

THM 分析에 있어서의 影響因子에 관한 研究

남상호* · 이운기

*건국대학교 환경공학과, 한국화학시험검사소

A Study on The Evalution of Influencing Factors in THM Analysis

Sang Ho Nam* and Un Gi Lee

*Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University
Chemical Inspection and Testing Institute

ABSTRACT

The examination of the pollutants originated from domestic sewage, industrial and agricultural activities the existences of some toxic heavy metals, organic matters and pathogenic microorganisms. A recent report of WHO brought out that such pollutants are in existence with above roughly 2,000 kinds of chemical substances and amongst them about 750 chemicals have been indentified by drinking water. And above 600 kinds of them are organic pollutants and in addition these include carcinogenic mutagenic and poisonous substances. This is not intended to embody a study of broad confined to various approaches on organic materials, and therefore will be THM produced on injection of chlorine at water filtration plant. To specify the relations between THM and factors having an effect upon THM such as TOC, Cl₂, Temperature, pH and reaction time, first of all the recovery ratio for analytical methods of THM (Head space, purge and trap, Liquid/Liquid Extraction methods) was investigated. Provided that by using it, the correction coefficients are obtained, the accuracy of data might be able to be enhanced through analysis.

The result of the experiments are given in the followings.

- 1) Among three kinds of analytical methods, recovery rate was higher in order of purge and trap Liquid/Liquid Extraction, Head space. There is no great difference in recovery rate among three methods.
- 2) The higher the concentration of TOC, the more the amount of THM.
- 3) The higher the reaction temperature, the more the amount of THM.
- 4) The longer the reaction time, the more the amount of THM.
- 5) The higher the pH, the more the amount of THM.
- 6) The higher the concentration of chlorine, the more the amount of THM.

Keywords : THM, TOC, Cl₂, temperature, pH, head space, purge and trap liquid/liquid extraction

I. 서 론

1974년 발암성 물질로 알려진 THM을 Rook에 의해 확인하게된 미국에서는 1975년 전국적 규모의 조사(NORS)를 실시하여 수도수중에 THM의 존재를 파악하게 되었다. 뒤이어 1976년 NCI의 발암성에 의한 보고를¹⁷⁾ 계기로 1979년 11월 미국 환경보호청(USEPA)에서는 수도수 중의 THM 농도를 최고 100

µg/l로 규제하였으며, 각 정수장은 THM 함량을 년4회 이상 측정하여 규제기준을 초과하지 않도록 하였다.¹⁸⁾

또한 서독 보건성의 식수분과위원회(The Drinking Water Commission of the Federal Health Board in Germany)는 식수 중 THM의 농도가 년 평균 25 µg/l를 넘지 않도록 하는 것이 좋다는 견해를 제시하였으며,¹⁹⁾ 일본은 1981년에 THM의 규제

목표치를 년평균 100 $\mu\text{g/l}$ 로 결정하여 년 1회 이상의 측정을 하고 있다. 이 밖에 캐나다는 THM의 농도를 350 $\mu\text{g/l}$ 로 규제하고 있으며,²⁰⁾ 세계보건기구(WHO)는 Chloroform에 대하여 30 $\mu\text{g/l}$ 의 기준치를 제안하고 있다.²¹⁾

정수장에서 THM 발생에 커다란 영향을 미치는 인자를 보면 TOC(총유기탄소)농도, Cl_2 주입량, pH, 반응시간, 온도등과 Br^- 이나 I^- 등의 Halogen 화합물을 들수 있다.

TOC 즉, 유기물은 분자량이 큰 Humus와 Acetyl (CH_3CH_2)을 함유하는 분자량이 비교적 작은 물질로 나눌수 있다. 수중의 Humus는 대체로 분자량이 100~1000인 Humus를 Fulvic acid라 하고 분자량이 100,000이상을 Humic acid라 하며 Humic acid가 Cl_2 와 더 잘 반응하여 Chloroform을 생성시킨다. 염소와 반응하여 Trihalometanes을 생성할 수 있는 저분자 유기물에는 Aceton($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$), Acetaldehyde(CH_3CHO)와 같이 R-C-기를 함유한 물질이나 위와 같은 물질을 생성시킬 수 있는 Ethanol($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-OH}$)등^{22, 23)}이 포함되며 이들은 산업과 경제의 발달로 인해 가정하수, 산업폐수의 증가 및 오염으로 강물이나 하수처리장 등에서 실재한다.

상기에서 언급한 THM 발생물(precursors)농도의 증가는 THM 발생량에 비례하며 수온은 화학반응의 속도에 영향을 미치며 수온이 높을수록 반응속도가 빠르게 되어 짧은 반응시간으로도 THM이 많이 발생된다.

pH의 영향은 일반적으로 pH가 높으면 THM이 더 많이 생성되는 것으로 알려져 있는데 이는 pH의 증가에 따른 Humic acid의 용존상태 변화 및 Halogen 반응의 촉진등을 원인으로 들수 있다. Glaze등은 미국 Texas지역에서 행한 THM 조사결과 동일한 원수를 사용하는 정수장에서 THM 농도가 3배 가까이 차이를 보였는데 그 원인 중 하나가 염소처리시 pH가 3.6과 7.6으로 달랐던 점을 들고 있다.³⁰⁾

