

## 낙동강 원수에서 추출한 Humic Acid에서의 염소처리에 의한 THM 생성 특성 평가

손희중<sup>†</sup> · 노재순 · 배상대\* · 최영익\* · 정철우\*\*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · \*신라대학교 환경공학과 · \*\*울산산업진흥TP 전략산업기획단

(2007년 2월 7일 접수, 2007년 3월 27일 채택)

### Evaluation of the Characteristics of THM Formation by Chlorination in Extracted Humic Acid from Nakdong River

Hee-Jong Son<sup>†</sup> · Jae-Soon Roh · Sang-Dae Bae\* · Young-Ik Choi\* · Chul-Woo Jung\*\*

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

\*Department of Environmental Engineering, Silla University

\*\*Ulsan Regional Innovation Agency, Ulsan Industry Promotion Techno Park

**ABSTRACT** : The purpose of this study was to determine the several factors for affecting chlorine disinfection by-products(DBPs) characteristics by reacting chlorine and organic matters in the aquatic phase. The results of this research yield the following specific conclusions: The concentration of trihalomethanes(THMs) was increased with increasing dissolved organic carbon(DOC), and a trend of THMs formation was parabolic with increasing organic matters. Formations of THMs increased straightly for the first 4 hours and the amounts of produced THMs for the 30 minutes were up to 25~43% in the entire experiment periods(168 hours). When keeping up the concentration of organic matters at constant and changing that of bromide, the quantity of formed THMs did not show distinguished difference with the reaction times. THMs were gradually increased at 4°C even though a reaction phase was parabolic formation(PF) phase. However, THMs were increased rapidly in the instantaneous formation(IF) phase and then became slowdown in the PF phase between 20~35°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 slowdown in the PF phase at pH 7 and pH 9, and these trends were much more clear at pH 9 than at pH 7.

**Key Words** : Humic Acid, Chlorination, Disinfection By-Products, Trihalomethanes, Formation Parameters

**요약** : THM 생성은 염소접촉 후 4시간까지 선형적인 증가추세를 보이며, 많은 양의 THM이 생성되는 것으로 나타났으며, 반응 30분 만에 168시간 동안 생성된 양의 총 25~43%의 비율을 차지하였다. 또한, 수중의 브롬이온 농도에 따른 THM 생성특성 조사에서 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 일정하고, 브롬이온의 농도만 0~50 µg/L까지 변화시켜 염소처리하였을 경우에는 생성되는 총 THM의 농도는 접촉시간 별로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 수온변화에 따른 THM 생성특성 조사에서 수온이 낮은 4°C일 때는 PF(parabolic formation) phase로 접어들어서도 THM 생성량이 계속적으로 증가하는 양상을 나타내었으며, 20°C와 35°C의 경우에는 IF(instantaneous formation) phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가추세가 둔화되는 것으로 나타났다. pH 변화에 따른 THM 생성특성 조사에서 pH가 5일 경우 IF phase까지 증가추세를 보인 후, PF phase로 접어들어서도 계속적으로 증가하는 것으로 나타났지만 pH가 7과 pH가 9의 경우에는 IF phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가경향이 아주 둔화되는 것을 볼 수 있으며, 이런 현상은 pH가 9일 경우에는 더욱 두드러지게 나타났다.

**주제어** : 휴믹산, 염소소독, 소독부산물, 트리할로메탄, 생성 인자

## 1. 서론

상수원수는 그 수계의 지리적인 조건이나 주위환경에 따라서 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 미치

고 있다.<sup>1)</sup>

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.<sup>2)</sup>

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 병원

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

성 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.<sup>3)</sup>

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.<sup>4,5)</sup> 현재까지 알려진 염소 소독부산물질들은 400여종 이상이며,<sup>6)</sup> 분석기술의 발달로 새롭게 알려지는 염소 소독부산물의 종류는 계속 증가하고 있는 추세이다.<sup>7)</sup>

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 µg/L로 정하였으며, 기준이 강화된 2 단계에서는 40 µg/L로 정하고 있다. 국내에서는 먹는물 수질기준에 THMs가 100 µg/L를 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 등<sup>8)</sup>은 염소 소독부산물 생성능에 있어서 THMs 생성능이 39~66%, HAAs 생성능이 6~42% 정도를 차지하는 것으로 보고하였다. Lee 등<sup>9)</sup>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.<sup>10)</sup>

이와 같은 염소 소독부산물 생성에 있어 주요 영향인자로는 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.<sup>11)</sup>

본 연구에서는 낙동강 매리지역의 원수에서 humic acid에 대하여 국내 대부분의 정수장에서 보편적으로 사용되고 있는 염소를 이용하여 처리시 염소 투입량, pH, 수온, 브롬이온 농도 및 접촉시간에 따른 소독부산물 생성 특성을 조사하여 정수장 운전의 기초자료로 활용하고자 하였다.

