분은 클로로포름으로 전체 THM의 80% 이상을 차지하는 것으로 보고하고 있다.

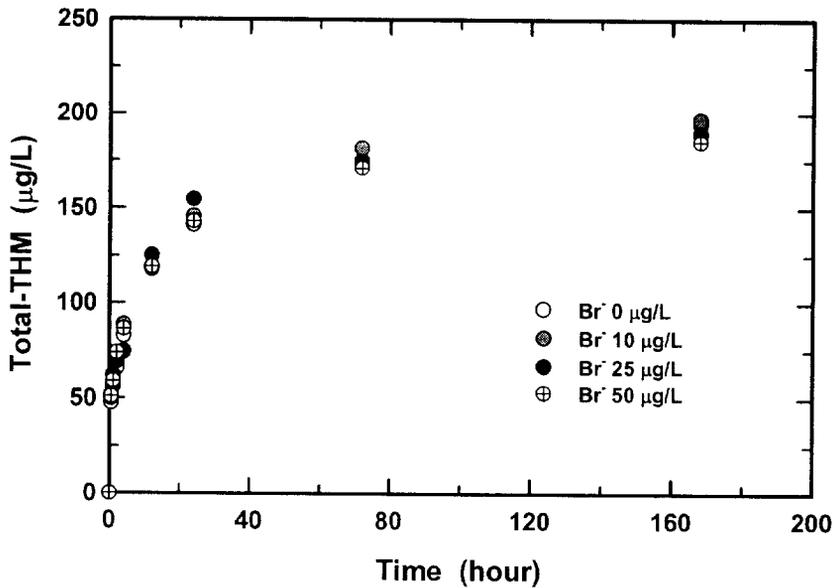


Fig. 9. Effect of reaction time on THMs formation according to bromide ion concentration

(chlorine dose = 5 mg/L, humic acid = 5 mg/L, pH = 7, temperature = 20°C)

