

## 상수원수의 유기물 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성특성

오순미<sup>1</sup>·김승현<sup>2</sup>·이민규<sup>3</sup>·허미란·감상규  
제주대학교 토목환경공학전공, <sup>1</sup>제주도 광역수자원관리본부, <sup>2</sup>경남대학교 토목공학과,  
<sup>3</sup>부경대학교 응용화학공학부  
(2006년 5월 3일 접수; 2006년 8월 13일 채택)

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

Sun-Mi Oh<sup>1</sup>, Seung-Hyun Kim<sup>2</sup>, Min-Gyu Lee<sup>3</sup>, Mei-Lan Xu and Sang-Kyu Kam

*Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea*

*<sup>1</sup>Jeju Provincial Water Resources Management Office, Bukjeju-gun 695-811, Korea*

*<sup>2</sup>Department of Civil Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea*

*<sup>3</sup>Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

*(Manuscript received 3 May, 2006; accepted 13 August, 2006)*

The formation characteristics of trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAAs) were investigated in chlorination of raw water of different organic matter characteristics. The samples used in this study were hydrophobic (N-HPO) and hydrophilic fraction (N-HPI) (which were concentrated and separated from Nakdong river water), and humic acid (HA) (which is known as a strong hydrophobic acid) as a reference organic matter, the specific UV absorbance (SUVA) of which was 2.19, 1.15 and 7.92, respectively. With increasing chlorine contact time, THMFP and HAAFP (the formation potential of THMs and HAAs) increased, but their increase was different depending on the organic matter characteristics (i.e., for N-HPI, THMFP was higher than HAAFP, but the inverse result was obtained for N-HPO and HA and the ratio between them was greater for HA), and the mainly formed chemical species were  $\text{CHCl}_3$  in case of THMs and dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) in case of HAAs for N-HPO and HA (and the ratios of  $\text{CHCl}_3$  to total THMs and DCAA and TCAA to total HAAs for HA were higher than those for N-HPO), but for N-HPI, the ratio of brominated THMs was a little higher than that of  $\text{CHCl}_3$  and the ratio of DCAA and TCAA to total HAAs was lower than that of N-HPO, although they are main chemical species in case of HAAs. Comparing THMFP and HAAFP with the increase in bromide concentration added with those in not adding it, the former increased greatly and its increase was higher for the organic matter with stronger hydrophobicity, but the latter was lower for N-HPO and N-HPI and was similar for HA. The main chemical species with increasing bromide concentration were  $\text{CHBr}_3$  in case of THMs regardless of organic matter characteristics, and dibromoacetic acid (DBAA) for N-HPO and N-HPI, DBAA and tribromoacetic acid (TBAA) for HA in case of HAAs. With increasing reaction temperature and pH, THMFP and HAAFP increased for the former, but for the latter, THMFP increased and HAAFP decreased, although the rate of increase or decrease was different with organic matter characteristics.

Key Words : Trihalomethane formation potential (THMFP), Haloacetic acid formation potential (HAAFP), Organic matter characteristics, Chlorination

Corresponding Author : Sang-Kyu Kam, Division of Civil and Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea  
Phone : +82-64-754-3444  
E-mail : sakyukam@cheju.ac.kr

### 1. 서론

물은 인간생명을 유지하는데 필수적인 요소이며 깨끗한 물은 건강한 삶을 위한 기본적인 요소이다. 최근

인구증가, 도시의 산업화, 생활양식의 변화로 각종 오염물질의 발생이 증가하고 있어 우리가 매일 마시는 먹는물의 중요성이 최우선 과제로 대두되고 있다.

최근 WHO에 의하면 먹는물에서 인체에 해로운 물질이 750여종이나 검출되고 있다고 보고되고 있으며<sup>1)</sup>, 이는 먹는물로 사용되고 있는 상수원이 다양한 유해물질로 오염되어 있기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같이 상수원의 오염으로 인한 먹는물의 안전성을 확보하기 위해서는 여러 공정의 정수처리가 필요하며 마지막 공정에서는 미생물을 사멸하기 위해 일반적으로 염소소독을 행하고 있다. 그러나 염소소독시 수중에 잔류하고 있는 유기물과 반응하여 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)이라는 또 다른 오염물질을 발생시키고, 이들 DBPs는 미량으로 발암성, 변이원성 및 독성을 유발하므로 이에 대한 관리문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다<sup>2~4)</sup>.

DBPs로 대표적인 것은 THMs(trihalomethanes)이며, 이는 1972년 네덜란드 로테르담시 수도물에서 처음 발견되었고<sup>2)</sup>, 1974년 네덜란드의 Rook과 미국의 Eellar 등에 의해 처음으로 천연에서 자연적으로 생성된 휴믹질(humic substances)과 무기 브롬화합물을 함유하는 물이 소독될 때 클로로포름과 그밖의 클로로브롬화메탄이 생성되는 것을 발견하였다. 그 후 1979년 EPA가 음용수에서의 THMs의 농도를 제한하기 시작하였고, WHO에서는 1984년 이의 농도규제기준을 설정한 이후 4년마다 새로운 규제기준을 제시하고 있으며, 1990년부터는 우리나라를 비롯한 많은 나라들이 기준을 마련하여 규제하고 있다. 그리고 최근 분석기술의 발달로 다른 DBPs, 예를 들면, HAAs(haloacetic acids), haloacetonitriles, halo ketones 등에 분석기술이 확립되어 이들 DBPs에 관한 규제도 설정되고 있다. 국내에서 DBPs에 대한 규제는 THMs, CHCl<sub>3</sub> 외에 변이원성유발물질인 HAAs와 chloral hydrate, dibromoacetonitrile, dichloroacetonitrile, trichloroacetonitrile 등 7개 항목에 대하여 먹는물 수질기준을 설정해 규제하고 있다.

이와 같이 염소처리시 생성되는 DBPs에 관한 연구는 수 중 휴믹질이 DBPs의 주요한 유기 전구물질인 것이 보고<sup>5,6)</sup>된 이후 많은 연구자가 DBPs의 생성능을 평가하거나 DBPs의 생성과 NOM(natural organic matter)의 화학적 성질과의 관계를 규명할 유용한 surrogate 파라미터를 찾을 목적으로 휴믹질 특성(UV 흡광도, 분자 크기, 카르복실성 및 페놀성 OH 농도, 활성화된 방향족 화합물의 농도)과의 상관성을 검토하였으며, 이들 연구로부터 DBPs와 수계의 다양한 휴믹질 중에서 UV 흡광도, 분자 크기 및 활성화된 방향족 화합물의 농도와는 높은 상관성이 있다고 보고하였다<sup>7,8)</sup>. 이와 같이 DBPs에 관한 연구는 오래전부터 많이 수행

되었지만 NOM을 구성하는 성분 중 소수성 성분(hydrophobic fraction)인 휴믹질에 의한 영향이 큰 것으로 파악되어, 연구도 소수성 성분에 초점을 맞추어 진행되었고, 그리고 DBPs는 대부분 THMs에 대해 수행되었다. 그러나 수 중 유기물 중 친수성 성분(hydrophilic fraction)에 의해서도 어느 정도 높은 DBPs를 생성한다고 보고되고 있으며, 분석기술의 발달로 THMs 외에 다른 DBPs에 관한 연구 결과 HAAs도 매우 높은 농도를 보인다고 보고되고 있으며, 상수원수에 따라 THMs와 HAAs의 생성능의 비율은 큰 차이를 보인다고 보고하고 있다<sup>9~12)</sup>. 이러한 DBPs의 생성 특성은 원수 중 유기물의 특성 뿐만 아니라 원수의 Br<sup>-</sup> 농도, pH, 수온 등 수질인자와 염소주입량, 염소접촉시간 등 다양한 인자의 복합적인 작용에 의해 영향을 받기 때문인 것으로 사료된다<sup>3,12~14)</sup>.