**Table 1.** Characteristics of Maeri raw water and humic acid

	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	SUVA (m <sup>-1</sup> L/mg)
Raw water	3.08	0.04937	1.60
Humic acid	1.54	0.04728	3.07

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. Humic acid 분리 및 humic acid 시수 조제

본 실험에 사용된 humic acid는 매리취수장에서 채수한 낙동강 원수(raw water)중에 함유된 것을 XAD-8(Supelco, U.S.A.) 수지를 이용하여 분리하였다. 수지를 사용하기 전에 수지 자체의 DOC가 높기 때문에 0.1 N-NaOH와 0.1 N-HCl을 사용하여 여러 번 세척을 한 후 내경 1.5 cm, 높이 30 cm의 LC용 유리컬럼(Spectra/Chrome aqueous column, Spectrum Chromatography, U.S.A.)에 충전시켜 3차 증류수, 0.1 N-NaOH, 0.1 N-HCl을 사용하여 컬럼의 유출수가 0.2 mg/L 이하로 될 때까지 세척을 하여 실험에 사용하였다.<sup>12)</sup> 컬럼에서의 유기물 분류시 시료수의 통과유속은 정량펌프(Cole-Parmer, U.S.A.)를 사용하여 4 mL/min으로 일정하게 하였으며, 시료수를 pH 2 이하로 하여 시료수를 XAD-8 수지가 충전된 컬럼을 통과시켜 XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것은 소수성 물질이며, 소수성 물질을 pH 1 이하로 조절, 20℃ 항온항습기에서 3시간 정치 후 0.2 µm 멤브레인 필터 위에 침전물을 형성한 것을 humic acid로 분류하였다. 분류된 humic acid는 10% NaOH로 pH 7로 조절하였으며, humic acid의 농도를 높이기 위하여 rotary evaporator(R205, Büchi, Germany)를 사용하여 30℃에서 DOC 농도가 1000 mg/L가 되도록 농축하였으며, 0.2 µm 멤브레인 여지(cellulose acetate, Sartorius, Germany)를 이용하여 입자성 물질을 제거한 후 실험에 사용하였다. 본 실험에 사용된 매리원수와 매리원수에서 추출한 humic acid에 대한 용존성 유기물질의 성상을 Table 1에 나타내었다.

또한, humic acid 조제수를 순수에 희석하여 DOC 농도가 각각 1, 2.5 및 5 mg/L가 되도록 humic acid 시수를 조제하였으며, 실험 전에 pH, 브롬이온 농도 및 수온 등을 조절하여 사용하였다. 소독부산물 생성에 영향을 미치는 인자로는 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 및 50 µg/L의 농도가 되도록 투입하였다.

### 2.2. 염소처리 및 분석

염소처리는 300 mL BOD 병에 시수를 주입한 후 10,000 mg/L의 차아염소산 나트륨 희석액을 잔류유리염소가 2 mg/L가 되도록 주입하였다. 염소처리가 된 시수는 10% NaOH와 (1+10) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용하여 각각의 pH 조건(5, 7, 9)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 채수하여 잔류염소 측정기(Pocket colorimeter, Hach, U.S.A.)를 이용하여 잔류염소를 측정정한 후 아황산나트륨과 인산(1+10)을 사용하여 염소와의 추가적인 반응을 막기 위해 잔류염소를 고정한 후 분석하였다.