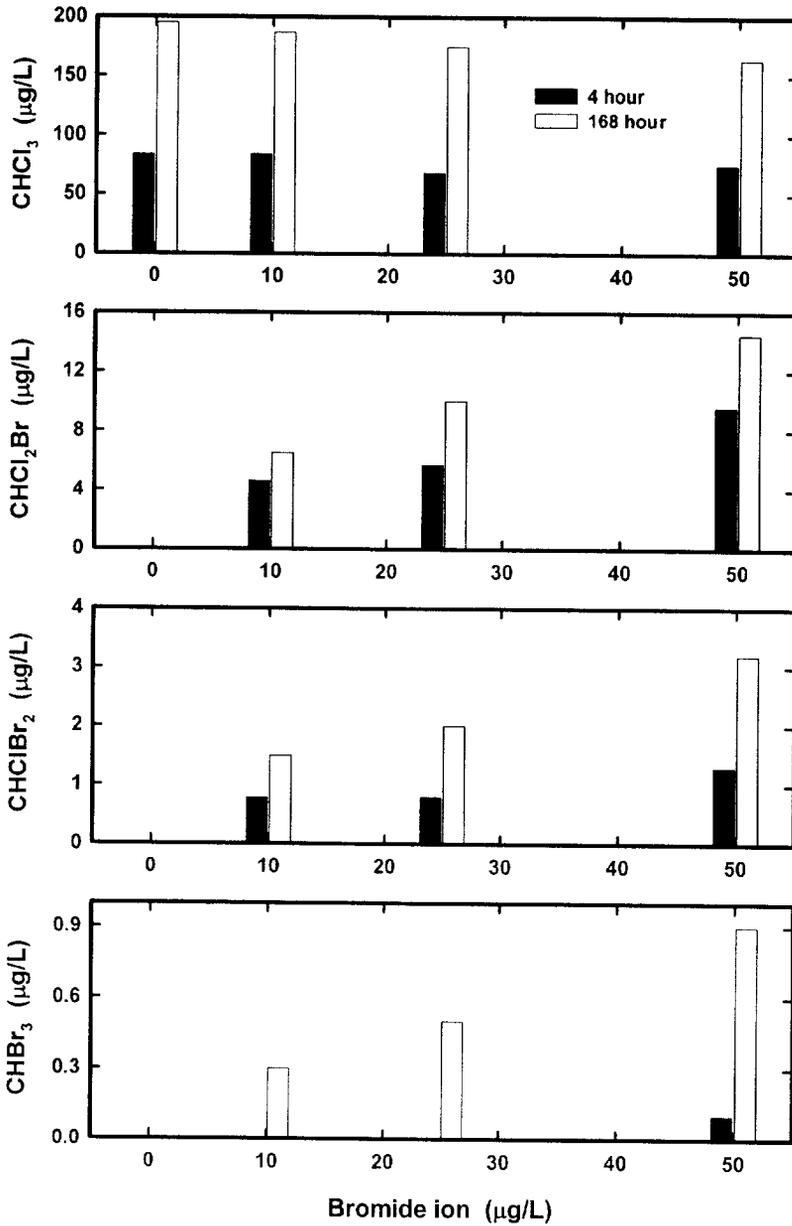


Fig. 10. Effect of bromide ion on THMs formation.
(chlorine dose = 5 mg/L, humic acid = 5 mg/L, pH = 7, temperature = 20°C)

4.3 수온 변화에 따른 THM 생성 특성

수온변화에 따른 THM 생성특성을 Fig. 11에 나타내었다. 수중의 humic acid의 농도를 5 mg/L, 브롬이온 농도를 50 $\mu\text{g/L}$, pH 7, 초기 염소 주입농도를 5 mg/L로 실험을 하였다.

Fig. 11에서 볼 수 있듯이 수온이 4°C일 경우 IF phase까지 증가추세를 보인 후, PF phase로 접어들어서도 계속적으로 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이는 20°C와 35°C의 경우와 비교하여 매우 다른 양상을 보이는 것으로 수온이 낮아 염소와 소독부산물 전구물질들과의 반응성이 떨어져서 나타난 결과로 IF phase까지 충분히 반응을 하지 못하고 남은 잔류염소가 PF phase로 접어들어서도 계속적으로 소독부산물 전구물질들과 반응을 하여 나타난 결과로 판단된다.

하지만 수온이 20°C와 35°C의 경우 IF phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가 경향이 아주 둔화되는 것을 볼 수 있으며, 이런 현상은 수온이 35°C일 경우에는 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 이것은 수온이 증가할수록 수중의 잔류염소와 소독부산물 전구물질과의 반응이 빨리 일어나 수중에 존재하는 잔류염소가 반응 초기에 빨리 소모되어 PF phase에 접어들어서는 수중의 잔류염소 농도가 낮아서 소독부산물 전구물질들과의 반응이 아주 미미하여 나타나는 결과로 판단된다.

따라서, 수온에 따른 염소 접촉시간별 잔류염소 농도와 총 THM 농도 변화를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 수온별로 생성된 총 THM 농도와 수중의 잔류염소와는 상반된 경향을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 수중의 유기물 농도를 비롯한 모든 조건이 동일할 때 수온이 4°C 정도로 낮을 때는 염소와 유기물과의 반응이 느려져 소독부산물의 생성이 느려져서 나타나는 결과이며, 만약 168시간 이상의 충분한 반응시간이 주어지면 수온이 20°C와 35°C일 때에 생성된 THM 농도에 근접할 것으로 판단된다.

또한, 수온이 4°C, 20°C 및 35°C일 때 잔류염소 농도를 살펴보면 각각 1.2 mg/L, 0.14 mg/L 및 0.08 mg/L로 나타나 20°C 이상일 때는 24시간 이전에

대부분의 잔류염소가 수중의 소독부산물 전구물질들과 반응하여 소비되며, 수온이 4°C 정도로 유지되는 동절기에는 잔류염소와 소독부산물 전구물질들과의 반응성이 낮아서 THM 생성이 지연되는 것으로 조사되었다.