염소주입량에 대한 연구결과 Trussell 등은 염소 주입량이 증가하면 잔류염소의 농도가 높아져서 THM 생성량이 많아진다고 보고하고 있다.³¹⁾ 물과 염소의 반응시간은 길어질수록 THM 생성량은 증가하며 24시간 정도에서 THM은 거의 다 형성된다고 보고되어 있다.^{32, 33)} 우리나라에서는 최근 정수장에서의 염소처리시 생성되는 Chlorophenol, THM이 크게 지상에 보도될 정도로 음용수내의 유기물에 관한 관심이 증가하여 "보건사회부령 제 841호 음용수 수질기준에 관한 규칙중 개정령(1991. 1.11)"에서 THM을 0.1 mg/l 이하일 것으로 항목을

신설하였다. 그러나 아직도 우리나라는 선진국에 비해 유기물에 대한 설정 기준치가 거의 없고, 분석방법에 대한 연구가 많이 뒤진 형편이다.

이 논문에서는 음용수내 존재하는 유기물을 광범위하게 다룰수가 없으므로 THM에 국한시켜 물속에 존재하는 유기물의 전처리 과정 즉, Head Space, Purge and Trap, Liquid/Liquid Extraction 방법의 회수율을 얻어 각 분석방법에 대한 보정계수를 구하며, 염소주입시 원수의 TOC 농도, Cl_2 주입량, 온도 및 반응시간, pH와 THM 발생량과의 관계를 살펴 봄으로서 data의 정밀성 및 정수처리시 THM 발생량을 추정해 그것을 관리 하는 지표로 삼는 자료가 되고자 한다.

II. 실험방법

1. THM 분석방법의 비교

THM은 상온에서 증기압이 비교적 큰 염소계 화합물로서 적당한 온도에서 방치하거나 폭기(purge)를 하게되면 휘발한다. 이런 성질을 이용하여 THM을 분석하는데 고안해 낸 방법으로서 Head Space method, Purge and Trap method 등이 있고 이와 상반하여 용매에 녹는 성질을 이용한 방법으로 액-액 추출법(Liquid/Liquid Extraction)이 있다. 현재 우리나라에서는 보사부고시에서 Liquid/Liquid Extraction 이 주 시험방법이며 이로 분석이 안될시는 Head Space법으로 하게 되어 있고, 미국 환경보호청(USEPA)에서는 Purge and Trap 시험방법을 권장하고 있다.

(1) Liquid/Liquid Extraction

L/L Extraction법은 시료수내의 유기물질을 용매로 추출하여 GC에 직접 주입하는 분석방법으로서 특별한 장치가 없이도 분석이 가능하다. 그러나 전처리과정이 매우 복잡하며 분석시 방해물질이 많이 검출된다는 단점이 있다.

1) 시험기기 및 시약

- 증류수
- n-Hexane : n-Hexane 100 ml를 약 1~5 ml로 농축한 것을 1~5 μl 취하여 가스크로마토그래피에 주입할 때 THM의 Retention time 부근에 피크가 나타나지 않는 것을 사용하였다.
- 인산(1+10)
- THM 시험용액 : 1/ Volume flask에 CHCl_3 500 μg , CHBrCl_2 200 μg , CHBr_2Cl 100 μg , CHBr_3 100 μg 을 함유하도록 만든다. 이 용액은 THM의 농도가 1 mg/l에 해당하며 이것을 다시

Table 1. EPA method of purge and traps

Method	501.1	502.1/601	503.1/602	624
Sample size	5 ml	5 ml	5 ml	5 ml
Purge time	11 min	11 min	12 min	12 min
Dry purge time	Off	Off	6 min	Off
Purge flow	40 ml/min	40 ml/min	40 ml/min	40 ml/min
Desorb time	4 min	4 min	4 min	4 min
Desorb temp.	180°C	180°C	180°C	180°C
Bake time	NS*	7 min	7 min	7 min
Trap mat'l**	T	T/SG/C	T	T/SG

* NS : not specified.

**T : Tenax, SG : Silica Gel, C : Charcoal

회석하여 THM이 각각 1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01 mg/l가 되도록 하여 각 시료를 A, B, C, D, E라 하였다.

- 뚜껑달린 메스실린더(50 ml 용)
- micro syringe : HAMILTON(USA) 10 μ l
- 가스크로마토그래피 : Verian 3700, column : 30 m \times 0.53 mm, ID NON-PACK, coating : RSL-160, 5 μ m, oven : 50°C isothermal injector : 150, detector : 200°C, ECD Ni63, flow-rate : N₂, 10 ml/min, split rate : 100 : 1

2) 실험

THM 시험용액 A, B, C, D, E를 각각 40 ml씩 5개를 마개있는 실린더에 취한 후 n-Hexane 10 ml를 넣어 마개를 한 후 30초간 강하게 흔들어 섞은 후 정지하여 분리된 n-Hexane층을 마이크로실린더로 2 μ l 취하여 가스크로마토그래피에 주입하여 가스크로마토그램을 얻었다.

(2) Purge and Trap

이 방법은 분석시료 중 유기휘발성 물질을 정제하고 농축시켜 가스크로마토그래피에 주입하는 방법이다.