THMFP의 분석은 headspace auto-sampler(HP 7694, Hewlett-Packard, U.S.A.)가 부착된 GC/ECD(5890 Series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 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. 1에 나타내었다. Humic 농도는 DOC 농도로 1 mg/L, 2.5 mg/L 및 5 mg/L로 조제하였으며, 브롬이온 농도 10 µg/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 채수하여 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. 1의 결과에서 볼 수 있듯이 염소 주입 후 짧은 시간(염소주입 후 4시간 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 µg/L의 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)과 반응시간에 따른 포물선 형태로 생성(Parabolic formation phase: PF phase)되는 두 가지 형태로 구분할 수 있다. Westerhoff 등<sup>13)</sup>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. 1에서도 나타나듯이 IF phase는 염소처리 후 4시간까지는 선형적인 증가세를 나타내어 IF phase로 분류되며, 그 이후로는 PF phase로 분류되었다. 그러나, IF phase

에서 DOC 농도에 따른 직선의 기울기는 수중의 유기물 농도가 높을수록 기울기도 커지는 것으로 나타나 유기물 농도에 비례하여 이 구간에서의 생성량도 차이를 보이는 것으로 나타났다.

Fig. 2에는 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.

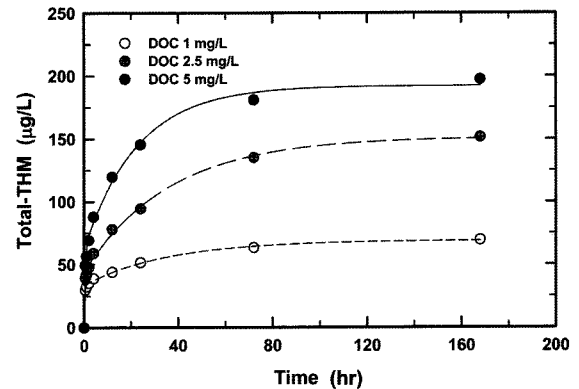


Fig. 1. Effect of reaction time on THMs formation. (chlorine dose = 5 mg/L, Br- dose = 10 µg/L, pH = 7, temperature = 20°C)

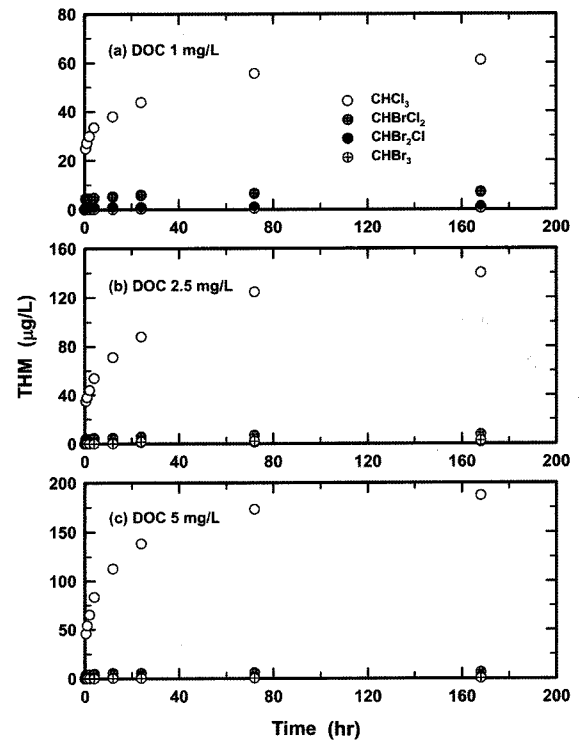


Fig. 2. THM speciation with reaction time for various humic acid concentration. (chlorine dose = 5 mg/L, Br- dose = 10 µg/L, pH = 7, temperature = 20°C)

3.2 브롬이온 농도 변화에 따른 THM 생성 특성

수중의 브롬이온 농도에 따른 THM 생성특성을 Fig. 3에 나타내었다. 브롬이온 농도는 0, 10, 25, 50 µg/L로 조절하였으며, 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 5 mg/L, pH 7, 수온 20℃, 초기 염소투입농도를 5 mg/L의 조건으로 하여 염소 접촉시간에 따른 총 THM 생성농도를 조사하였다. 총 접촉시간은 168시간(7일)으로 하였으며, 시간 간격을 두고 시수를 채수하여 분석하였다.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 수중의 브롬이온 농도변화에 따른 염소 접촉시간별 총 THM의 생성농도 변화를 살펴보면 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 일정하고, 브롬이온의 농도만 변화시켜 염소처리 하였을 경우에는 생성되는 총 THM의 농도는 접촉시간별로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