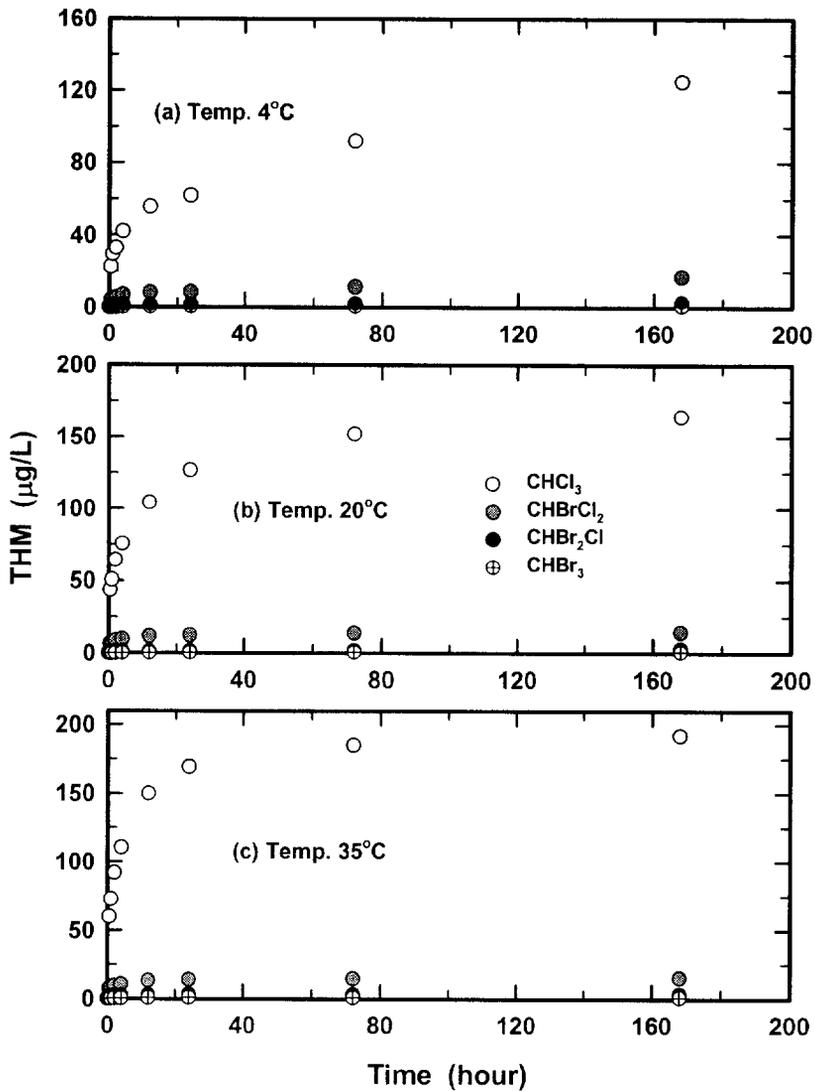


Fig. 11. THM speciation with reaction time for various water temperature. (chlorine dose = 5 mg/L, Br dose = 50 $\mu\text{g/L}$, pH = 7, humic acid = 5 mgDOC/L)

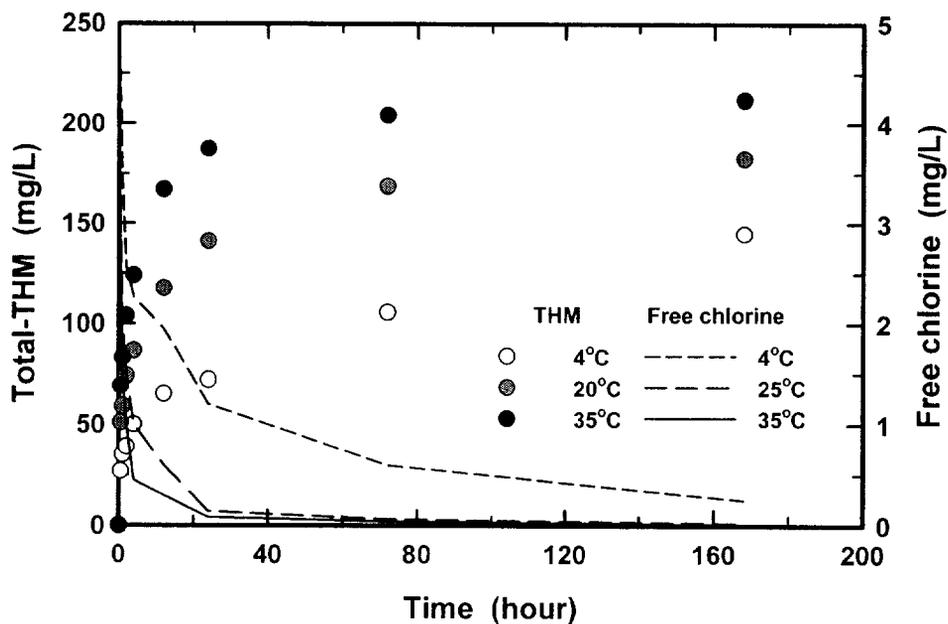


Fig. 12. Total-THM conc. and free chlorine conc. with reaction time for various water temperature.