1) 시험기기 및 시약

- 증류수
- THM 시험용액 : Liquid/Liquid Extraction과 동일함.
- Purge and Trap Concentrator (PTC) : Tekmer LSC 2000 (USA)
- 가스크로마토그래피 : Liquid/Liquid Extraction과 동일함.

2) 실험

PTC의 각 단계 즉 Purge time, Dry purge time, Purge flow, Desorb time, Desorb temp., Bake time, Bake temp.등을 Table 1의 EPA method 502.1과

같이 조정한 후 THM 시험용액 A를 syringe를 사용하여 1 ml 취해 PTC의 sparger에 주입한 후 PTC를 작동하였다.

PTC의 전처리 및 GC분석이 끝나면 다시 A sample을 이와 같은 방법으로 4번 반복한후 A sample의 분석이 끝나면 B, C, D, E sample의 분석을 위와 같은 방법으로 분석하였다.

(3) Head Space(HS)

밀봉시킨 용기내에 액상농도와 기체상 농도의 평형분배(Liquid/Gas phase partition equilibrium)를 이용하여 기체상에 분포한 시료를 분석하는 방법으로서 조작이 매우 간편하고 분석 시간이 절약된다.

1) 시험기기 및 시약

- 증류수
- 메틸알콜
- THM 시험용액 : Liquid/Liquid Extraction과 동일함.
- vial : 15 ml 주사용(Alltech Head Space Analyzer vial, West Germany)
- 항온수조 : 25°C 로 항온되는 수조를 사용했음.
- micro syringe(액체용) : HAMILTON(USA) 10 μ l
- micro syringe(기체용) : HAMILTON(USA) 100 μ l
- 가스크로마토그래피 : Liquid/Liquid Extraction과 동일함.

2) 실험

THM 시험수 A, B, C, D, E를 10 ml씩 각 5개를 vial에 주입하고 메틸알콜 1 μ l를 micro syringe를 사용하여 주입한다. 곧바로 vial용 고무뚜껑과 알루미늄 cap을 crimper를 사용하여 밀봉한 후 진탕하여 25°C 항온수조에 vial의 상부까지 잠기게 하여 정지하였다.

1시간 후 vial의 상부 즉, 기상부분을 가스용 micro syringe를 이용하여 50 μ 를 채취한 후 즉시 가스 크로마토그래피에 주입하여 크로마토그램을 얻어냈다.

2. THM 생성의 영향인자

THM 생성량은 원수 중 유기물 즉, TOC와 수온, pH, 염소주입량, THM의 전구물질과의 접촉시간 등에 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 그러므로 이와 같은 THM 생성에 관련되는 영향인자를 고찰함으로써 THM 발생량을 예상할 수 있으며 그것을 관리하는 데도 좋은 자료가 될 수 있으리라 보며 이하에서 언급할 영향인자의 변화에 의한 THM의 측정은 Purge/Trap법에 의해 측정하였다.

(1) TOC

Humic acid를 첨가한 시험원액 20 μ 를 TOC분석기(Yanaco Model TOC-1LW)에 주입하여 TOC농도를 측정하였다. 이것을 증류수에 희석하여 각각 0~5.5 mg/l로 단계적으로 제조한 후 이것을 시험용액으로 한다. THM의 손실을 막기 위해 vial에 시험용액을 취하여 밀봉한 후 micro syringe를 사용하여 액체염소를 주입하고 20 $^{\circ}$ C 항온조에 넣어 70시간 반응시켜 THM을 분석하였다.

(2) 온도 및 반응시간

TOC를 3 mg/l로 제조한 시험수를 미리 준비한 vial에 넣어 밀봉하고 micro syringe를 이용해 염소를 주입하여 5, 15, 20, 40 $^{\circ}$ C 의 항온조에 넣어 반응시간별로 분석하였다.

(3) pH

TOC를 3 mg/l로 제조한 시험수의 pH를 5~10으로 각 단계별로 조절한 후 30 ml vial에 20 ml를 취하고 밀봉하여 micro syringe를 이용해 10 mg/l의 염소를 주입하여 20 $^{\circ}$ C 항온조에 70시간 반응시킨 후 분석하였다.

(4) Cl₂

TOC를 3 mg/l로 제조하여 pH를 7.2로 조절한 시험수를 vial에 넣어 밀봉하여 0.5~50 mg/l의 액체염소를 주입한 후 20 $^{\circ}$ C 항온조에서 70시간 반응시키고 잔류염소와 THM을 측정하였다.

3. 한강수의 Cl₂ 주입에 의한 THM 발생

암사수원지의 유입수를 1991. 10. 20일 오후 2시경 채취하여 Table 2과 같이 분석하였다. 이 한강수에 염소를 주입하여 70시간 후 THM을 분석하였고 다시 한강수에 Humic acid를 넣어 TOC를 3.0 mg/l로 조절한 후 염소를 주입하여 70시간 후 THM을 분석하였다.