Fig. 3에서 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. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 브롬이온 농도에 따른 염소 접촉시간 4시간과 168시간에서의 THM을 구성하는 종 별로 생성농도를 조사한 결과, 클로로포름(CHCl<sub>3</sub>)의 경우 염소 접촉시간 4시간과 168시간에서의 생성농도는 수중의 브롬이온의 농도가 증가할수록 감소되는 것으로 나타났다. 수중의 브롬이온의 농도가 0 µg/L일 경우에 비해 50 µg/L일 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<sub>2</sub>Br), 클로로디브로모메탄(CHClBr<sub>2</sub>) 및 브로모포름(CHBr<sub>3</sub>)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 수

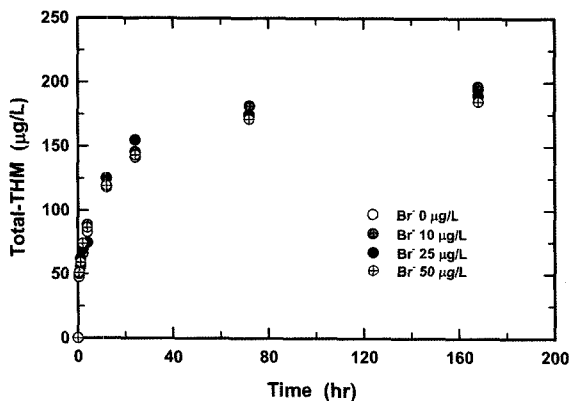


Fig. 3. Effect of reaction time on THMs formation according to bromide ion concentration. (chlorine dose = 5 mg/L, humic acid = 5 mg/L, pH = 7, temperature = 20℃)

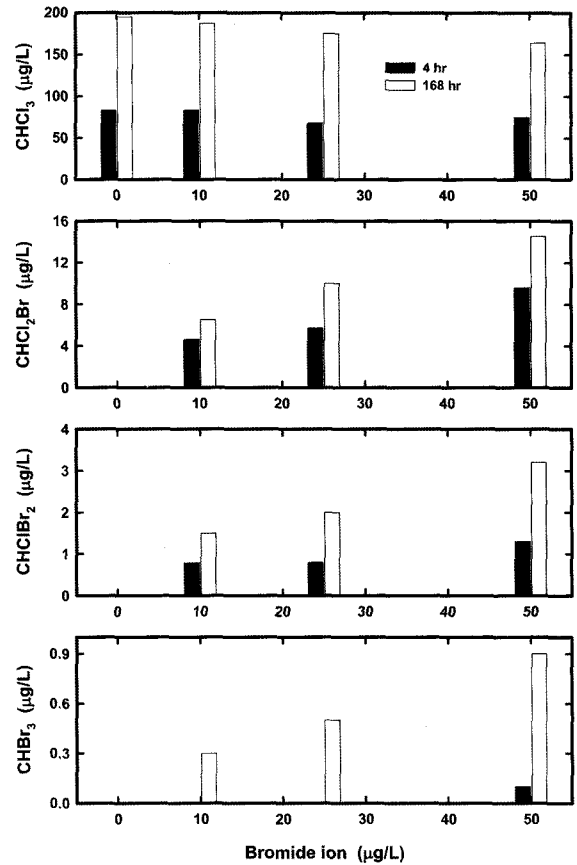


Fig. 4. Effect of bromide ion on THMs formation. (chlorine dose = 5 mg/L, humic acid = 5 mg/L, pH = 7, temperature = 20℃)

중의 브롬이온의 농도가 50 µg/L일 때 염소와의 접촉시간이 168시간에서 생성농도가 0.9 µg/L로 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<sup>14,15)</sup>은 실제 상수 원수에서 생성되는 THM의 대부분은 클로로포름으로 전체 THM의 80% 이상을 차지하는 것으로 보고하고 있다.

3.3 수온 변화에 따른 THM 생성 특성

수온변화에 따른 THM 생성특성을 Fig. 5에 나타내었다. 수중의 humic acid의 농도를 5 mg/L, 브롬이온 농도를 50 µg/L, pH 7, 초기 염소 투입농도를 5 mg/L로 실험을 하였다.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 수온이 4℃일 경우 IF phase까지 증가추세를 보인 후, PF phase로 접어들어서도 계속적으로 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이는 20℃와 35℃의 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℃와 35℃의 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. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 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.

