

호소수를 원수로 사용하는 정수장의 소독부산물 생성 특성 및 제어 방안 Formation Characteristics and Control of Disinfection Byproducts in a Drinking Water Treatment Plant Using Lake Water

이기창 · 제갈봉창 · 최일환* · 이원태**,[†]

Kichang Lee · Bongchang Gegal · Ilhwan Choi* · Wontae Lee**,[†]

경상북도보건환경연구원 · *한국수자원공사 수돗물분석연구센터 · **금오공과대학교 환경공학전공

Gyeongsangbuk-do Institute of Health and Environment

*Korea Water Resources Corporation · **Kumoh National Institute of Technology

(Received March 24, 2015; Revised April 9, 2015; Accepted May 15, 2015)

Abstract : This study investigated the influence of characteristics of natural organic matter (NOM) on the formation of disinfection by-products (DBPs), and proposed the control strategies of DBPs formation in a drinking water treatment plant using lake water in Gyeongsangbuk-do. The fluorescence excitation-emission matrix analysis results revealed that the origins of NOM in raw waters to the plant were a mixture of terrestrial and microbial sources. Molecular size distributions and removals of NOM fractions were evaluated with a liquid chromatography-organic carbon detector (LC-OCD) analysis. Humic substances and low molecular weight organics were dominant fractions of NOM in the raw water. High molecular weight organics were relatively easier to remove through coagulation/precipitation than low molecular weight organics. The concentrations of DBPs formed by pre-chlorination increased through the treatment processes in regular sequence due to longer reaction time. Chloroform (74%) accounts for the largest part of trihalomethanes, followed by bromodichloromethane (22%) and dibromochloromethane (4%). Dichloroacetic acid (50%) and trichloroacetic acid (48%) were dominant species of haloacetic acids, and brominated species such as dibromoacetic acid (2%) were minimal or none. Dichloroacetonitrile (60%) accounts for the largest part of haloacetonitriles, followed by bromochloroacetonitrile (30%) and dibromoacetonitrile (10%). The formation of DBPs were reduced by 16-44% as dosages of pre-chlorine decreased. Dosages of pre-chlorine was more contributing to DBPs formation than variations of dissolved organic contents or water temperature.

Key Words : Disinfection By-products, Natural Organic Matter, Trihalomethanes, Haloacetic Acids, Haloacetonitriles

요약 : 본 연구는 경상북도 지역에서 호소수를 원수로 사용하는 한 정수장의 원수 및 공정별 처리수의 자연유기물질(NOM) 및 소독부산물(DBPs) 생성특성을 조사하고 정수공정내 DBPs 제어방안을 제시하였다. Fluorescence excitation-emission matrix (FEEM) 분석결과 원수의 NOM은 토양과 미생물의 복합기원에 의한 것으로 밝혀졌다. NOM의 분자량크기 및 분획제거 특성은 liquid chromatography-organic carbon detector (LC-OCD)를 이용하여 분석하였다. 대체로 휴믹물질과 저분자량 유기물질 분획이 많았고, 고분자량물질은 저분자량물질보다 응집·침전공정에서 제거가 용이한 것으로 나타났다. 전염소주입 후 정수공정별로 진행될수록 반응시간이 길어져 DBPs 농도가 증가하였으며 생성된 DBPs는 일반적인 정수처리로 제거되지 않았다. THMs은 chloroform이 74%로 주종을 이루었으며 bromodichloromethane (22%)와 dibromochloromethane (4%)도 발생했다. HAAs는 dichloroacetic acid (50%)와 trichloroacetic acid (48%)가 주종을 이루었고 dibromoacetic acid (2%) 등 브롬계열은 농도가 낮거나 발생되지 않았다. HANs은 dichloroacetonitrile (60%), bromochloroacetonitrile (30%), dibromoacetonitrile (10%)이 발생되었다. 실험기간 동안 해당 정수장에서 DBPs 발생은 용존유기물질농도와 수온보다 전염소주입농도에 큰 영향을 받은 것으로 나타났다. 염소주입농도의 조절로 DBPs 생성농도를 이전에 비해 16-44% 감소시킬 수 있었다.