Table 2. Analytical methods of Han River water

Item	Analyzers
SO ₄ ⁻² Cl ⁻ NO ₃ ⁻	IC-DIONEX SERIES 4000i (U.S.A.)
Ca, Mg, K, Na Mn, Pb, Cd, Cu, Al, Zn, Si	ICP-LABTAM 8440 (AUSTRALIA) AA-PERKIN ELMER(U.S.A.)
CO ₃ ⁻² , HCO ₃ , TDS	KS M-0100-88
TOC	YAMACO MODEL TOC-1LW
pH	HANNA 0.00~14.00 (USA)
Conductively	METROHM 660 (SWISS)
Temperature	Mercury thermometer

Table 3. L/L extraction (recovery ratio)

Conc. (ppm)	% Recovery ratio					AVE.
1.00	94.1	93.9	92.6	93.1	94.2	93.6
0.50	91.4	92.6	91.5	89.3	92.7	91.5
0.10	90.4	90.2	91.3	89.4	91.8	90.6
0.05	88.9	89.1	88.6	89.3	88.9	89.0
0.01	88.1	87.9	88.9	89.9	90.1	89.0
T-AVE.						90.7

Table 4. Purge and Trap (recovery ratio)

Conc. (ppm)	% Recovery ratio					AVE.
1.00	95.6	94.1	94.6	94.2	95.3	94.8
0.50	92.1	91.5	92.6	90.9	91.4	91.7
0.10	91.6	91.9	89.9	90.3	91.7	91.1
0.05	90.7	91.3	89.3	89.8	90.0	90.2
0.01	90.1	89.0	89.1	88.4	88.6	89.0
T-AVE.						91.4

III. 결과 및 고찰

1. THM 분석방법

세 방법의 회수율은 Table 3~5와 같았고 이 실험결과 예측한대로 THM의 농도가 높아질수록 회수율 역시 높아지는 것을 알수 있으며, Purge and Trap, L/L Extraction, Head Space순이다. 이와 같은 결과는 THM 분석에 의한 측정치를 보정해 줄수 있는 계수 즉, "THM 측정치×보정계수= 실제 THM"의 관계식으로서 시료중 THM의 양을 좀더 정확히 계산할 수 있을것 같다.

Table 5 Head space (recovery ratio)

Conc. (ppm)	% Recovery ratio					AVE.
1.00	92.8	91.6	91.3	90.8	92.1	91.8
0.50	90.0	90.0	89.6	91.4	90.9	90.4
0.10	89.9	89.7	90.8	90.9	89.3	90.1
0.05	89.4	88.9	90.0	89.8	90.7	89.8
0.01	88.2	86.3	88.4	89.2	87.6	87.9
T-AVE.						90.0

Table 6. Variation of THM concentration upon TOC

TOC (mg/l)	THM (µg/l)
1	0
0.1	7
0.3	13.5
0.5	24.5
0.7	43.0
0.9	63.0
1.1	69.0
1.3	75.5
1.5	92.0
1.7	108.0
1.9	110.0
2.1	114.0
2.3	124.0
2.5	127.0
2.7	136.0
2.9	141.0
3.1	143.0
3.5	152.0
4.0	176.0
4.5	186.0
5.0	191.0
5.5	199.0

Temp : 20°C, pH : 7.2.

Cl₂ : 10 mg/l, Reaction time : 70 hr.

각 방법의 보정계수를 구하면,

L/L Extraction은 100/90.7=1.1025

Purge and Trap은 100/91.4=1.0941

Head Space는 100/90.0=1.1111이 된다.

2. TOC

TOC를 0~5.5 mg/l로 단계적으로 만든 시료수를 20°C, pH 7.2, 염소 10 mg/l로 하여 70시간 반응시켜 THM을 분석한 결과 Table 6, Fig. 1과 같았다. Fig. 1과 같이 TOC 1mg당 THM 발생량(µg)이 거의 비례적 1차 함수관계를 나타내고 있으나 TOC가 2.5

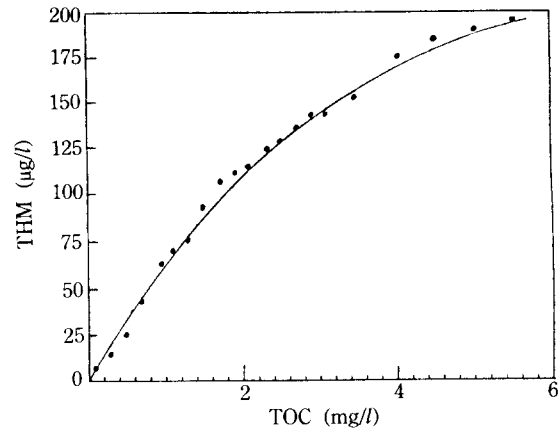


Fig. 1. Relationship between TOC and THM.

mg/l부터는 감소현상을 볼수 있다.

이 실험에서 THM/TOC(µg/mg)는 평균적으로 52.7 µg/mg이다. 일본의 경우 생하수 및 처리수의 경우에는 TOC의 THM 발생량이 각각 24~40 µg/mg, 23~32 µg/mg이라고 보고되어 있다. 이것과 비교해 볼때 THM/TOC가 약간의 차이가 있는 것은 본 실험에서의 TOC성분과 일본의 생하수 및 처리수의 TOC성분이 차이가 있고 모든 유기물이 염소와 반응하여 THM을 생성하지는 않는 것에 기인된다고 생각되며, THM 생성영향인자의 조건이 서로 틀리는 것이 또하나의 커다란 원인으로 보여진다.