(chlorine dose = 5 mg/L, Br^- dose = 50 $\mu\text{g/L}$, pH = 7, humic acid = 5 mgDOC/L)

4.4 pH 변화에 따른 THM 생성 특성

pH 변화에 따른 THM 생성특성을 Fig. 13에 나타내었다. 수중의 humic acid의 농도를 5 mg/L, 브롬이온 농도를 50 $\mu\text{g/L}$, 수온 20 $^{\circ}\text{C}$, 초기 염소 주입 농도를 5 mg/L로 실험을 하였다.

Fig. 13에서 볼 수 있듯이 pH가 5일 경우 IF phase까지 증가추세를 보인 후, PF phase로 접어들어서도 계속적으로 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이는 pH 7과 pH 9의 경우와 비교하여 매우 다른 양상을 보이는 것으로 낮은 pH에서는 염소와 소독부산물 전구물질들과의 반응성이 낮아서 잔류염소와 소독부산물 전구물질인 humic acid가 IF phase까지 충분한 반응을 하지 않아서 도출된 결과이며, 반응을 하지 못하고 남은 잔류염소가 PF phase로 접어들어서도 계속적으로 소독부산물 전구물질들과 반응을 하여 나타난 결과로 판단된다.

하지만 pH가 7과 pH가 9의 경우 IF phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가 경향이 아주 둔화되는 것을 볼 수 있으며, 이런 현상은 pH가 9일 경우에는 더욱 두드러지게 나타나고 있다. 이것은 pH가 증가할수록 수중의 잔류염소와 소독부산물 전구물질과의 반응이 빨리 일어나 수중에 존재하는 잔류염소가 반응 초기에 빨리 소모되어 PF phase에 접어들어서는 수중의 잔류염소 농도가 낮아서 소독부산물 전구물질들과의 반응이 아주 미미하여 나타나는 결과로 판단된다.

따라서, pH에 따른 염소 접촉시간별 잔류염소 농도와 총 THM 농도 변화를 Fig. 14에 나타내었다. Fig. 14에서 볼 수 있듯이 수온별로 생성된 총 THM 농도와 수중의 잔류염소와는 상반된 경향을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 수중의 유기물 농도를 비롯한 모든 조건이 동일할 때 pH가 5 정도로 낮을 때는 염소와 유기물과의 반응이 느려져 소독부산물의 생성이 느려져서 나타나는 결과이며, 만약 168시간 이상의 충분한 반응시간이 주어지면 수온이 pH가 7, 9일 때에 생성된 THM 농도에 근접할 것으로 판단된다.

또한, pH가 5, 7 및 9일 때 반응 24 시간 후의 잔류염소 농도를 살펴보면

각각 1.7 mg/L, 0.14 mg/L 및 0.08 mg/L로 나타나 pH가 7 이상에서는 24시간 이전에 대부분의 잔류염소가 수중의 소독부산물 전구물질들과 반응하여 소비되며, pH가 5 이하일 경우 잔류염소와 소독부산물 전구물질들과의 반응성이 낮아서 THM 생성이 지연되는 것으로 조사되었다.