상수 원수의 유기물 특성(친수성, 소수성)에 대한 연구는 이들 특성의 분포변화나 분자량 분포에 관해서는 많은 연구가 수행되었다. 연구결과에 의하면 친수성 및 소수성이 차지하는 비율은 조사지역 및 조사시기에 차이를 보이고 있으며<sup>15~18)</sup>, 분자량은 300~30,000 dalton의 다양한 크기의 유기분자들로 구성되어 있다고 보고되고 있다<sup>19,20)</sup>. 그러나 이와 같은 유기물 특성으로부터 염소처리에 따라 생성되는 THMs와 HAAs 등을 함께 고려한 DBPs에 관한 연구는 최근 수행되어 이에 관한 결과는 매우 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 상수원수의 유기물 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs 등의 DBPs 생성 특성을 보다 체계적으로 검토할 목적으로 국내 상수원수로부터 분리한 소수성, 친수성 성분과 강한 소수성 산으로 잘 알려져 있는 humic acid(HA)를 대상으로 이들의 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성능에 영향을 미치는 염소 접촉시간, Br<sup>-</sup> 농도, pH, 온도 등의 영향을 검토하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구의 THMs 및 HAA의 생성 특성을 검토하기 위해 사용된 유기물은 경남 함안군 칠서정수장 수원지에서 채수한 낙동강 원수(N-RW)를 정밀여과(hollow fiber-polyacrylonitrile, pore size: 0.01  $\mu$ m) 및 역삼투압(Hydronautics Ltd., ESNA-2540, Spiral wound with polyamines, salt exclusion ratio 99.4%)에 의해 농축하였고, 이를 Leecheer<sup>21)</sup>의 방법에 따라 친수성 성분(hydrophilic fraction: N-HPI) 및 소수성 성분(Hydrophobic fraction: N-HPO)으로 분리하여 사용하였다. 즉, N-HPI 및 N-HPO의 분리과정은 다음과 같다. N-RW의 농축수를 HCl로 pH 2가 되도록 조절한 후 Amberlite XAD-8 resin(Rhom와 Haas, Philadelphia,

USA)이 충전된 유리칼럼에 대략 0.5-1 mL/min의 속도로 통과시킨 후, 초기 10 mL 가량의 여과수를 폐기하고 난 후에 여과수를 채취하여 N-HPI 시료로 하였다. N-HPO 시료는 XAD-8 resin에 흡착된 것을 0.1 N-NaOH 50 mL를 XAD-8 resin이 충전된 유리칼럼(pyrex glass column, 2 cm i.d. x 25 cm long)에 상향류로 흘려보내 탈착시킨 후 HCl을 사용하여 pH 2까지 낮추고, 양이온 교환 수지(Bio-Rad AG-MP-50, Richmond, Calif., USA)에 0.5 mL/min 속도로 여과시켜 여과수를 채취하였다. 분리된 N-HPI 및 N-HPO 시료는 사용하기 전에 HNO<sub>3</sub>/NaOH를 사용하여 pH 6-8로 조정하였다. N-HPO와 N-HPI 시료는 실험시에 DOC 농도, 시료의 양 및 편의성 등을 고려하여 50배 희석하여 사용하였다. 여기서 XAD-8 resin은 사용하기 전에 resin 자체의 DOC 농도가 높기 때문에 soxhlet 추출장치를 이용하여 hexane, methanol, acetonitrile(HPLC grade, Merck, Germany)로 각각 24시간 동안 추출한 후, 0.1 N-NaOH 용액에 침지시켜 24시간 세척한 후 상기 유리칼럼에 충전시켜 3차 증류수, 0.1 N-NaOH, 0.1 N-HCl을 사용하여 유출수의 DOC 농도가 0.2 mg/L 이하로 될 때 까지 세척을 하여 사용하였다.<sup>21)</sup>

그리고 대조 유기물로 사용된 강한 소수성 산인 HA는 Aldrich Chemical Co.(USA)의 HA 2.5 g 취하여 0.1 N-NaOH 500 mL에 녹인 후(5 g/L) 정성용 여지(Whatman) 및 0.45 µm GF/C filter로 여과한 후 이를 1.0 mg/L로 희석하였고, 0.1 N-HNO<sub>3</sub>/NaOH로 pH 6-8로 조정하였다(HA).

## 2.2. 실험방법

모든 시료는 4°C에서 냉장 보관하였으며, 시료의 용존성 유기물 측정을 위해 시료를 0.45 µm GF/C filter로 여과한 후 DOC와 254 nm에서 흡광도를 측정하였다. DOC는 TOC analyzer(Shimadzu TOC-V<sub>CPH</sub>)로 total carbon(TC) 농도와 inorganic carbon(IC) 농도를 측정하여 그 차이로부터 구하였으며, UV<sub>254</sub>는 UV/Visible spectrophotometer(Shimadzu UV-1601)로 측정하였다. 시료 중의 Br<sup>-</sup>은 Ion chromatograph(Dionex 500)로, NH<sub>3</sub>-N는 흡광광도법(Indophenol법, Shimadzu UV-1601), pH는 pH meter(Orion 250A)를 사용하여 측정하였다.

THMs 및 HAAs의 생성능 시험은 먹는물수질기준 관련 규정집<sup>22)</sup>에 준하여 측정하였으며, 이를 간단히 정리하면 다음과 같다. 시료의 pH를 6-8로 조정하고, 시료(pH: 6-8, Br<sup>-</sup>농도: 0-2.0 mg/L) DOC 농도의 4배에 해당되는 염소농도를 주입한 후<sup>17)</sup> 5-25°C의 범위에서 일정한 온도로 설정된 항온배양기에서 30분-6일 배양하였고, 배양 후 잔류염소에 의한 추가적인 THMs,

HAAs 생성을 억제하기 위해 소량의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NH<sub>4</sub>Cl을 첨가하였다. 배양된 시료에서 생성된 THMs 성분은 chloroform(CHCl<sub>3</sub>), bromodichloromethane(CHCl<sub>2</sub>Br), dibromochloromethane(CHClBr<sub>2</sub>), bromoform(CHBr<sub>3</sub>)에 대해 autosampler(Varian Archon Purge and Trap Autosampler)를 부착한 Purge & Trap장치(Tekmar Dohrmann 3100)를 이용하여 GC(Varian CP 3800)/MS(Varian saturn 2200)로 측정하였으며, 배양된 시료에서 생성된 HAAs 성분은 monochloroacetic acid(MCAA, Aldrich, 99.8%), monobromoacetic acid(MBAA, Supelco, 99.9%), dichloroacetic acid(DCAA, Wako, 99.7%), trichloroacetic acid(TCAA, Wako, 99.8%), bromochloroacetic acid(BCAA, Fluka, 97%), bromodichloroacetic acid(BDCAA, Supelco, 99.9%), dibromoacetic acid(DBAA, Fluka, 98%), chlorodibromoacetic acid(CDBAA, Supelco, 99.9%), tribromoacetic acid(TBAA, Fluka, 98%) 등의 9가지 HAAs에 대해 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 산성조건에서 MTBE(methyl tert-butyl ether)로 추출한 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/methanol 용액으로 methyl 유도체화하여 이를 auto-sampler(Varian CP 8200) 및 GC-ECD(Varian CP 3800)를 사용하여 측정하였다. THMs 및 HAAs의 검출한계는 S/N=3으로 설정하여 측정하였으며, 검량선은 분석시료의 종류에 따라 4가지 농도를 조제하여 실험하였으며, 모든 표준물질의 결정계수(r<sup>2</sup>)는 99%이상의 매우 양호한 직선성을 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유기물 시료의 특성

본 연구에 사용된 유기물 시료의 특성을 Table 1에 나타내었다. N-RW로부터 분리한 소수성 성분(N-HPO)과 친수성 성분(N-HPI)은 56 : 44의 비율을 보였는데, 이는 염 등<sup>17)</sup>이 보고한 한강 원수와 유사한 결과이나 이 등<sup>15)</sup> 및 황 등<sup>18)</sup>이 보고한 국내 상수원수 중에 친수성 성분이 50-70%정도로 소수성 성분보다

Table 1. Characteristics of organic matter samples used in this study

Item	N-HPO	N-HPI	HA (1 mg/L)
Fraction (%)	56	44	-
DOC <sup>1)</sup> (mg/L)	32.36	27.63	0.535
UV <sub>254</sub> <sup>1)</sup> (cm <sup>-1</sup> )	0.711	0.319	0.042
SUVA <sup>1,2)</sup> (L · m <sup>-1</sup> /mg)	2.19	1.15	7.92
Br <sup>-</sup> (mg/L)	0.87	0.81	ND
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	ND <sup>3)</sup>	ND	ND

<sup>1)</sup>obtained at pH 7; <sup>2)</sup>specific UV absorbance (UV<sub>254</sub>/DOC × 100); <sup>3)</sup>not detected.

높다는 결과와 상이함을 보였다. 이러한 결과는 상수 원수의 지역적 특성 및 채수 시기에 따라 차이가 있음을 보여 주고 있다. 즉, 지역적 특성 및 채수 시기에 따라 상수원수 중에 자연적으로 생성되거나 자연적 또는 인위적으로 유입되는 유기물의 종류와 이들 유기물의 미생물 또는 태양광 등의 분해작용에 의해 차이를 보임을 알 수 있다.

NOM의 물리화학적 특성을 나타내며  $UV_{254}/DOC \times 100(L \cdot m^{-1}/mgC)$ 로 정의되는 SUVA(specific UV absorbance)는 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 각각 2.19, 1.15 및 7.92의 값을 보였다. 이들 값을 Reckhow 등<sup>23)</sup> 및 Edzwald<sup>24)</sup>에 의한 미국의 Forge pond로부터 분리된 각 NOM의 SUVA값으로 검토하면, 본 연구에 사용된 HA의 SUVA값(7.92)는 강한 소수성 산인 HA는 6이상이라고 한 결과와 일치하고 있으며, N-HPO의 값(2.19)은 phenol, tannin 등 약한 소수성 산(3.5)과 중성 및 염기성의 소수성 성분(1 미만)이 혼합되어 있는 것으로 사료되며, 이 값은 염 등<sup>17)</sup>이 보고한 한강 원수 및 수원 원천 지하수에서의 각각 소수성 유기물 성분의 값인 2.1, 2.4과 유사하나, Huang과 Yeh<sup>25)</sup>이 보고한 대만 Feng-San 정수장 원수로부터 분리한 각 소수성 성분의 값 0.77-1.99 보다는 높은 값이다. 그리고 친수성 성분(N-HPI)은 1.15로 주로 SUVA값이 1인 친수성 산으로 구성되어 있다고 사료된다.