그러나 THM/TOC의 각 차이가 커다란 차이가 아니며 기타 THM 연구논문에서 나타난 경향과 비슷하므로 THM과 TOC와의 관계를 THMFP(µg/l)=70.7×TOC(TOC≤2 mg/l), 81.4×TOC(TOC>2 mg/l) 이라는 결론을 얻어낼 수 있다.

3. 온도 및 반응시간

TOC가 3 mg/l, pH 7.2인 시료를 염소 10 mg/l 주입하고 5, 15, 20, 40°C로 변화시킨 각 시간별 THM의 생성량은 Table 7, Fig. 2와 같다. Fig. 2와 같이 온도가 10°C 상승할 때마다 1.5~1.7배 가량의 THM이 생성되는 것을 볼 수 있으며 반응시간이 길어질수록 생성량은 많으나 생성율은 작아지는 것을 볼 수 있다.

이런 현상은 정수장에서 염소 살균소독시 겨울철 보다 여름철에 THM이 많이 발생하며 정수장에서 가정으로 식수를 공급하는 송수관내에 오래 머물러 있을수록 THM이 많이 발생한다라고 예측할수가 있다.

Fig. 8에서 나타낸 온도 및 반응시간과 THM생성

Table 7. Variation of THM concentration upon temperature and reaction time

Temp (°C)	Reaction time (hrs)	THM (µg/l)
5	1	4.2
	3	7.0
	5	13.0
	10	22.5
	20	32.5
	40	42.5
	80	58.6
	120	69.4
15	1	7.8
	3	11.4
	5	18.2
	10	27.0
	20	43.9
	40	63.8
	80	85.6
	120	102.8
20	1	12.5
	3	19.2
	5	23.0
	10	40.3
	20	65.3
	40	103.1
	80	171.0
	120	189.0
40	1	16.3
	3	23.1
	5	34.1
	10	54.3
	20	93.0
	40	159.9
	80	202.1
	120	226.5

pH : 7.2, Cl₂ : 10 mg/l, TOC : 3 mg/l.

량과의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$THM(\mu g/l) = .8t^{0.55}(0.25 \% 0.05T)$$

t : 반응시간, T : 온도(°C)

4. pH

TOC가 3 mg/l인 시험수를 pH 5~10으로 각각 제조한 후 염소 10 mg/l를 주입하고 20½로 유지하여 70시간 후 THM 생성량을 측정한 결과 Table 8, Fig. 3과 같았다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH가 3 이하에서는 THM이 거의 생성되지 않고 7~8.5 부근에서 생성량 및 생성율이 매우 증가하는 것을

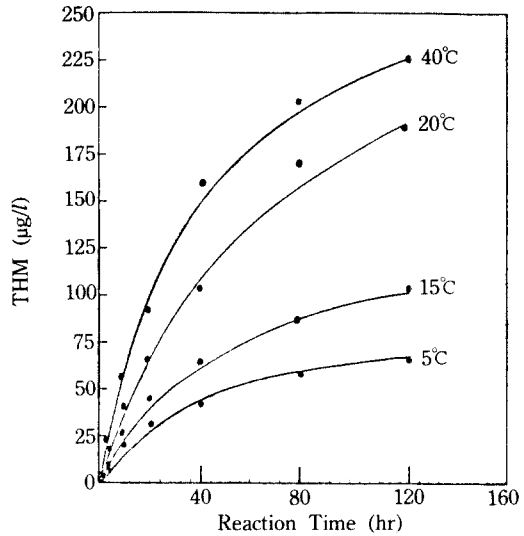
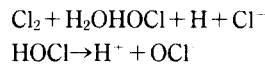


Fig. 2. Relationship between TIME and THM.

보였는데 이것은 THM의 생성반응이 base-catalyst reaction인 Haloform reaction이라고 생각되므로 타당한 결과로 믿어진다. 또한 염소가 물에서 해리하면 다음과 같이 HOCl 및 OCl⁻가 생성된다.



20°C 에서 HOCl의 해리상수 $K = 2.7 \times 10^{-8}$ 이므로 pH 변화에 따른 HOCl과 OCl⁻의 양은 반응식으로부터 pH가 5.5부근에서는 HOCl이 99%, OCl⁻이 1%이고 9.5 부근에서는 HOCl이 1%, OCl⁻이 99%

Table 8. Variation of THM concentration upon TOC

pH	THM (µg/l)
5.0	21.0
5.5	36.5
6.0	56.4
6.5	93.0
7.0	131.0
7.5	164.8
8.0	193.0
8.5	214.6
9.0	239.0
9.5	243.0
10.0	252.0

Temp. : 20°C, TOC : 3 mg/l.

Cl₂ : 10 mg/l, Reaction time : 70 hr.

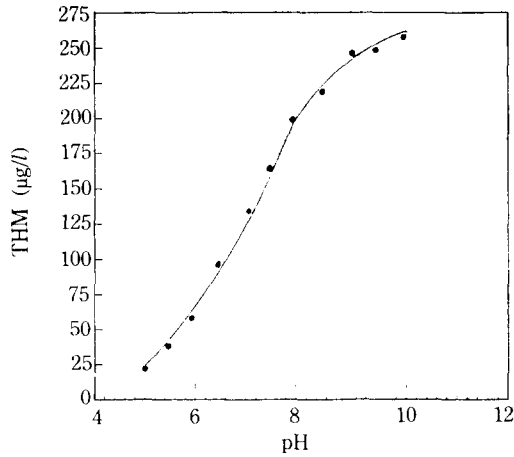


Fig. 3. Relationship between pH and THM.