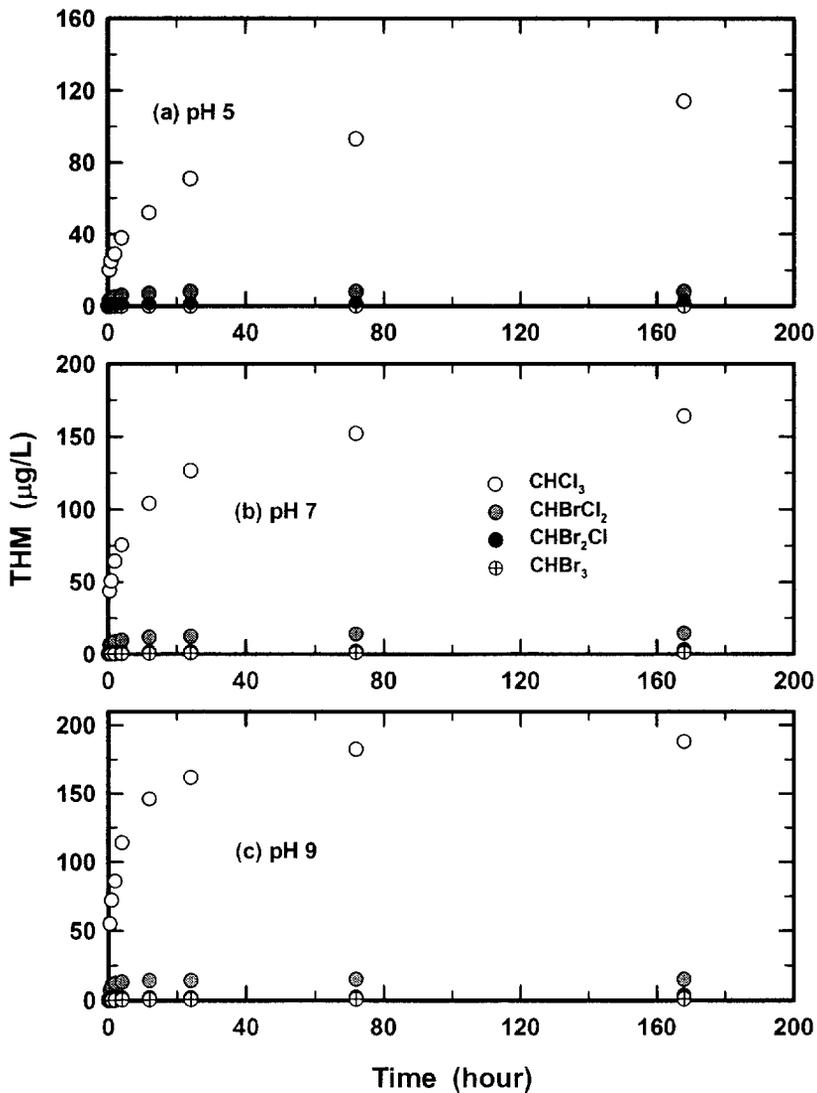


Fig. 13. THM speciation with reaction time for various pH value. (chlorine dose = 5 mg/L, Br dose = 50 µg/L, temp = 20°C, humic acid = 5 mgDOC/L)

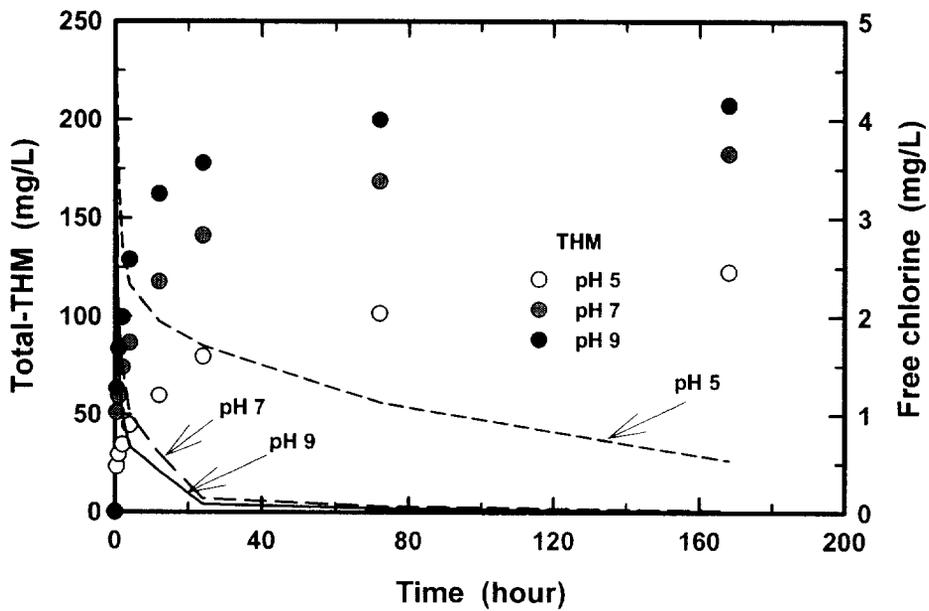


Fig. 14. Total-THM conc. and free chlorine conc. with reaction time for various pH value.

(chlorine dose = 5 mg/L, Br^- dose = 50 $\mu\text{g/L}$, temp. 20°C, humic acid = 5 mgDOC/L)

제 5 장 결 론

본 연구에서는 정수처리시 소독 및 살균제로 사용되는 염소와 수중의 유기물질이 반응하여 생성되는 염소 소독부산물 생성 특성에서 여러 인자들의 영향을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다..