DBPs의 생성에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있는  $Br^-$  농도는 N-HPO 및 N-HPI에서 각각 0.87 mg/L 및 0.81 mg/L를 보였으며, 염소 소비와 관계되는 수질 인자인  $NH_3-N$ 은 모든 유기물 시료에서 검출되지 않았다.

### 3.2. 유기물 특성에 따른 THMs 및 HAAs의 생성 특성

#### 3.2.1. 염소접촉시간의 영향

수 중 유기물과 염소와의 반응결과 생성되는 DBPs의 생성능은 유기물 특성 및 염소와의 접촉시간에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다<sup>17,25)</sup>. 유기물 특성에 따라 염소와의 접촉시간에 따른 THMs 및 HAAs의 생성능을 검토하기 위해 50배 희석한 N-HPO([DOC]=0.647 mg/L), N-HPI([DOC]=0.557 mg/L) 및 1 mg/L의 HA([DOC]=0.535 mg/L)에 대해 각 시료 DOC의 4배 염소농도를 주입하여 20°C incubator에서 일정 시간(0.5시간~6일) 경과 후 THMs 및 HAAs를 측정하여 그 결과를 Fig. 1~Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 1은 각 유기물의 염소접촉시간에 따른 DOC 농도에 대한 THMs 생성능(trihalomethanes formation potential, THMFP)을 나타낸 것으로, 그림에서 보여지는 바와 같이 염소접촉시간이 증가할수록 THMFP이 증가함을 알 수 있다. 예를 들면, 6일(144시간) 염소

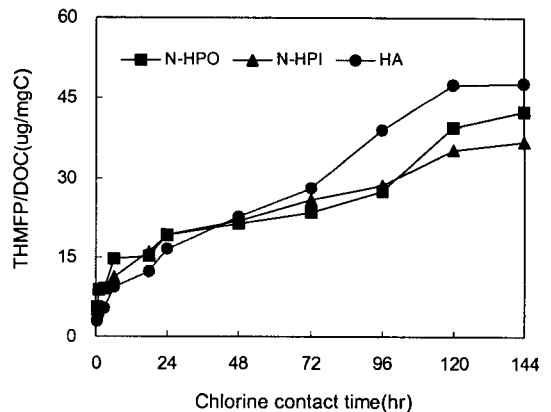


Fig. 1. Trihalomethanes formation potential (THMFP) per DOC with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The concentrations of DOC for N-HPO, N-HPI and HA were 0.647, 0.557 and 0.535 mg/L, respectively. The chlorine dosage, initial solution pH and reaction temperature were  $[Cl_2]/[DOC] = 4$ , pH 7 and 20°C, respectively.

접촉 후의 THMFP/DOC은 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 각각 42.6, 36.7, 47.8  $\mu g/mgC$ 이고 1일 때의 19.3, 19.2, 16.6  $\mu g/mgC$ 으로 6일 염소접촉시간의 THMFP/DOC은 1일 염소접촉에서 보다 각각 2.2배, 1.9배, 2.9배 비율로 증가하였다. 그리고 각 유기물의 염소접촉시간에 따른 THMFP/DOC를 살펴 보면 N-HPO 및 N-HPI에 대해서는 각 염소접촉시간에 관계없이 비슷한 농도를 보였으나, 순수한 강한 소수성 산인 HA는 48시간까지는 N-HPO, N-HPI과 비슷한 생성능을 보였으나 접촉시간이 증가할수록 이들 유기물보다는 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 수중에 강한 소수성 산인 HA가 함유되어 있는 시료의 경우 THMFP/DOC는 짧은 시간에서는 낮으나 염소접촉시간이 증가될수록 크게 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 상기 각 유기물에 대해 염소접촉시간(1-6일)에 따른 총 THMs에 대한  $CHCl_3$  및 brominated THMs의 생성 비율을 나타낸 그림으로, N-HPO의 경우  $CHCl_3$ 이 90% 이상, brominated THMs( $CHCl_2Br$ )이 10% 미만, HA의 경우 전부  $CHCl_3$ 이고, N-HPI는  $CHCl_3$ 이 43-47%, brominated THMs( $CHCl_2Br$  36-41%,  $CHClBr_2$  15-20%)이 53-57%를 보였다. 특히, N-HPO와 N-HPI는  $Br^-$ 이 거의 유사한 농도로 함유하고 있음에도 불구하고(N-HPO의 경우  $[Br^-] = 0.0174$  mg/L, N-HPI의 경우  $[Br^-] = 0.0162$  mg/L) 소수성 유기물 성분인 N-HPO는 염소처리시 생성되는 THMs는 대부분  $CHCl_3$ 으로 생성되며, 친수성 유기물 성분인 N-HPI는 brominated THMs이  $CHCl_3$ 보다 다소 높은

상수원수의 유기물 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성특성

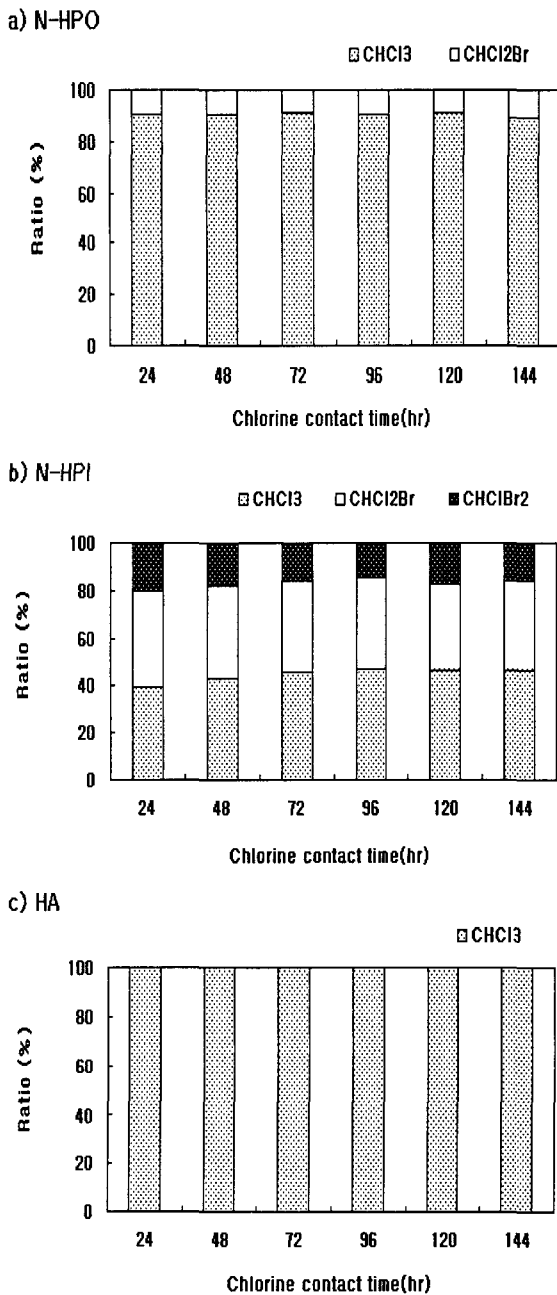


Fig. 2. The ratio of CHCl<sub>3</sub>FP and brominated THMFP to total THMFP with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1.

비율로 생성됨을 알 수 있었는데, 이는 염 등<sup>17)</sup>이 보고한 한강 원수 및 수원 원천 지하수 원수에 대해 3일, 7일 접촉하였을 때 THMs 중 CHCl<sub>3</sub>이 차지하는 비율은 소수성 성분은 94-97%, 친수성 성분은 15-47%의

비율을 보인다는 결과와 유사하였다. 유기물 특성에 따른 THMs의 생성 화학종의 차이는 현재 명확히 설명하기는 어려우나 이들 유기물의 구성성분에 따른 THMs의 생성 메커니즘의 차이에 의한 것으로 추정된다. 그리고 본 반응조건에서는 3.2.2의 Br<sup>-</sup>농도의 영향에서 나타나는 CHBr<sub>3</sub>는 생성되지 않았다. 이는 이와 같은 화학종이 생성되기 위해서는 어느 정도의 Br<sup>-</sup>농도가 존재해야 함을 의미하고 있다.