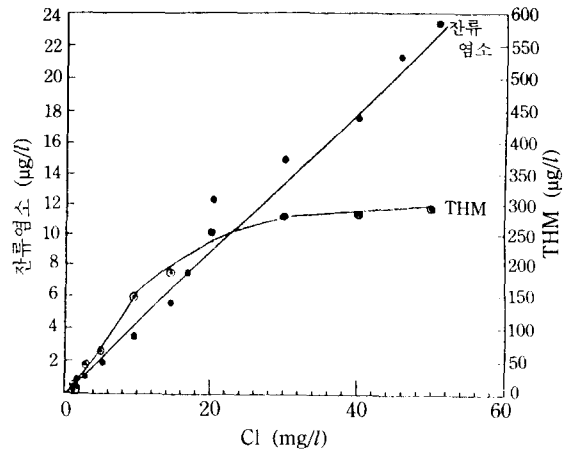


Fig. 4. Relationship between Cl₂ and THM.

Table 9. Variation of THM concentration upon Cl₂

Cl ₂ (mg/l)	Residual chloride (mg/l)	THM (µg/l)
0.5	0.02	7.5
1.0	0.05	8.8
1.5	0.1	12.3
2.0	0.4	16.2
3.0	1.2	45.9
5.0	1.9	59.8
10.0	3.6	145.2
15.0	5.2	184.4
20.0	12.1	231.0
30.0	14.6	272.0
40.0	17.2	282.6
50.0	22.5	290.2

Temp. : 20°C, pH : 7.2.

이다.

그러므로 물을 소독할 경우 HOCI이 OCl⁻보다 훨씬 강한 소독력을 가지고 있기 때문에 pH가 낮을수록 소독에 유리하나 수도수가 산성을 띠면 인체에 해로울 뿐 아니라 금속등을 부식시키고 또 pH가 높으면 THM 생성량이 증가하기 때문에 물을 염소 처리할 경우 pH 7부근에서 하는 것이 좋을 것 같다.

pH와 THM생성량과의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 \text{THM}(\mu\text{g/l}) &= 0.06\text{pH}^{3.9} \quad (\text{pH} < 6.6) \\
 &0.05\text{pH}^{3.9} + 30 \quad (6.5 \leq \text{pH} < 8) \\
 &78.5\text{pH}^{0.54} - 20 \quad (\text{pH} > 8)
 \end{aligned}$$

5. Cl₂

TOC가 3 mg/l인 시료수의 온도를 20°C, pH 7.2로

하고 염소를 0.5~50 mg/l로 주입한 결과 Table 9, Fig. 4와 같았다. Fig. 4를 보면 Trussell 등이 염소 주입량이 증가하면 잔류염소의 농도가 높아져 THM 생성량이 많아진다는 보고와 같은 경향을 나타낸다.

저농도 염소 주입시에는 Humic acid안에 염소와 반응하여 THM을 생성하지 않는 유기물 또는 무기물이 포함되어 THM 발생율이 적은것으로 사료되며, 이 반응이 끝난후 부터 즉, 염소 주입량이 약 2 mg/l 이상부터는 거의 비례적으로 THM이 생성된다. 그러나 20 mg/l 이상에서는 염소와 반응해 THM을 생성할수 있는 Humic acid가 없기 때문에 생성속도가 매우 느리게 진행되며 이때 과잉의 염소는 대부분 잔류하게 되므로 잔류염소의 증가를 볼수 있다.

주입한 염소와 잔류염소와의 관계는 저농도에서는 차이가 있으나 고농도일 경우는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 THM(µg/l) = 0.4 × Cl₂(mg/l)의 관계가 성립되며, 주입염소량과 생성된 THM과의 관계는

$$\begin{aligned}
 \text{THM}(\mu\text{g/l}) &= 94 \times \text{Cl}_2^{0.31}(\text{mg/l}) \quad (\text{Cl}_2 \geq 20) \\
 &08.2 \times \text{Cl}_2(\text{mg/l}) \quad (\text{Cl}_2 \leq 2) \\
 &13.5 \times \text{Cl}_2^{0.98}(\text{mg/l}) \quad (2 < \text{Cl}_2 < 20)
 \end{aligned}$$

6. 한강수의 염소처리에 의한 THM발생

2~5의 THM 영향인자와 THM 발생량과의 관계가 실제 정수처리장의 원수인 한강수에 염소를 투입했을시 차이점에 대해 검토하기 위하여 먼저 한강수의 이화학적 성분을 분석하여 Table 10과 같은 결과를 얻었다. 한강수의 TOC와 THM은 각각 1.52 mg/l, 3.2 µg/l이고 이 한강수를 pH 7.2, 염소주입량 10 mg/l로 하여 20°C에서 70시간 반응시켜