1. THM 생성농도는 수중의 유기물질 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 반응시간에 따라 선형적인 증가추세가 아닌 포물선을 그리는 경향을 나타내었다.
2. THM 생성은 염소접촉 후 4 시간까지 선형적인 증가추세를 보이며, 많은 양의 THM이 생성되는 것으로 나타났으며, 반응 30분 만에 168 시간 동안 생성된 양의 총 25~43%의 비율을 차지하였다.
3. 수중의 브롬이온 농도에 따른 THM 생성특성 조사에서 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 일정하고, 브롬이온의 농도만 변화시켜 염소처리하였을 경우에는 생성되는 총 THM의 농도는 접촉시간별로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다..
4. 브롬이온 농도에 따른 염소접촉 시간 4 시간과 168 시간에서의 THM을 구성하는 종 별로 생성농도를 조사한 결과, 클로로포름의 경우 수중의 브롬이온의 농도가 증가할수록 감소되는 것으로 나타났다. 하지만 브롬화 반응에 의해서 생성되는 브로모디클로로메탄, 클로로디브로모메탄 및 브로로포름은 브롬이온 농도가 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 하지만 그 생성비율은 클로로포름에 비하면 적은 부분을 차지하기 때문에 전체 THM 생성량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.
5. 수온변화에 따른 THM 생성특성 조사에서 수온이 낮은 4℃일 때는 PF

phase로 접어들어서도 THM 생성량이 계속적으로 증가하는 양상을 나타내었으며, 20℃와 35℃의 경우에는 IF phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가추세가 둔화되는 것으로 나타났다. 또한, 수온별로 생성된 THM 농도와 수중의 잔류염소 농도와는 상반된 경향을 보였다.

6. pH 변화에 따른 THM 생성특성 조사에서 pH가 5일 경우 IF phase까지 증가추세를 보인 후, PF phase로 접어들어서도 계속적으로 증가하는 것으로 나타났다지만 pH가 7과 pH가 9의 경우에는 IF phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가 경향이 아주 둔화되는 것을 볼 수 있으며, 이런 현상은 pH가 9일 경우에는 더욱 두드러지게 나타났다.

Reference

- Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H. and Schulten, H. R., Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Water Res.*, **23**(12), 1579-1591, (1989).
- Amy, G. L., Debroux, J., Sinha, S., Brandhuber, P. and Cho, J., Occurrence of disinfection by-products precursors in source water and DBPs in finished waters, *Proceedings of the Fourth International Workshop on Drinking Water Quality Management and Treatment Technology*, 59-70, (1986).
- Amy, G. L., Tan, L. and Davis, M. K., The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Wat. Res.*, 25(2), 191, (1991).
- Ashbolt, N. J., Risk analysis of drinking water microbial contamination versus disinfection by-products(DBPs), *Toxicology*, 198(1-3), 255-262, (2004).
- Babcock, D. V. and Singer, P. C., Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids, *Jour. AWWA*, 71(3), 149, (1979).
- Bull R. J. and Kopfter F. C. Formation and occurrence of disinfectant by-products, In *Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products*, 55-103. Denver, AWWARF, (1991).
- Croué, J. P., Martin, B., Lefebvre, E., Deguin, A. and Legube, B., Evolution of the humic/non humic natural organic matter distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments, *Rev. Sci.*

Eau., 10(1), 63-81, (1997).

Douglas, M., Amy, G. L. and Zaid K. C., *Characterization of Natural Organic Matter and its Relationship to Treatability*, AWWARF and AWWA, (1993).

Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., *Removal of Natural Organic Matter in Biofilters*. AWWARF and AWWA, (1995).

Fahmi, Nishijima, W. and Okada, M., Characterization of organic matter in ozonation and biological treatment, *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 52(4), 291-297, (2003).

Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julkunen, P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavaleta, J., Rief, J. and Tardiff, R., Disinfection by-products in drinking water: critical issues in health effects research. *Environ. Health Perspect.*, 105(1), (1997).

Goslan, E. H., Fearing, D. A., Banks, J., Wilson, D., Hills, P., Campbell, A. T. and Parsons, S. A., Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water, *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 51(8), 475-482, (2002).

Hall, E. S. and Packham, R. F., Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants. *Jour. AWWA*, 57(9), 1149-1166, (1965).

Hwang, C. J., Scilimenti, M. J. and Krasner, S. W., Contribution by NOM fractions to formation in a low humic water, *National Meeting-American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry*, 39(1), 224-226, (1999).

Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y. and Lee, D.,

- Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination*, 151, 1-9, (2002).
- Kitis, M., Karanfil, T., Wigton, A. and Kilduff, J. E., Probing reactivity of dissolved organic matter for disinfection by-product formation using XAD-8 resin adsorption and ultrafiltration fraction, *Wat. Res.*, 36, 3834-3848, (2002).
- Krasner, S. W., Chemistry of disinfection by-product formation. *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), AWWA, pp. 27-52, (1999).
- Krasner, S. W., McGuire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aieta E. M., The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *Jour. AWWA*, 81(8), 41, (1989).
- Krasner, S. W., Scilimenti, M. J. and Means, E. G., Quality degradation: implications for DBP formation. *Jour. AWWA*, 86(6), 34, (1994).
- Krasner, S. W., Croué, J. P., Buffle, J. and Perdue, E. M., Three approaches for characterizing NOM, *Jour. AWWA*, 88(6), 66-79, (1996).
- Larson, R. A. and Rockwell, A. L., Chloroform and chlorophenol production by decarboxylation of natural acids during aqueous chlorination. *Environ. Sci. & Technol.*, 13(13), 325-329, (1979).
- Lee, K. J., Kim, B. H., Hong, J. E., Pyo, H. S., Park, S. J. and Lee, D. W., A study on the distribution of chlorination by-products in treated water in Korea. *Wat. Res.*, 35(12),2861-2872, (2001).
- Leenheer, J. A., Fractionation techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*. Edited by G. Aiken.

New York: Wiley-Interscience, (1985).

Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by Suffet I. H. and MacCarthy. P., Washington, D. C., American Chemical Society, (1989).

MacCarthy, P. and Suffet, I. H., Introduction: aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants. In *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*. Edited by I. H. Suffet and P. MacCarthy. American Chemical Society, Washington, D. C. (1989).

Malcolm, R. L., Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Edited by Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L. and MacCarthy, P., New York, John Wiley and Sons, (1985).

Mallevalle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., *Water Treatment Process*, McGraw-Hill, (1996).

Morris, J. C. and Baum, B., Precursors and mechanism of haloform formation in chlorination of water supplies. In *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 2, pp. 29-48, (1978).

Owen, D. M., Amy, G. and Chowdhury, Z. K., *Characterization of Natural Organic Matter and Its Relationship to Treatability*, Denver, Colo., AWWARF and AWWA, (1993).

Peters, C. J., Young, R. J. and Perry, R., Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials. *Environ. Sci. &*

Technol., 14(11), 1381-1395, (1979).

Reckhow, D. A. and Singer, P. C., Mechanisms of organic halide formation during fulvic acid chlorination and implications with respect to preozonation, In *Water Chlorination: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Edited by Jolly, R. L., Bull, R. J., Davis, W. P., Katz, S., Roberts, M. H. and Jacobs, V. A., Lewis Publisher, Chelsea, Mich., (1985).

Reckhow, D. A., Singer, P. C. and Malcolm, R. L., Chlorination of humic materials: byproducts formation and chemical interpretations, *Environ. Sci. & Technol.*, 24(11), 1655-1664, (1990).

Richardson, S. D., Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 666-684, (2003).

Rook, J. J., Formation of haloform during chlorination of natural water, *Water Treatm. Exam.*, 23, 234-243, (1974).

Rook, J. J., Chlorination reactions of fulvic acids in natural waters, *Environ. Sci. & Technol.*, 11(5), 478-482, (1977).

Singer, P. C., Control of disinfection by-products in drinking water, *J. Env. Eng.* 120(4), 727, (1994).

Singer, P. C., Obolensky, A. and Greiner, A., DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters, *Jour. AWWA*, 87(10), 83, (1995).

Stevens, A. A., Moore, L. A. and Miltner, R. J., Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products, *Jour. AWWA*, 81(8), 54, (1989).

Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley, New

York, (1981).

Symons, J. M., Krasner, S. W., Simms, L. A. and Sclimenti, M. J., Measurement of THM and precursor concentrations revisited: the effect of bromide ion. *Jour. AWWA*, 85(1), 51, (1993).

Thurman, E. M., *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Durdrecht, Netherlands, Nijhoff/Junk Publishers, (1985).

Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Structural study of humic substances: new approaches and methods. In *Aquatic and Terrestrial Humic Materials*. Edited by R. F. Christman and E. T. Gjessing. Ann Arbor, Mich., Ann Arbor Science, (1983).

Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L. and Pinckney, D. J., Molecular size of aquatic humic substances. *Org. Geochem.*, 4, 27-35, (1982).

Trussel, R. R. and Umphres, M. D., The formation of trihalomethanes. *Jour. AWWA*, 70(11), 604, (1978).

Westerhoff, P., Chao, P. and Mash, H., Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine, **38**, 1502-1513, (2004).

Wilson, A. L., Determination of fulvic acids in water. *Jour. Appl. Chem.*, 9(10), 501-510, (1959).

Xie, Y. and Reckhow, D. A., A new class of ozonation by-products: the ketoacids, *Proceedings of the AWWA Annual Conference*, Denver, Colorado, (1992).

손희종, 정철우, 강임석, 상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계, *대한환경공학회지*, **26**(4), 457-466, (2004).

손희중, 노재순, 정철우, 이철우, 강임석, 상수원수중에 함유된 천연유기물질
분자량 크기가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향, 대한환경공학회지,
26(11), 1278-1290, (2004).

감사의 글

매듭을 지어야 할 시간이나 순간이 오면 대부분의 사람들이 아쉬움과 시원함과 후회를 남깁니다. 시작할 때의 마음을 다시 되짚어 보면서 말입니다. 배움의 막연한 기대와 다짐으로 무엇인가를 배우고 익히기 위해 시작한 시간이 벌써 이만큼 와 있어 지금 매듭을 지으려 합니다. 저도 보통사람과 마찬가지로 시원함과 아쉬움과 후회가 남습니다. 그런데 그 시간속에 묻혀있는 고마움과 감사함을 이 지면에 채우지 않으면 안 될 것 같습니다.

늘 저의 입장을 고려하시며 형편을 헤아려 주시고 이 논문이 나올 때까지 지도해 주신 손인식 지도교수님께 먼저 감사를 드립니다. 그리고 논문이 완성되기까지 많은 관심으로 논문을 심사해주신 이영대 교수님, 이종출 교수님께 고개숙여 감사드립니다. 또한 대학원 과정까지 무사히 수학을 할 수 있도록 곁에서 조언과 지도를 아끼지 않으셨던 김종수 교수님, 장희석 교수님, 이종섭 교수님, 김명식 교수님, 김수용 교수님, 정진호 교수님, 정두희 교수님, 국승규 교수님, 이상호 교수님께도 감사드립니다.

그리고 논문연구가 시작되면서 끝날 때까지 실험과 자료 수집을 하는데 많은 조언과 도움을 주신 김상구 박사님, 정인주 박사님, 그리고 상하수도연구실 연구원에게도 감사를 드리며, 물사랑회 회장님을 비롯하여 회원여러분에게도 깊은 감사를 드립니다.

항상 격려해 주시는 김종진사장님 이하 (주)덕신건설 직원들, 특히 창원사무실에서 자기 맡은 일에 열심을 다해 최선의 노력을 하는 직원들

에게 감사를 드립니다. 학업을 마치게 보이지 않는 관심과 용기를 준 배광한님, 서성희님께도 이 지면을 빌어 감사드립니다.

표현하지 않아도 자식들의 삶이 늘 풍성하길 기도하시는 부모님과 장인 장모님의 사랑을 이 지면을 다 채워도 갚지 못하지만 여기까지 와 있는 삶의 여정을 돌아보며 머리 숙여 감사드립니다. 속이 꽉찬 석류알처럼 사는 내 사랑하는 가족 또한 이 논문을 마치는데 한 부분을 차지했습니다. 귀가 시간이 늦어 가족과의 같이 있는 시간이 부족 하여도 늘 한결같은 마음으로 나를 지켜봐준 사랑하는 아내 김연화, 자기 맡은 일에 빈틈없이 성실하며 언제나 의젓하고 듬직하고 지혜 많은 큰딸 박유진, 야무지고 쾌활하며 같이 있으면 기분 좋은 사람으로 만드는 똑똑한 작은딸 박운서, 너무 소중한 내 가족들에게도 감사를 전합니다.

아쉬운 것은 흘러가버린 시간이 아니다. 생겨나서 사라지는 매 순간 순간을 맘껏 기뻐하고 감사할 줄 모르는 것이 우리 자신이다. 오늘 하루를 충만하고 완전한 행복으로 이끄며 제 삶의 여정을 이미 알고 계시며 깊은신 뜻을 따라 인도해 가시는 주님께 마지막 감사를 드립니다.

2005년 11월

박영실 드림.