Fig. 3은 상기 유기물에 대해 염소접촉시간에 따른 HAAFP/DOC(DOC 농도에 대한 HAAs 생성능(haloacetic acids formation potential, HAAFP)을 나타낸 것으로 THMFP/DOC와 마찬가지로 염소접촉시간이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 4에서 보여지는 바와 같이 유기물 특성에 따른 THMFP/DOC 및 HAAFP/DOC는 차이를 나타냄을 알 수 있었다. N-HPI의 경우 THMFP이 HAAFP보다 크나 N-HPO와 HA는 반대의 결과를 보이며 강한 소수성 산인 HA는 훨씬 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 즉, 1-6일 염소접촉시간에서 HAAFP를 THMFP와 비교하여 보면 N-HPI의 경우 각각 0.8-1.0배, N-HPO의 경우 1.1-1.3배, HA의 경우 각각 2.6-3.5배 높았다. 본 연구결과로부터 친수성의 유기물 성분은 염소처리시 HAAFP보다 THMFP에 기여하고, 소수성의 유기물 성분은 반대의 결과를 보이며 강한 소수성 산일수록 HAAFP에 보다 크게 기여함을 알 수 있었다. 그리고 그림에서 보여지는 바와 같이 상수원수로부터 분리된 N-HPO와 N-HPI의 경우 염소접촉시간에 따른 THMFP과 HAAFP의 비율은 큰 변동을 보이지 않았다. 이 결과를 한강 원수 및 수원의 원천 지하수 원수에 대해 3일, 7일 염소접촉시 소수성 성분은 HAAFP이 THMFP에 비해 각각 1.8-2.4배, 1.3-1.4배, 친수성 성

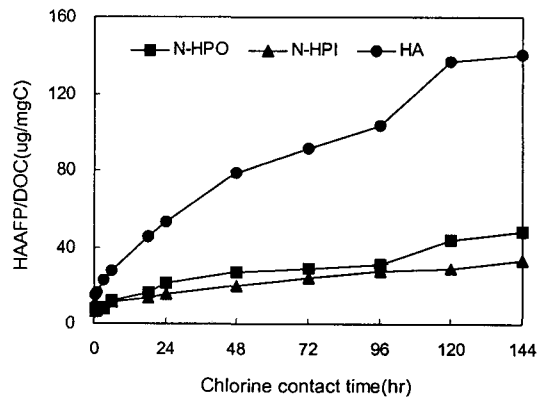


Fig. 3. Haloacetic acids formation potential (HAAFP) per DOC with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1.

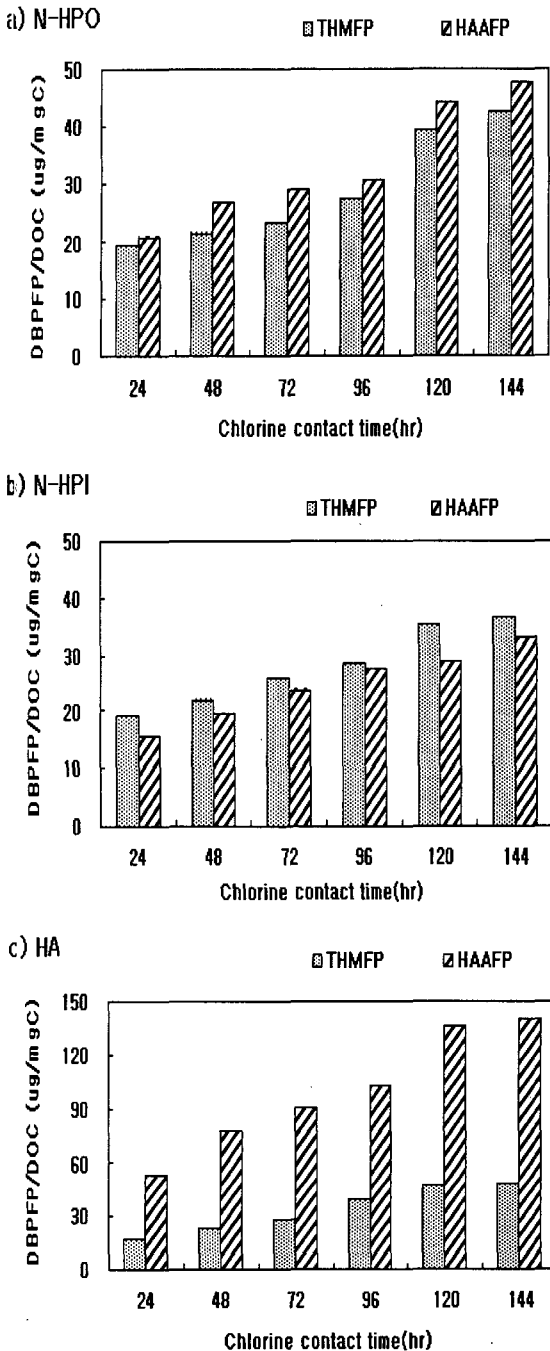


Fig. 4. Comparison of THMFPP and HAAFP per DOC with chlorine contact time for N-HPO, N-HPI and HA. The reaction conditions were the same as those in Fig. 1.

본은 각각 0.9-1.1배, 1.3-2.9배 생성되었다고 보고한 염 등<sup>17)</sup>의 결과와 비교하면, 소수성 및 친수성 유기물 성분의 3일 염소접촉시에서의 THMFPP과 HAAFP는

본 연구결과와 유사한 경향을 보이거나 친수성 성분의 7일 염소접촉시에서의 결과는 본 연구결과와 달랐으며, 염소접촉시간을 3일에서 7일로 증가시켰을 때 소수성 성분은 THMFPP이 보다 크게 증가하여 HAAFP과 THMFPP의 차이는 줄어들었고, 친수성 성분은 HAAFP가 보다 크게 증가하여 본 연구와 상이한 결과를 보였다. 상기 3.1의 시료의 유기물 특성에서 언급한 바와 같이 본 연구의 시료와 염 등<sup>17)</sup>이 보고한 시료는 SUVA와 소수성 성분과 친수성 성분의 비 등에서 유사한 값을 보이고 있으나 본 결과에서 차이를 보였는데, 이에 대해 현재 명확한 설명은 어려우나 이들 시료 중에 함유되어 있는 염소접촉인자인  $Br^-$ ,  $NH_3-N$  등의 수질인자의 차이에 의한 것으로 추정된다. 그리고 본 연구결과는 낙동강 매리 원수에 대해 2002년 6월부터 2003년 10월 동안 4회의 결과에서 24시간 염소접촉시 HAAFP은 THMFPP에 비해 친수성 성분의 경우 0.9-1.9배, 소수성 성분은 0.4-0.5배 보였다고 보고한 손 등<sup>12)</sup>의 결과와 차이를 보였으며, 특히 소수성 성분에 대해서는 본 연구결과와 반대의 경향을 보였다. 이는 원수의 수질 및 염소접촉시간 차이에 기인되는 것으로 사료된다. 특히 pH는 6.4-8.6, 탁도는 3.5-745 NTU로 큰 차이를 보였다고 보고하고 있고, 또한 그들의 연구에서는 제시되지 않았지만 수중의  $Br^-$  농도 차이도 THMFPP 및 HAAFP 분율에 크게 기여하는 것으로 판단된다.

Table 2는 상기 유기물에 대해 염소접촉시간에 따라 생성되는 각 HAAFP의 총 HAAFP에 대한 비율을 나타낸 것으로 N-HPO의 경우 DCAA와 TCAA합의 생성능이 총 HAAFP의 95-99%, BCAA의 생성능이 1-5%, N-HPI의 경우 DCAA와 TCAA 합 생성능이 62-74%, BCAA의 생성능이 20-26%, DBAA 생성능이 5-8%, BDCAA 생성능은 0-8%, HA의 경우 DCAA와 TCAA 합 생성능은 100%로 소수성 성분의 유기물로부터 생성되는 HAAs는 대부분이 DCAA와 TCAA이며, 친수성 성분의 유기물로부터 생성되는 HAAs는 DCAA와 TCAA 외에 BCAA, DBAA, BDCAA 등의 brominated HAAs도 다소(26-38%) 생성됨을 알 수 있었으며, MCAA, MBAA, CDBAA 및 TBAA 등은 모든 유기물 시료에서 생성되지 않았다. 특히, N-HPO와 N-HPI는 유사한 농도의  $Br^-$ 를 함유함에도 불구하고 HAAs의 화학종에 차이를 보이는데, 이는 상기 염소접촉시간에 따른 THMs의 생성에서 언급한 바와 같이 명확히 설명하기는 어려우나 이들 유기물의 구성성분에 따른 HAAs의 생성 메커니즘의 차이에 의한 것으로 추정된다.