주제어 : 소독부산물, 자연유기물질, 총트리할로메탄, 할로아세틱에시드, 할로아세토니트릴

1. 서론

정수소독공정에서 많이 사용하고 있는 염소는 사용이 간편하고 잔류성이 높다는 특징이 있다. 염소는 원수 중에 존재하는 암모니아성 질소의 제거, 조류의 사멸, 철·망간 및 유기물을 산화시키며, 병원성 미생물을 살균하여 수돗물의 2차 오염을 예방하는 등 정수처리공정에서 중요한 역할을 한다.¹⁾ 하지만, 염소는 수중의 자연유기물질(natural organic matter, NOM)과 반응하여 인체에 유해한 물질을 포함하는 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)을 생성하여 부

정적인 영향을 미치기도 한다.²⁾ 염소처리에 의해 발생하는 DBPs는 trihalomethans (THMs), haloacetic acids (HAAs), haloacetonitriles (HANs), haloketones (HKs), chloral hydrate (CH), chloropicrin (CP), cyanogen chloride (CNCl), N-nitrosodimethylamine (NDMA) 등이 있으며,³⁾ 이중 국내 정수공정에서 THMs, HAAs, HANs, CH 등이 대표적으로 검출되는 DBPs들이다.^{4,5)} THMs에 대한 국내 먹는물 수질기준은 0.1 mg/L로 일본, 캐나다, EU와 같은 수준으로 규제하고 있으며, HAAs는 국내 0.1 mg/L, 캐나다 0.08 mg/L로 설정하고 있다. HANs에 대한 개별항목의 국내 수질기준은 dichloro-

[†] Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

acetonitrile (DCAN) 0.09 mg/L, dibromoacetonitrile (DBAN) 0.1 mg/L, trichloroacetonitrile (TCAN) 0.004 mg/L로 정하고 있다. WHO에서는 DCAN과DBAN의 기준을 각각 0.02, 0.07 mg/L, 일본은 각각 0.01, 0.06 mg/L로 국내보다 좀 더 엄격한 수질기준을 설정하고 있다. CH의 경우는 국내 0.03 mg/L, 일본과 호주에서 0.02 mg/L로 설정하여 관리하고 있다. DBPs는 수중 NOM 농도와 특성, 소독제의 종류와 투입량, pH, 수온, 브롬이온 등 다양한 요인에 의해 생성농도가 달라지며, 이 중 NOM 농도와 특성이 가장 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.^{1,6)} 용존유기물질(dissolved organic matters, DOM)의 대표적 물질은 humic acids (HA)와 fulvic acids (FA)를 포함하는 휴믹물질(humic substances, HS)이며, 대개 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)의 40~80%를 차지하고 있다.⁷⁾

NOM 특성분석을 위한 대표적 방법으로는 XAD 수지법, high performance size exclusion chromatography (HP-SEC) 법/liquid chromatography-organic carbon detector(LC-OCD) 법, 그리고 ultraviolet-visible (UV/Vis), Fourier-transform infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), fluorescence excitation-emission matrix (FEEM)과 같은 분광기술방법 등이 있다.⁸⁾ DOM의 제거는 DBPs 생성을 제어할 수 있는 가장 좋은 방법이 되며, 기존 응집/침전공정은 소수성 NOM 제거에는 효율적이나 친수성 NOM 제거에는 비효율적인 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 따라서, 친수성 NOM 제거효율을 높이기 위해 고도응집이나 활성탄 및 멤브레인, 고도산화처리와 같은 추가공정이 제안되고 있다.^{10,11)}

DBPs 생성에 대한 국내의 연구는 대부분 실험실 규모로 진행되었고, 실제 정수장에 대한 연구결과는 상대적으로 적은 편이다.¹²⁾ 또한, 사용원수, 염소주입운영, 수온 등 다양한 요인에 따라 DBPs 생성특성은 다를 수 있으므로, 실제 정수장별 DBPs 생성특성에 대한 기초연구와 모니터링 수행이 필요할 것으로 사료된다.