Table 10. Physicochemical characteristics of Han River water

Item	Unit	Result
SO ₄ ²⁻	mg/l	11.8
NO ₃ ⁻	mg/l	5.68
Cl ⁻	mg/l	6.26
HCO ₃ ⁻	mg/l	2.7
CO ₃ ²⁻	mg/l	0.04
HCO ₃ ⁻	mg/l	2.7
CO ₃ ²⁻	mg/l	0.04
Ca	mg/l	15.0
Mg	mg/l	2.88
K	mg/l	2.22
Na	mg/l	6.43
Al	mg/l	0.45
Cr	mg/l	ND
Cd	mg/l	ND
Pb	mg/l	ND
Si	mg/l	0.68
Zn	mg/l	ND
Cu	mg/l	0.002
Fe	mg/l	0.10
Hardness	mg/l as CaCO ₃	49.3
TOC	mg/l	1.52
TDS	mg/l	142.0
Conductivity	μs/cm	214
pH (20℃)	-	8.0
THM	μg/l	3.2

ND : not detected.

THM 발생량을 분석하니 41.5 μg/l이었다. 또 이 한강수에 Humic acid를 가해 TOC를 3 mg/l로 조절한후 상기와 같은 조건으로 하여 분석한 결과 115 mg/l의 THM이 생성되었다.

이 결과를 종합해 보면 다음과 같은 사항을 알수 있다.

첫째, 한강수에 염소주입을 하므로서 생성된 THM/TOC는(41.5~3.32)/1.52=25.2 μg/mg이다. 이것은 2의 실험결과 나온 52.7 μg/mg과는 약 1/2배의 결과로서 한강수의 TOC 성분이 염소와 반응해서 THM을 발생하지 못하는 유기탄소가 포함되어 있는 것으로 사료된다.

둘째, 한강수에 Humic acid를 가해 TOC를 3 mg/l로 제조하였기 때문에 Humic acid 첨가에 의한 TOC 증가량은 3~1.52=1.48 mg/l이다. 그러므로 1.48 mg/l에 대한 THM/TOC 발생량은(115~41.5)/1.48=49.7 μg/mg 이다. 이 결과와 2의 실험결과인 52.7 μg/mg을 비교해 볼 때 거의 같은 발생량을 나타낸다.

셋째, 주입된 TOC성분은 1.48 mg/l, 발생된 THM은 115~41.5=73.5 μg/l 이다. 이러한 조건은 Table 6에서 약 80 mg/l의 THM을 발생하므로 거의 유사한 결과를 보였다.

이러한 결과로 미루어 2~5의 THM발생 영향인자에 대한 실험및 결과는 신뢰성이 있고 염소처리수의 이화학적 성분에 의해 TOC 성분으로 인한 THM 발생량이 커다란 영향을 미치지 않는다는 것을 알수 있다.

IV. 결 론

THM 분석방법에 대한 회수율과 영향인자와의 상관성에 관하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 회수율은 Purge and Trap, L/L Extraction, Head Space 순으로 높았으며, 그에 대한 평균 보정계수는 각각 1.09, 1.10, 1.11이다. THM의 농도가 높을수록 결과의 차이는 현저히 나타났으나 평균적으로 볼때 세 방법간의 큰 차는 없었다.

2. TOC의 농도가 2.5 mg/l까지는 THM 발생율이 거의 비례적 관계이었으나 그 이상 농도에서는 감소하였다.

3. TOC 1 mg당 생성되는 THM(μg)은 평균적으로 52.7 μg/mg이고,

$$\begin{aligned} \text{THM}(\mu\text{g/l}) &= 70.7 \times \text{TOC}(\text{TOC} \leq 2 \text{ mg/l}) \\ &= 81.4 \times \text{TOC}(\text{TOC} > 2 \text{ mg/l}) \end{aligned}$$

라는 관계식을 얻었다.

4. 온도 10℃ 상승시 1.5~1.7배의 THM이 발생되었다.

5. 반응온도및 반응시간과 THM 생성량과의 관계는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{THMFP}(\mu\text{g/l}) &= 7.8t^{0.55}(0.25 + 0.05T) \\ t : \text{반응시간}(\text{hr}), T : \text{온도}(\text{℃}) \end{aligned}$$

6. pH 3 이하에서는 거의 THM이 생성되지 않았고, pH 8 부근까지는 급격히 증가하다가 그 이상에서 완만한 증가를 보였다.

7. 염소 주입량이 0~2 mg/l에서는 THM 발생율이 적으나 약 2~20 mg/l에서는 거의 1차함수 관계로 비례적으로 THM이 발생되고 20 mg/l 이상에서는 크게 THM의 발생율이 떨어진다.

8. 한강수의 염소처리시 TOC 1 mg/l당 발생되는 THM(μg)은 49.7 μg/mg으로서 증류수에 Humic acid를 가하여 얻은 52.7 μg/mg과 큰 차이가 없는

것으로 미루어 보아 THM의 발생에 그 물의 이화학적 성분이 크게 영향을 주지 않는 것으로 추정된다.