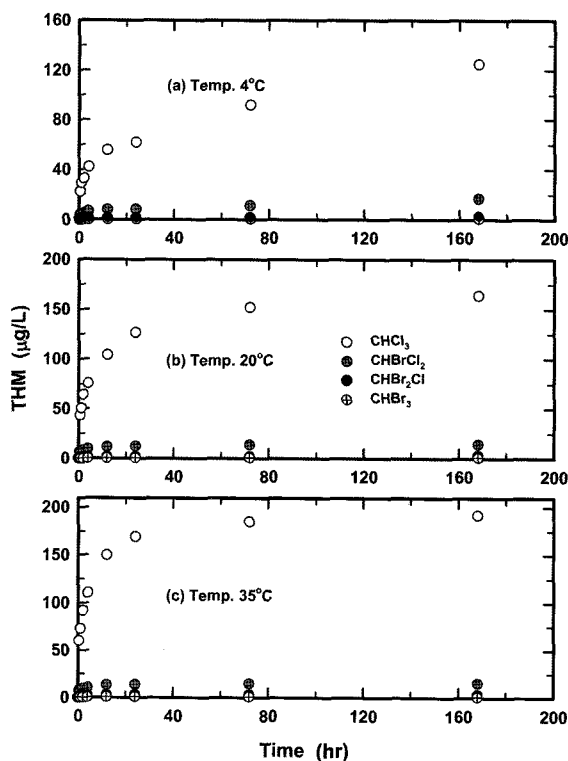


Fig. 5. THM speciation with reaction time for various water temperature. (chlorine dose = 5 mg/L, Br- dose = 50 µg/L, pH = 7, humic acid = 5 mgDOC/L)

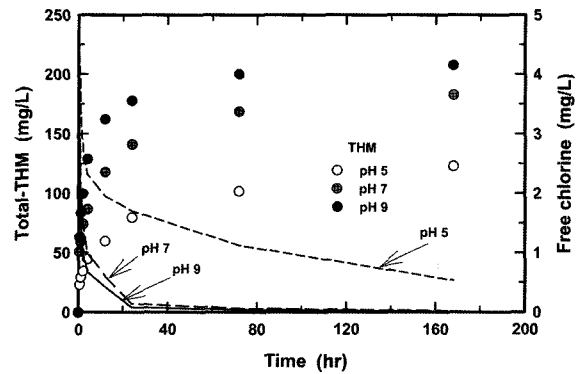


Fig. 6. Total-THM conc. and free chlorine conc. with reaction time for various water temperature. (chlorine dose = 5 mg/L, Br- dose = 50 µg/L, pH = 7, humic acid = 5 mgDOC/L)

### 3.4. pH 변화에 따른 THM 생성 특성

pH 변화에 따른 THM 생성특성을 Fig. 7에 나타내었다. 수중의 humic acid의 농도를 5 mg/L, 브롬이온 농도를 50 µg/L, 수온 20°C, 초기 염소 투입농도를 5 mg/L로 실험을 하였다.

Fig. 7에서 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. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 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 24시간 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 잔류염

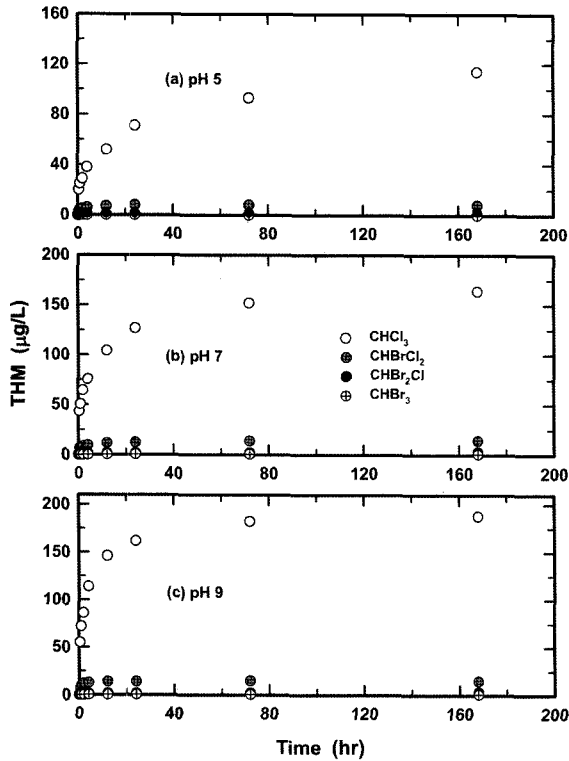


Fig. 7. THM speciation with reaction time for various pH value.  
(chlorine dose = 5 mg/L, Br- dose = 50 µg/L, temp = 20°C, humic acid = 5 mgDOC/L)