따라서, 본 연구는 실제 정수장을 대상으로 수중 DOM 및 DBPs 분포특성, DBPs 제어 등에 대해 조사하였다. DOM의 발생기원과 분자량별 제거특성은 각각 FEEM과 LC-OCD를 이용하여 분석하였다. DBPs 모니터링은 THMs, HAAs, HANs 항목에 대해 수행하였으며, 공정별 생성추이와 중별 분포, 브롬치환 DBPs 생성, 염소주입농도조절에 의한 DBPs 거동에 관하여 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료

본 연구는 경상북도 지역의 G정수장을 대상으로 공정별 유기물과 DBPs 농도분포 및 특성에 대해 조사하였다. G정수장의 상수원수는 호소수를 이용하고 있으며, 착수정, 응집혼화지, 침전지, 여과지, 정수지 공정으로 하루 평균 2,730 m³을 생산하고 있다. 염소는 차아염소산나트륨(NaOCl)을

이용하며, 착수정(전염소)과 정수지(후염소)에 투입하고 있었다. 연구기간은 2014년 8월~12월 동안이며, 분석횟수는 총 10회(월 2회)이다. 시료채취지점은 정수공정 중 원수, 응집수(coagulated), 침전수(settled), 여과수(filtered), 최종수(finished)를 대상으로 하였고, 관거길이에 따라 가정수도꼭지 2곳(T1, T2)을 선정하였다. 시료채취 시 수온, pH, 잔류염소 항목은 현장측정하였고, DBPs 생성억제를 위해 NaHSO₃ (0.5N) 용액을 투입하여 잔류염소를 제거한 다음 4℃ 냉장보관하여 시료를 운반하였다.

2.2. DOM 분석

FEEM은 DOM의 기원과 분포특성을 분석하기 위해 사용되었으며, fluorescence spectrophotometer (Shimadzu, RF-5301)를 이용하여 측정하였다. Fluorescence spectra는 scan 분석을 통해 수집하며, scan 조건으로서 excitation 파장은 220~240 nm (5 nm 간격), emission 파장은 250~600 nm (1 nm 간격)로 설정하였다. 광원은 Xenon lamp를 이용하였고, excitation-emission slit width는 10 nm로 설정하였다. 담수에 대한 EEM 분석에서는 주로 5가지의 fluorescence peak가 관측된다.¹³⁾ Peak A와 C는 humic-like 영역이며, 각각 λ_{ex} 237~260 nm/ λ_{em} 400~500 nm, λ_{ex} 300~370 nm/ λ_{em} 400~500 nm의 위치에서 발생한다. Peak B는 tyrosine-like 영역이며, λ_{ex} 225~237 nm/ λ_{em} 309~321 nm의 위치에서 발생한다. Peak T1과 T2는 tryptophan-like 영역이며, 각각 λ_{ex} 275 nm/ λ_{em} 340 nm, λ_{ex} 225~237 nm/ λ_{em} 340~381 nm의 위치에서 발생한다.