### 3.2.2. $Br^-$ 농도의 영향

$Br^-$  이온을 함유하는 상수원수의 염소처리시  $Br^-$ 에

Table 2. The ratio of each HAAFP to total HAAFP with chlorine contact time for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA)

Organic matter	Chlorine contact time(hr)	DCAAFP /HAAFP(%)	TCAAFP /HAAFP(%)	BCAAFP /HAAFP(%)	BDCAAFP /HAAFP(%)	DBAAFP /HAAFP(%)	(DCAA+TCAA)FP /HAAFP(%)
N-HPO	0.5	52	43	5	0	0	95
	1	51	45	4	0	0	96
	3	48	47	5	0	0	95
	6	51	48	1	0	0	99
	18	46	53	1	0	0	99
	24	43	54	3	0	0	97
	48	42	54	4	0	0	96
	72	45	51	4	0	0	96
	96	43	53	4	0	0	96
	144	45	51	4	0	0	96
N-HPI	0.5	44	30	20	0	6	74
	1	46	28	20	0	6	74
	3	43	28	22	0	7	71
	6	44	26	23	0	7	70
	18	44	24	24	0	8	68
	24	42	26	24	0	8	68
	48	43	25	26	0	6	68
	72	42	20	24	8	6	62
	96	44	21	23	7	5	65
	144	43	19	24	8	6	62
HA	0.5	51	49	0	0	0	100
	1	49	51	0	0	0	100
	3	46	54	0	0	0	100
	6	44	56	0	0	0	100
	18	42	58	0	0	0	100
	24	40	60	0	0	0	100
	48	36	64	0	0	0	100
	72	34	66	0	0	0	100
	96	36	64	0	0	0	100
	144	32	68	0	0	0	100

염소의 작용으로 인해 brominated DBPs가 생성되며, 이의 생성능은 Br<sup>-</sup> 농도, 유기전구물질의 특성에 좌우된다고 보고되고 있다<sup>13,25)</sup>. 그러나 이에 대한 연구는 유기물로 대부분 HA에 대해, 그리고 DBPs는 THMs에 대해 연구가 수행되었다<sup>26,27)</sup>. 본 연구에서는 다른 유기물 특성을 지닌 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 Br<sup>-</sup> 농도에 따른 DBPs의 생성능을 검토하기 위해 상기 유기물에 대해 Br<sup>-</sup> 농도를 0, 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 각각 조절하여 염소농도를 시료 DOC 농도의 4배를 첨가한 후 24시간 반응시켰을 때 THMFP/DOC 및 HAAFP/DOC와 생성되는 각 화학종을 검토하였다.

Fig. 5는 첨가된 Br<sup>-</sup> 농도에 따른 각 유기물의

THMFP/DOC를 나타낸 것으로, 그림에서 보여지는 바와 같이 첨가되는 Br<sup>-</sup> 농도가 증가함에 따라 첨가되지 않았을 때 보다 THMFP는 N-HPO의 경우 3.1-4.1배, N-HPI의 경우 2.3-2.5배, HA의 경우 6.0~7.6배로 첨가되는 Br<sup>-</sup> 농도가 증가함에 따라 THMFP/DOC는 크게 증가하였으며, 또한 유기물 특성에 따라 차이를 보임을 알 수 있었다. 즉, 유기물의 소수성이 강할수록 THMFP/DOC는 더욱 크게 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 송<sup>13)</sup>이 HA에 Br<sup>-</sup> 농도를 0.1~3.2 mg/L를 첨가하고 염소접촉시간을 24시간으로 하였을 때 THMs의 생성능은 첨가하지 않았을 때 보다 1.4~6.9배 증가하였다는 결과와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

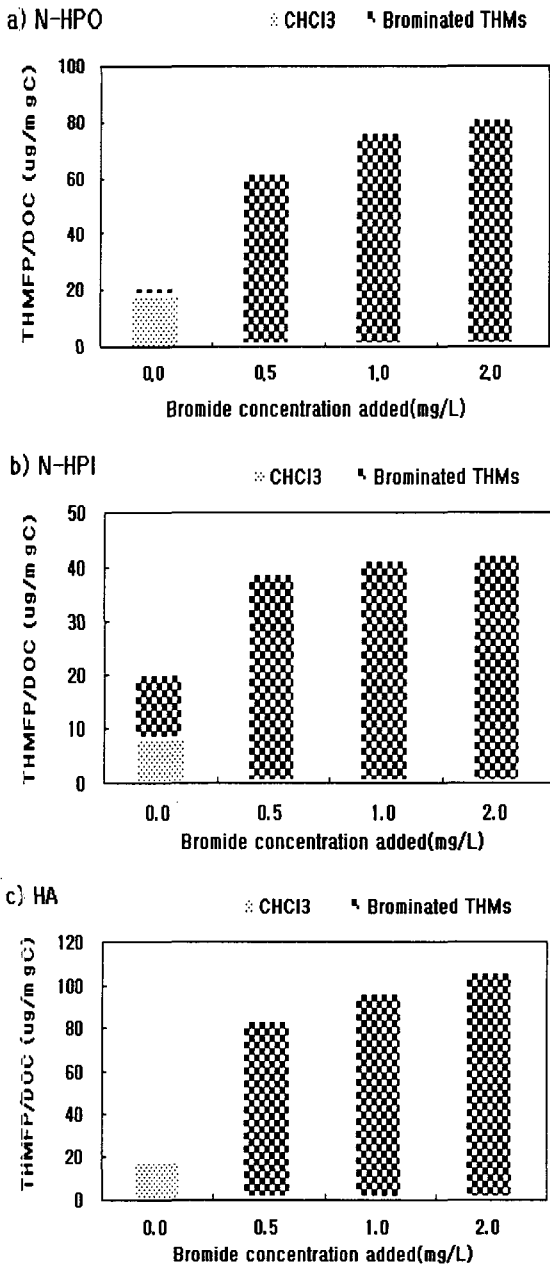


Fig. 5. Effect of bromide concentration added on THMF/DOC for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

Fig. 6은 첨가되는 Br<sup>-</sup> 농도 증가에 따른 HAAFP/DOC를 나타낸 것으로 첨가되지 않았을 때 보다 N-HPO는 0.64-0.52배, N-HPI는 0.75-0.68배, HA는 1.01-1.13배로 유기물 특성에 따라 차이를 보이며, 강한 소수성 산인 HA만이 거의 변화가 없었으나

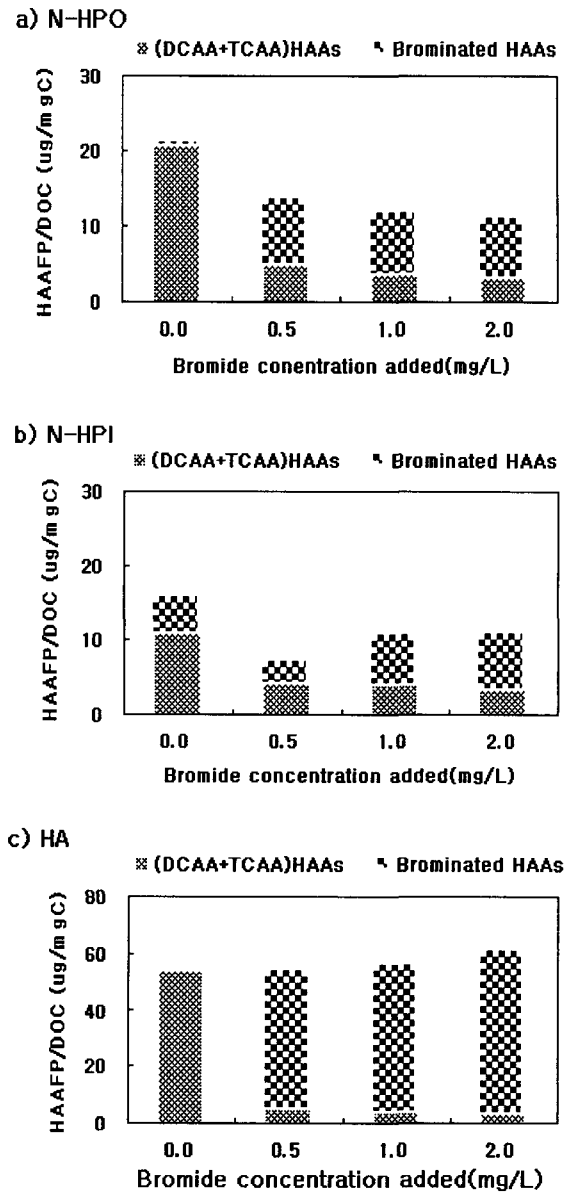


Fig. 6. Effect of bromide concentration added on HAAFP/DOC for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

N-HPO와 N-HPI는 오히려 크게 감소함을 알 수 있었다. 이는 N-HPO의 경우 Br<sup>-</sup>이 첨가되지 않았을 때 대부분을 차지하고 있는 DCAA와 TCAA가 Br<sup>-</sup> 농도의 증가에 따라 크게 감소하였으나 이에 대응하는 농도의 brominated HAAs가 생성되지 않았기 때문이고, N-HPI의 경우 Br<sup>-</sup>이 첨가되지 않았을 때 역시 대부분을 차지하고 있는 DCAA, TCAA 및 BCAA가 Br<sup>-</sup> 농