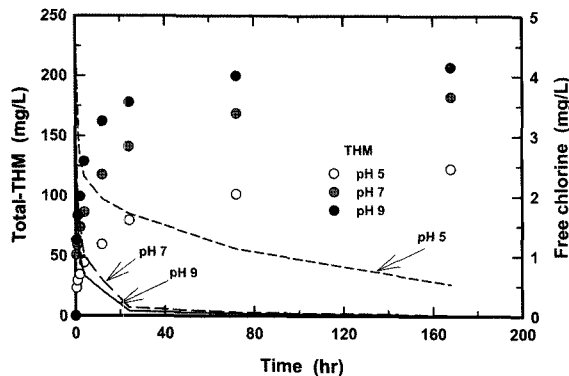


Fig. 8. Total-THM conc. and free chlorine conc. with reaction time for various pH value.  
(chlorine dose = 5 mg/L, Br- dose = 50 µg/L, temp. 20°C, humic acid = 5 mgDOC/L)

소가 수중의 소독부산물 전구물질들과 반응하여 소비되며, pH가 5 이하일 경우 잔류염소와 소독부산물 전구물질들과의 반응성이 낮아서 THM 생성이 지연되는 것으로 조사되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 낙동강 매리지역 원수에서 추출한 humic acid를 이용하여 여러 가지 조건에서의 소독부산물 생성 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) THM 생성은 염소접촉 후 4시간까지 선형적인 증가추세를 보이며, 많은 양의 THM이 생성되는 것으로 나타났으며, 반응 30분 만에 168 시간 동안 생성된 양의 총 25~43%의 비율을 차지하였다.
- 2) 수중의 브롬이온 농도에 따른 THM 생성특성 조사에서 유기성 전구물질인 humic acid의 농도는 일정하고, 브롬이온의 농도만 0~50 µg/L까지 변화시켜 염소처리하였을 경우에는 생성되는 총 THM의 농도는 접촉시간별로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.
- 3) 수온변화에 따른 THM 생성특성 조사에서 수온이 낮은 4°C일 때는 PF phase로 접어들어서도 THM 생성량이 계속적으로 증가하는 양상을 나타내었으며, 20°C와 35°C의 경우에는 IF phase까지 급격한 증가추세를 보인 후 PF phase에 도달하여서는 그 증가추세가 둔화되는 것으로 나타났다.
- 4) pH 변화에 따른 THM 생성특성 조사에서 pH가 5일 경우 IF phase까지 증가추세를 보인 후, PF phase로 접어들어서도 계속적으로 증가하는 것으로 나타났지만 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.

#### 참고문헌

1. Mallevalle, J., Odendaal, P. E., and Wiesner, M. R., *Water Treatment Process*, McGraw-Hill(1996).
2. Stumm, W. and Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley, New York(1981).
3. Ashbolt, N. J., "Risk analysis of drinking water microbial contamination versus disinfection by-products(DBPs)," *Toxicology*, **198**(1-3), 255~262(2004).
4. Singer, P. C., Obolensky, A., and Greiner, A., "DBPs in chlorinated North Carolina drinking waters," *J. AWWA*, **87**(10), 83(1995).
5. 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).
6. 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).
7. Richardson, S. D., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), 666~684(2003).
8. 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).

9. 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," *Water Res.*, **35**(12), 2861~2872(2001).
10. Bull, R. J. and Kopfer, F. C., "Formation and occurrence of disinfectant by-products," In *Health Effects of Disinfectants and Disinfection By-Products*, pp. 55~103. Denver, AWWARF(1991).
11. 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).
12. Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative isolation of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **15**(4), 463~466(1981).
13. Westerhoff, P., Chao, P., and Mash, H., "Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine," *Water Res.*, **38**, 1502~1513(2004).
14. 손희종, 정철우, 강임석, "상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계," *대한환경공학회지*, **26**(4), 457~466(2004).
15. 손희종, 노재순, 정철우, 이철우, 강임석, "상수원수중에 함유된 천연유기물질 분자량 크기가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향," *대한환경공학회지*, **26**(11), 1278~1290(2004).