정수공정별 DOM 분자량 거동은 LC-OCD (DOC-LABOR, Germany) 시스템을 이용하여 분석하였다.¹⁴⁾ LC-OCD는 크게 시료자동주입기, 크기배제크로마토그래피(size exclusion chromatography, SEC) 칼럼, 칼럼에서 분리된 성분을 CO₂로 산화시키는 TFR (thin film reactor)과 UV₂₅₄ 검출기, NDIR 검출기, 정성정량 분석하는 FIFFIKUS 프로그램으로 구성되어 있다. SEC는 분자량 크기별로 분리가 가능한 원리를 이용한 것으로 고분자량물질은 빨리 검출되고, 저분자량물질은 늦게 검출된다. CDOC (chromatographic DOC)는 크로마토그래피로 분리되는 DOC를 말하며, DOC 중 SEC 칼럼을 통과하여 전체크로마토그램의 면적 적분값으로 얻어지는 유기탄소이다. CDOC는 분자량 크기에 따라 biopolymer (BP, MW: >20,000 g/mol), humic substances (HS, MW: 1,000~20,000 g/mol), building blocks (BB, MW: 350~500 g/mol), low molecular weight-organic acids (LMW-OA, MW: <350 g/mol), low molecular weight-neutrals (LMW-NEU, MW: <350 g/mol)로 분획되어 분류된다.^{14,15)}

용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC)는 0.45 μ m-membrane filter (Millipore, USA)로 시료를 여과한 후 TOC 분석기(Sievers 900, USA)를 이용하여 분석하였다. UVA₂₅₄는 UV-visible spectrophotometer (Cary 300, Varian, USA)을 이용하여 분석하였다. Specific UV absorbance (SUVA₂₅₄)는 254 nm 파장에서 측정된 UV 흡광도를 DOC 농도로 나누어 산정하였다.

2.3. DBPs 분석

본 연구는 DBPs 중 HANs, HAA_s, THM_s에 대해 모니터링과 분포농도를 조사하였다. HAN_s계는 dichloroacetonitrile (DCAN), bromochloroacetonitrile (BCAN), dibromoacetonitrile (DBAN), trichloroacetonitrile (TCAN) 항목을 분석하였다. HAA_s계는 monochloroacetic acid (MCAA), monobromoacetic acid (MBAA), dichloroacetic acid (DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), dibromoacetic acid (DBAA) 항목을 분석하였다. THM_s은 chloroform (CF), bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM), bromoform (BF) 항목을 분석하였다. 각 계열별 농도합은 total HAN_s (THAN_s), total HAA_s (THAA_s), total THM_s (TTHM_s)로 나타내었다. HAN_s과 HAA_s계는 gas chromatography/electron capture detector (GC/ECD, Agilent 6890N, USA), THM_s은 gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS, Bruker 320MS, USA)와 purge & trap 시스템을 이용하여 먹는물수질공정시험기준에 따라 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공정별 pH, 수온, 잔류염소 변화

정수공정별 pH 및 수온의 큰 변화는 없었으며, pH는 최소 6.3, 최대 7.1, 평균 6.8±0.1로 나타났고, 연구기간과 공정별로 거의 일정한 수준이었다. 수온 또한 공정별 차이는 거의 없었으며, 8월초에 최대 27.0℃를 기록하였고, 이후 10월까지 약 20℃ 수온을 나타내었다. 11월부터 수온은 20℃ 미만으로 감소하기 시작하여 12월말에 최소 7.1℃까지 떨어지는 것으로 나타났다. 공정별 염소처리는 착수정에서 전염소 주입, 정수지에서 후염소 주입을 하고 있었다. 이에 따라 잔류염소는 착수정에서 여과수까지 점차 소모되어 농도가 감소한 다음 후염소처리에 의해 최종 정수에서 다시 농도가 높아졌다. 착수정에서 응집수의 잔류염소 변화는 원수 탁도, 수온 등의 영향에 의해 다소 차이를 보였으며, 침전수, 여과수의 잔류염소 변화추이는 유사하게 나타났다. DBPs 생성농도 저감을 위해 11월부터 전염소주입농도를 약 절반 이상 감소시켰으며, 이때 착수정 평균 잔류염소농도는 0.66 mg/L로 나타났다. 최종수의 잔류염소농도는 평균 1.06 mg/L로서 대체로 일정한 수준을 보였다.