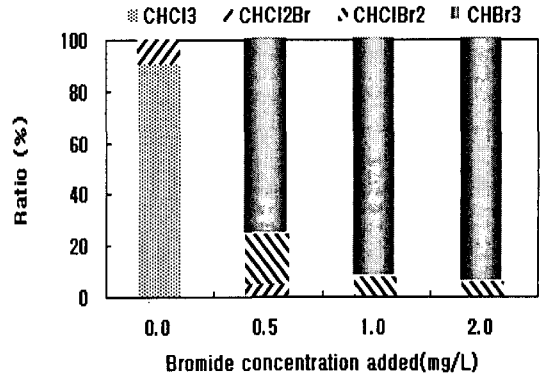


도의 증가에 따라 크게 감소하였으나 이에 대응하는 농도의 brominated HAAs가 역시 생성되지 않았기 때문이다. 그러나 HA의 경우 Br<sup>-</sup>이 첨가되지 않았을 때 대부분을 차지하고 있는 DCAA와 TCAA가 Br<sup>-</sup> 농도의 증가에 따라 크게 감소하였으나 이에 대응하는 농도의 brominated HAAs가 생성되었기 때문에 HAAFP은 Br<sup>-</sup> 농도 변화에 따라 거의 변화를 보이지 않았다. 본 연구결과로부터 유기물 특성에 따라 특히, 같은 소수성 유기물에서도 이를 구성하는 성분에 따라 Br<sup>-</sup>과의 반응결과 HAAFP에 큰 차이를 보임을 알 수 있었는데, 이는 각 유기물을 구성하는 성분에 따라 Br<sup>-</sup>과의 반응결과 brominated HAAs가 생성되나 이의 생성속도 및 생성 화학종에 차이에 기인하는 것으로 판단된다(Fig. 8 참조).

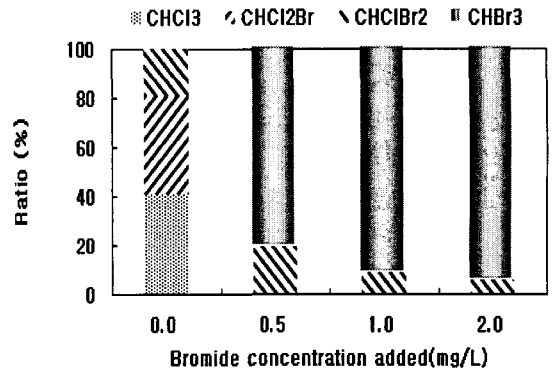
Fig. 7과 Fig. 8은 첨가되는 Br<sup>-</sup> 농도의 증가에 따라 생성되는 각 THM 및 HAA의 총 THMs 및 HAAs에 대한 생성능의 비율을 나타낸 것이다. 각 THM의 총 THMs에 대한 생성능의 비율은(Fig. 7), N-HPO의 경우 Br<sup>-</sup>이 첨가되지 않았을 때 CHCl<sub>3</sub> 91%, CHCl<sub>2</sub>Br 9%로 CHCl<sub>3</sub>이 대부분이었으나 첨가되는 Br<sup>-</sup> 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 증가됨에 따라 CHCl<sub>3</sub>은 생성되지 않고, CHCl<sub>2</sub>Br은 5-0%, CHClBr<sub>2</sub>는 19-6%, CHBr<sub>3</sub>는 76-94%로 Br<sup>-</sup> 농도가 증가됨에 따라 전부 brominated THMs이 생성되며, CHCl<sub>3</sub>은 최대 농도의 CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>를 거쳐 CHBr<sub>3</sub>이 주로 생성됨을 알 수 있다. N-HPI의 경우도 N-HPO와 유사하게 Br<sup>-</sup>이 첨가되지 않았을 때 CHCl<sub>3</sub> 41%, CHCl<sub>2</sub>Br 40%, CHClBr<sub>2</sub> 19% 였으나 Br<sup>-</sup> 농도의 증가에 따라 CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br은 생성되지 않고 CHClBr<sub>2</sub>는 감소하면서 CHBr<sub>3</sub>이 81-95%로 CHBr<sub>3</sub>이 주로 생성됨을 알 수 있다. HA의 경우도 최초 CHCl<sub>3</sub>이 100%였으나 다른 유기물에서와 마찬가지로 Br<sup>-</sup> 농도의 증가에 따라 CHBr<sub>3</sub>이 82-98%로 주로 생성됨을 알 수 있었다.

각 HAA의 총 HAAs에 대한 생성능의 비율은(Fig. 8), N-HPO의 경우 최초 DCAA와 TCAA의 합이 98%, BCAA가 2%였으나 첨가되는 Br<sup>-</sup> 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 증가됨에 따라 DCAA와 TCAA의 합은 총 HAAs의 35-28%, BCAA는 20-6%, DBAA는 46-66%로 Br<sup>-</sup> 농도가 증가함에 따라 최대 농도의 BCAA를 거쳐 DBAA으로 전환되었고, N-HPI의 경우 최초 DCAA와 TCAA의 합이 68%, BCAA가 24%, DBAA가 8%였으나 Br<sup>-</sup> 농도가 증가함에 따라 DCAA와 TCAA의 합은 34-30%, BCAA는 22-11%, DBAA는 44-59%로 Br<sup>-</sup> 농도가 증가함에 따라 DCAA, TCAA 및 BCAA는 크게 감소하였고, DBAA는 크게 증가함을 알 수 있었다. 그러나 상기 N-HPO 및 N-HPI는 본 Br<sup>-</sup> 농도 및 반응시간에서 TBAA는 생성

a) N-HPO



b) N-HPI



c) HA

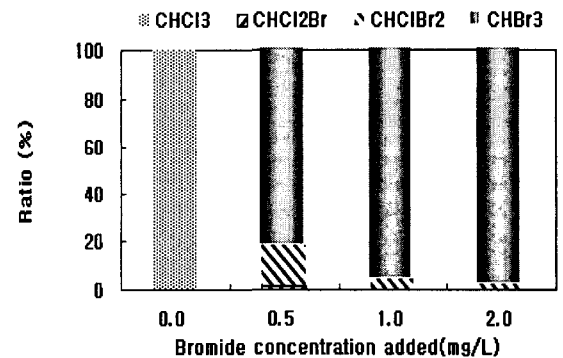


Fig. 7. Effect of bromide concentration added on the ratio of each THMFP to total THMFP for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

되지 않았다. HA의 경우는 최초에는 DCAA와 TCAA만 생성되었으나 Br<sup>-</sup> 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/L로 증가됨에 따라 이것은 8-4%로 크게 감소하였고, BCAA는 9-2%, DBAA는 34-38%, CDBAA는 14-3%, TBAA는 35-52%로 DBAA 및 TBAA가 주로 생성됨

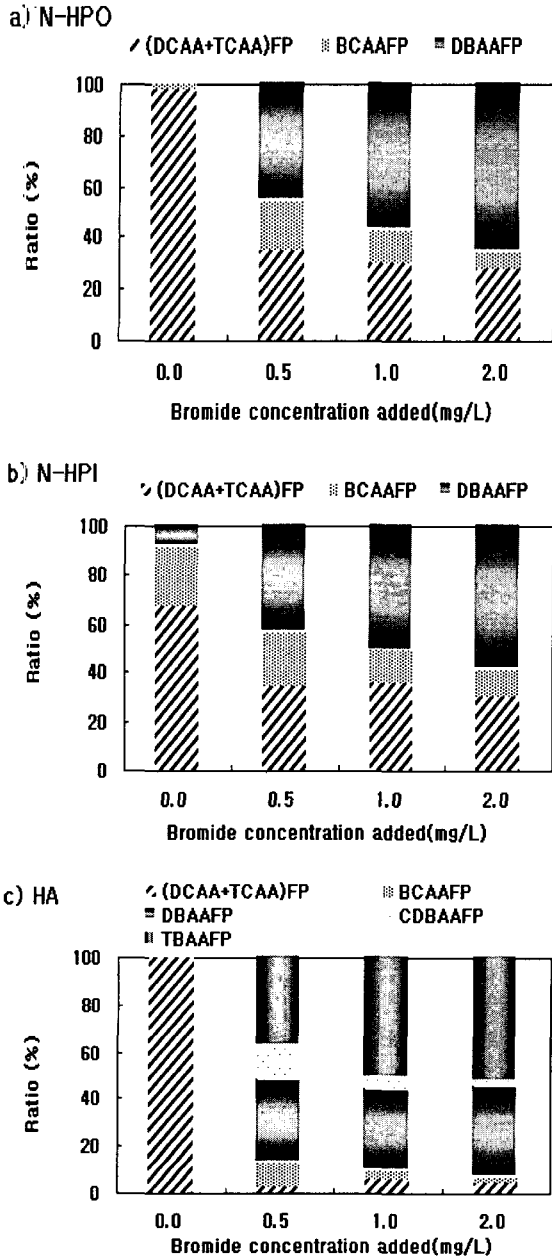


Fig. 8. Effect of bromide concentration added on the ratio of each HAAFP to total HAAFP for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr.

을 알 수 있었다. 위의 결과로부터 본 반응조건에서  $Br^-$  농도가 증가함에 따라 N-HPO와 N-HPI는 다소 차이는 있지만 DBAA가, HA의 경우는 DBAA와 TBAA가 주로 생성됨을 알 수 있었다.