참고문헌

- 1) Slidell, La., New Orleans Water Supply Study (Draft Analytical Report) Lower Mississippi River Facility, EPA. (1974)
- 2) Bella, T. A., Lichtendeg, J. J. and Kroner, R. C., "The Occurrence of Organo Halides in Chlorinated Drinking Water", *J. AWWA.* **66**, p. 121, p. 703. (1974)
- 3) Tarchiff, R. G. *et al.*, Preliminary Assessment of Suspected Carcinogens in Drinking Water Interim Report to Congress, Appendix VII, Washington, D.C. (1975)
- 4) Murphy, S. D., A Report-Assessment of Health Risk from Organics in Drinking Water, by an Ad Hoc Study Group to the Hazardous materials Advisory Committee, USEPA, Washington, D.C. (1975)
- 5) Symons, J. M. *et al.*, "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics in Drinking Water", *J. AWWA.* **67**, p. 1, p. 639 (1975)
- 6) Contruvo, J. A. and Wu, C., "Controlling Organics; Why now?", *J. AWWA.* **70**, p. 11, p. 590 (1978).
- 7) "EPC Proposes for-reaching Regulations for Reducing Synthetic Organics in Drinking Water", *Civil Engineering.* **48**(3), 69 (1978).
- 8) Trussel, R. R. and Umphres, M. D., "The formation of trihalomethanes", *J. AWWA.* **70**, 604 (1978).
- 9) Rook, J. J., *Water Treatment and Examination*, p. 23 (1974).
- 10) Bellar, T. A., Lichtenberg, J. J., and Kroner, R. C., *J. AWWA.* **66** (1974).
- 11) Rook, J. J., "Haloforms in Drinking Water", *J. AWWA.* **68**, p. 3, p. 168 (1976).
- 12) Trussell, R. R. and Umphres, M. D., "The Formation of Trihalomethanes", *J. AWWA.* **70**, p. 11, p. 604 (1978).
- 13) Moore, G. S., Tuthill, R. W. and Polakoff, D. W., "A Statistical Model for Predicting Chloroform Levels in Chlorinated Surface Water Supplies", *J. AWWA.* **71**, p. 1, p. 37 (1979).
- 14) Craig Vogt and Stig Regli, "Controlling Trihalomethanes While attaining disinfection", *J. AWWA.* **73**, 33 (1981).
- 15) Stevens, A. A. and Symons, J. M., "Measurement of trihalomethane and precursor concentration changes", *J. AWWA.* **69**, 546 (1977).
- 16) Rook, J. J., "Formation of haloforms during chlorination of natural waters", *Water Treatment and Examination*, **23**, 234 (1974).
- 17) Tardiff, R. G., "Health Effect of Organics; Risk and Hazard Assessment of Injected Chloroform", *J. AWWA.* **69**, 658 (1977).
- 18) Veenstra, J. N. and Schnoor, J. L., "Seasonal Variations in Trihalomethane Levels in an Iowa River Water Supply", *J. AWWA.* **72**, 583(1980).
- 19) Weil, T. L. *et al.*, "Organische Haloform Halogenverbindungen in Schwimmbeckenwasser I. Mitteilung, Bestimmung leichtfluechtigen Halogenkohlenwassertoffe", *Z. Wasser Abwasser forschung*, **13**, p. 4, p. 141 (1980).
- 20) Ministry of National Health and Welfare Canada, Guidelines for Canadian Drinking Water Quality, p. 645 (1978).
- 21) WHO: Guideline for Drinking Water Quality, Draft Document A, May (1981).
- 22) Rook, J. J., "Formation and Occurrence of Chlorinated Organics in Drinking Water", Presented at the 95th Annual Conf. J. AWWA, Minneapolis, Minn (1975).
- 23) Stevens, A. A. *et al.*, "Chlorination of Organics in Drinking Water", *J. AWWA.* **68**, p. 11, p. 615 (1976).
- 24) Bunn, W. W., Haas, B. B., Deane, E. R. and Kleopfer, R. D., "Formation of Trihalomethanes by Chlorination of Surface Water", "Accepted for Publication, Environmental Letters" (1975).
- 25) Kleopfer, R., "Analysis of Drinking Water for Organic Pollutants in Water(L.Leith, editor)", Ann Arbor Science, Ann Arbor p. 399 (1976).
- 26) Black, A. and Christman, "Characteristics of Fulvic acid", *J. AWWA.* **58**, 723 (1966).
- 27) Trussell, R. R. and Umphres, M. D., "The Formation of Trihalomethanes", *J. AWWA.* **70**, p. 11, p. 604 (1978).
- 28) Badcock, D. and Singer, D., "Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic acids", Proc. 97th Ann. J. AWWA, Conf. Paper 16-6 (1973).
- 29) 보건사회고시령 제871호 "음용수의 수질기준등에 관한 규칙 개정령" (1991)
- 30) Stevens, A. A. *et al.*, "Chlorination of Organics in Drinking Water", *J. AWWA.* **68**, p. 11, p. 615 (1976).
- 31) Trussell, R. R. and Umphres, M. D., op. cit., p.

- 604.
- 32) Lange, A. L. and Kawczynski, E., "Controlling Organics; The Contra Costa County Water District Experience", *J. AWWA.* **70**, p. 11, p. 653 (1978).
- 33) Moore, G. S. *et al.*, "A Statistical Model for Predicting Chloroform Levels in Chlorinated Surface Water Supplies", *J. AWWA.* **71**, 37 (1979).
(Received September 5, 1992)