상기  $Br^-$  농도의 증가에 따른 THMs 및 HAAs의

생성능과 화학종의 결과로부터  $Br^-$  농도의 증가에 따라 THMs의 경우 bromination 반응이 쉽게 진행되어 생성량이 크게 증가하고 주로 생성되는 화학종도  $CHBr_3$ 이나 HAAs의 경우는 이의 생성량이 감소하고 생성되는 화학종도 HA를 제외하고 DBAA가 주로 생성되었는데, 이는 유기물의 구성 성분과 이에 따른 구조적인 차이로 bromination 반응이 다소 느리게 진행되기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.2.3. 반응온도 및 pH의 영향

일반적으로 반응용액의 온도가 높아질수록 THMFp은 증가되며, 반응용액의 pH에 따라 THMFp은 차이가 나는 것으로 알려져 있다<sup>13,28)</sup>. 본 연구에 사용된 유기물에 대해 THMFp 및 HAAFP에 미치는 반응온도의 영향을 검토하기 위해 각 시료에 대해 반응온도를 5, 15 및 25°C로 변화시켜 그 영향을 검토하여 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 반응온도가 높아짐에 따라 THMFp 및 HAAFP은 증가하였으며, 증가율은 5°C에서 25°C로 20°C 높아짐에 따라 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 THMFp은 각각 1.95배, 2.23배, 2.0배, HAAFP은 각각 1.65배, 2.17배, 2.34배로 유기물의 특성에 따라 THMFp 및 HAAFP 증가율은 다소 차이를 보이지만 THMFp에 대해서는 Peters 등<sup>28)</sup>이 보고한 반응온도가 20°C차이 날 때 은 약 2배 정도의 차이를 보인다는 결과와 일치하였고, 본 조건에서 유기물 특성에 따른 HAAFP의 차이는 수질인자의 영향인 것으로 판단된다.

본 연구에 사용된 유기물에 대해 THMFp 및 HAAFP에 미치는 반응용액의 pH의 영향을 검토하기 위해 각 시료에 대해 pH를 6, 7 및 8로 변화시켜 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 반응용액의 pH가 알칼리 영역으로 갈수록 유기물의 종류에 관계없이 THMFp은 증가하였으나 HAAFP은 감소함을 알 수 있었다. 즉 pH가 6에서 8로 산성에서 알칼리 영역으로 갈수록 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 THMFp은 각각 2.93배, 2.02배, 1.31배 증가하였으나 HAAFP은 각각 0.47배, 0.84배, 0.89배 감소하였다. 이에 대해 Miller와 Uden<sup>3)</sup>과 Peters 등<sup>28)</sup>은 THMs의 생성은 염기촉매화 과정이므로 반응용액의 pH가 알칼리성으로 갈수록 증가하며, HAAs는 THMs와 달리 산성 조건에서 더 많이 생성된다고 보고하였다. 이러한 결과는 송<sup>13)</sup>이 보고한 HA 용액의 pH가 알칼리성일수록 THMs가 증가한다는 결과와 일치하고 있다. 또한 이 등<sup>28)</sup>은 한강원수와 낙동강 원수에서 전자는 후자보다 THMFp은 높게 검출되었고, HAAFP은 낮게 검출되었는데, 이 결과의 하나의 인자로 원수의 pH를 언급하였다. 즉, 전자의 pH는 후자보다 pH가 높으므로 THMFp이 많이 생성되며, HAAFP은 적게 생성되는

상수원수의 유기물 특성에 따른 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성특성

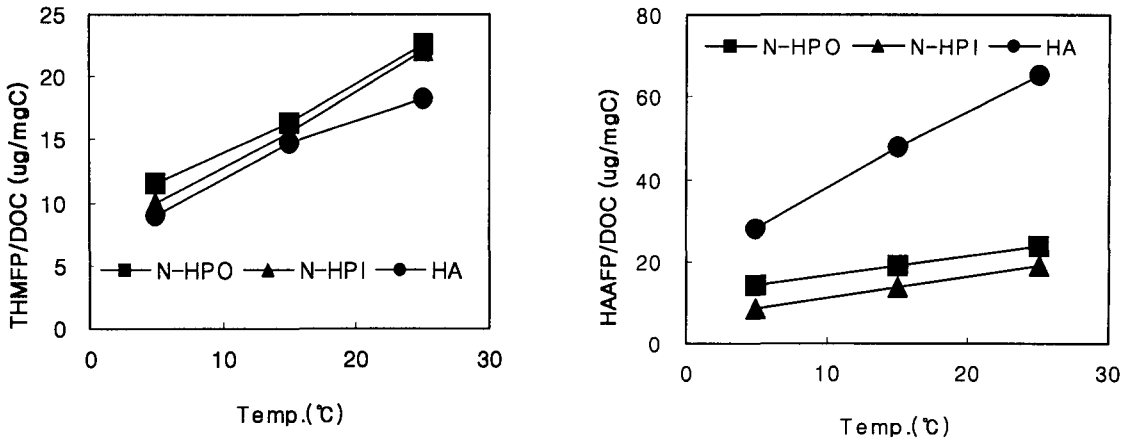


Fig. 9. Effect of reaction temperature on THMFP/DOC and HAAFP/DOC for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and reaction temperature.

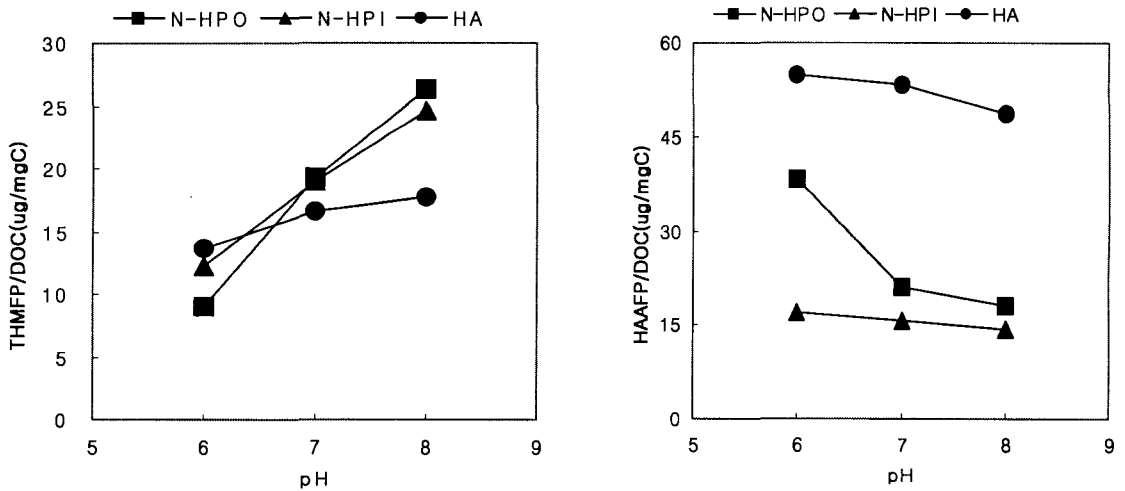


Fig. 10. Effect of solution pH on THMFP/DOC and HAAFP/DOC for different organic matter (N-HPO, N-HPI and HA). The reaction conditions were the same as those in Fig. 1, except for chlorine contact time of 24 hr and solution pH.

하나의 인자로 설명될 수 있다고 보고하였다. 그러나 같은 소수성 물질인 N-HPO와 HA에 대해 pH의 영향을 비교하면, N-HPO는 본 연구에 사용된 유기물 중에서 THMFP가 가장 크게 증가한 반면 HAAFP는 가장 크게 감소하였고 HA는 이들 DBPs의 생성에 대해 반대의 결과를 보였다. 즉, 같은 소수성 유기물이더라도 THMFP 및 HAAFP는 차이를 보임을 알 수 있는데, 이는 유기물을 구성하는 성분에 따른 이들 물질의 생성 메커니즘의 차이로 판단된다.

#### 4. 결론

국내 상수원수의 유기물 특성에 따른 THMs 및 HAAs 등의 DBPs 생성 특성을 검토하기 위해 낙동강 상수원수(N-RW)로부터 농축·분리한 소수성 성분(N-HPO), 친수성 성분(N-HPI), 대표적 강한 소수성 성분인 휴믹산(HA)을 대상으로 하여 이들의 염소처리시 THMs 및 HAAs의 생성능(THMFP, HAAFP)에 영향을 미치는 염소 접촉시간, Br<sup>-</sup> 농도, pH, 온도 등의 영향을 검토하였다.

N-RW로부터 농축·분리한 N-HPO와 N-HPI는 56 : 44의 비율을 보였으며, NOM의 물리화학적 특성을 나타내며  $UV_{254}/DOC \times 100(L \cdot m^{-1}/mgC)$ 로 정의되는 SUVA(specific UV absorbance)는 N-HPO, N-HPI 및 HA에 대해 각각 2.19, 1.15 및 7.92의 값을 보였다.

유기물 시료의 염소접촉시간이 증가할수록 THMFPP 및 HAAFP는 증가하였으며 이는 유기물 특성에 따라 차이를 보였는데, N-HPI의 경우 THMFPP이 HAAFP보다 크나 N-HPO와 HA는 반대의 결과를 보이며 강한 소수성 산인 HA는 훨씬 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 즉, 친수성의 유기물 성분은 염소처리시 HAAFP보다 THMFPP에 기여하고, 소수성의 유기물 성분은 반대의 결과를 보이며 강한 소수성 산일수록 HAAFP에 보다 크게 기여함을 알 수 있었다.

유기물 시료의 염소접촉에 따라 생성되는 DBPs의 화학종은 N-HPO의 경우 THMs에서는  $CHCl_3$ , HAAs에서는 DCAA와 TCAA이 90% 이상으로 거의 대부분을 차지하였으며, N-HPI의 경우 THMs에서는 brominated THMs가  $CHCl_3$ 보다 다소 높은 비율로 HAAs에서는 DCAA와 TCAA이 62-74%로 N-HPO 보다는 낮은 비율로, 그리고 HA에서는 각각  $CHCl_3$ , DCAA와 TCAA이 100% 생성되었다. 즉, 유기물의 소수성이 강할수록  $CHCl_3$ , DCAA와 TCAA의 생성비율이 증가하였다. 그리고 특히, N-HPO와 N-HPI는 유사한 농도의  $Br^-$ 를 함유함에도 불구하고 생성되는 이들 DBPs의 화학종에 차이를 보이는데, 이는 현재 명확히 설명하기는 어려우나 이들 유기물의 구성성분에 따른 DBPs의 생성 메카니즘의 차이에 의한 것으로 추정된다.

THMs 및 HAAs의 생성능에 미치는  $Br^-$  농도의 영향은 첨가된  $Br^-$  농도가 증가함에 따라 유기물 특성에 관계없이 첨가되지 않았을 때 보다 THMFPP은 크게 증가하였고, 유기물의 소수성이 강할수록 그 증가폭은 컸다. 그러나  $Br^-$  농도가 증가함에 따라 HAAFP은 첨가되지 않았을 때 보다 N-HPO 및 N-HPI의 경우 오히려 감소하였고, HA는 유사하였는데, 이는 각 유기물을 구성하는 성분에 따라  $Br^-$ 과의 반응결과 brominated HAAs가 생성되나 이의 생성속도 및 생성 화학종에 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고  $Br^-$  농도가 증가에 따라 생성되는 화학종은 THMs의 경우 유기물 특성에 관계없이  $CHCl_3$ 은 최대  $CHCl_2Br$ ,  $CHClBr_2$ 를 거쳐  $CHBr_3$ 이 주로 생성되었고, HAAs의 경우 N-HPO 및 N-HPI에서는 DCAA 및 TCAA는 최대 BCAA를 거쳐 DBAA가 주로 생성되었고, HA의 경우 DBAA 및 TBAA가 주로 생성되었다. 이는 유기물의 구성 성분과 이에 따른 구조적인 차이로 인한 bromination 반응속도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

반응온도가 높아짐에 따라 유기물 특성에 따라 다소 차이를 보이지만 THMFPP 및 HAAFP는 증가하였고, pH는 알칼리 영역으로 갈수록 유기물 특성에 관계없이 THMFPP은 증가하였고 HAAFP은 감소하였다. 그러나 유기물 특성에 따라 특히, 같은 소수성 유기물이더라도 THMFPP 및 HAAFP의 증가율 또는 감소율은 차이를 보였는데, 이는 유기물을 구성하는 성분에 따른 이들 물질의 생성 메카니즘의 차이로 판단된다

## 감사의 글

이 논문은 2005년도 제주대학교 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었음.

## 참고 문헌

- 1) 환경부, 2001, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사, 한국과학기술원 제9차년도 최종보고서(BSG0581), 523pp.
- 2) Rook, J. J., 1974, Formation of haloform during chlorination of natural water, *Water Treatment & Examination*, 23(2), 234-243.
- 3) Miller, J. W. and P. C. Uden, 1983, Characterization of nonvolatile aqueous chlorination products of humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 17(3), 150-156.
- 4) Krasner, S. W., M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagan and E. M. Aieta, 1989, The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water, *J. AWWA*, 81, 41-53.
- 5) Rook, J. J., 1976, Haloforms in drinking water, *J. AWWA*, 68, 168-172.
- 6) Stevens, A. A., C. J. Slocum, D. R. Seeger and G. G. Robeck, 1976, Chlorination of organics in drinking water, *J. AWWA*, 68, 615-620.
- 7) Oliver, B. G. and E. M. Thurman, 1983, Influence of Aquatic Humic Substance Properties on Trihalomethane Potential: Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects(4), *Ann Arbor Sci. Publ.*, Ann Arbor, Mich., USA.
- 8) Reckhow, D. A., P. C. Singer and R. L. Malcolm, 1990, Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1655-1664.
- 9) Lee, K. J., B. H. Kim, J. E. Hong, H. S. Pyo, S. J. Park and D. W. Lee, 2001, A study on the distribution of chlorination by-products in treated water in Korea, *Water Res.*, 35(12), 2861-2872.
- 10) 염철민, 최유식, 변석중, 조순행, 윤제용, 2002, 국내

- 주요 상수원수와 처리수에서 HAAs 생성 특성, 상하수도학회지, 16(2), 169-176.
- 11) 임용승, 2003, 정수공정시 조류와 조류유래물질의 제거, 부경대학교 대학원 박사학위 논문, 151pp.
  - 12) 손희중, 정철우, 강임석, 2004, 상수원수중의 천연 유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계, 대한환경공학회지, 26(4), 457-466.
  - 13) 송영철, 1997, 제주도 지하수의 염소처리시 Trihalomethanes의 생성특성에 관한 연구, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 52pp.
  - 14) Zhang, X. and R. A. Minear, 2002, Decomposition of trihaloacetic acids and formation of the corresponding trihalomethanes in drinking water, Water Res., 36(14), 3665-3673.
  - 15) 이상엽, 심용기, 채선하, 김충환, 조재원, 1999, 자연 유기물질과 소독부산물을 중심으로 한 기존 정수장의 평가, 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집(1), 277-280.
  - 16) Maurice, P. A., M. J. Pullin, S. E. Cabaniss and G. R. Aiken, 2002, A comparison of surface water organic matter in raw filtered water samples, XAD, and reverse osmosis isolates, Water Res., 36(9), 2357-2371.
  - 17) 염철민, 변석중, 조순행, 윤제용, 2003, 국내상수원수의 유기물 특성에 따른 소독부산물 생성능, 상하수도학회지, 17(1), 72-78.
  - 18) 황정은, 김승현, 윤조희, 강임석, 1999, 정수공정에 의한 원수내 유기물의 특성변화, 대한환경공학회 추계학술연구발표회 논문집(1), pp.207-208.
  - 19) Pelekani, C., G. Newcombe, V. L. Snoeyink, C. Hepplewhite, S. Assemi and R. Beckett, 1999, Characterization of natural organic matter using high performance size exclusion chromatography, Environ. Sci. Technol., 33(16), 2807-2813.
  - 20) Nissinen, T. K., I. T. Miettinen, P. J. Martikainen and P. T. Vartiainen, 2001, Molecular size distribution of natural organic matter in raw and drinking waters, Chemosphere, 45, 865-873.
  - 21) Leeheer, J. A., 1981, Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved Organic Carbon from natural water and wastewater, Environ. Sci. Technol., 15, 578-587.
  - 22) 환경부, 2002, 먹는물 수질기준 관련 규정집, pp. 183-187, pp.192-195.
  - 23) Reckhow, D. A., P. Bose, B. Bezbarua, E. M. Hesse and A. P. McKnight, 1992, Transformations of natural organic material during preozonation, EPA Report, USEPA, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio.
  - 24) Edzwald, J. K., 1993, Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants, Wat. Sci. Technol., 27(1), 21-35.
  - 25) Huang, W. J. and H. S. Yeh, 1997, The effect of organic characteristics and bromide of disinfection by-products formation by chlorination, J. Environ. Sci. Health, 32(8), 2311-2366.
  - 26) Minear, R. A. and J. D. Bird, 1980, Trihalomethanes: Impact of Bromide Ion Concentration on the Yield, Species Distribution, Rate of Formation and Influence of Other Variables, In Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects (3) Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., Germany.
  - 27) Oliver, B. G., 1980, Effect of Temperature, pH and Bromide on the Trihalomethane Reaction of Chlorine with Aquatic Humic Acid, In Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects(3), Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich., Germany.
  - 28) Peters, C. J., R. J. Young and R. Perry, 1980, Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic materials, Environ. Sci. Technol., 14, 1391-1395.
  - 29) 이강진, 홍지은, 표희수, 박송자, 유제강, 이태운, 2004, 음용 원수의 염소소독에 의한 소독부산물 생성패턴에 관한 연구 II, 분석과학, 17(1), 69-81.