3.2. 공정별 DOM 특성

원수의 DOM 특성을 조사하기 위해 FEEM 분석을 수행하였다. S1~S4 시료에서 fluorescence peak는 A, C, B 세 개로서 fluorescence spectra의 지문 모양은 서로 유사하였으며, 시

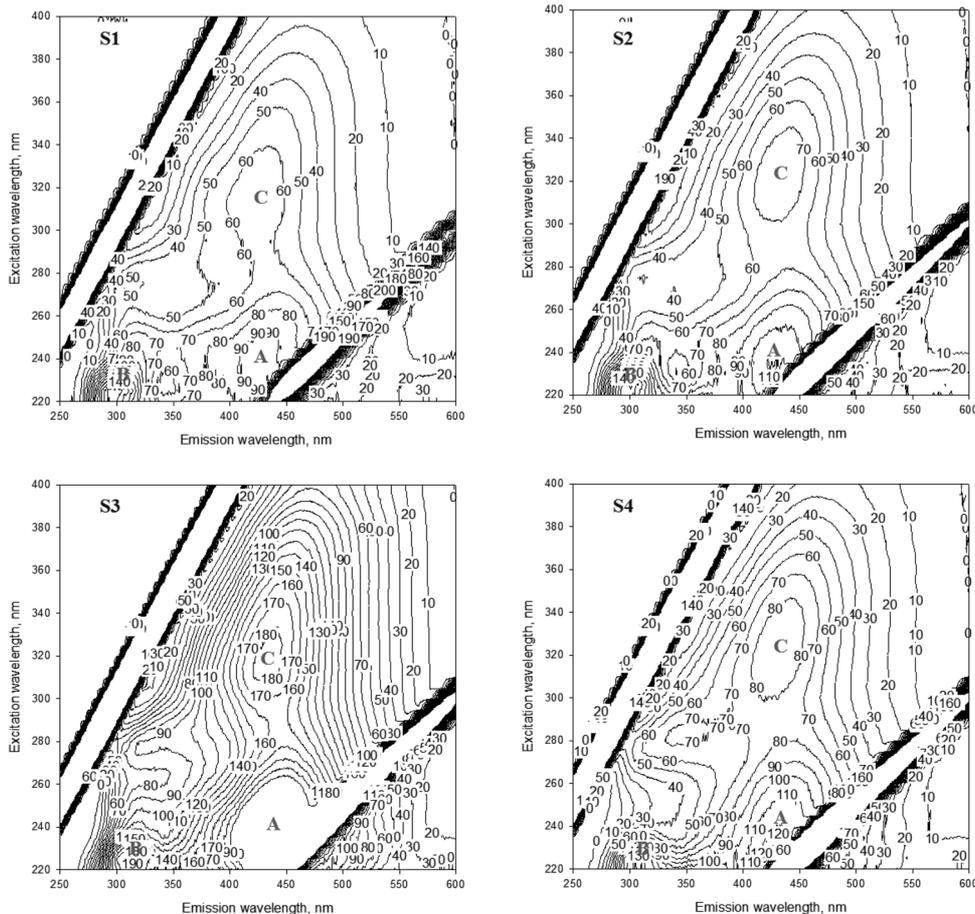


Fig. 1. Fluorescence spectra of raw water (n=4).

Table 1. Summary of spectroscopic characteristics of raw water

Parameter	Sample	S1	S2	S3	S4
FI, dimensionless		1.8	1.6	1.5	1.6
BIX, dimensionless		0.8	0.7	0.6	0.7
HIX, dimensionless		1.3	1.6	2.6	3.2
DOC, mg/L		1.96	2.46	2.40	2.46
UVA ₂₅₄ , cm ⁻¹		0.0314	0.0511	0.0543	0.0442
SUVA ₂₅₄ , L/mg·m		1.60	2.08	2.26	1.80
Peak Max (λ _{em} , λ _{ex}), nm		(429, 240)	(422, 235)	(433, 240)	(435, 235)
Peak A Intensity, RU		95.808	111.53	246.855	124.798
Peak Max (λ _{em} , λ _{ex}), nm		(425, 315)	(425, 315)	(435, 315)	(427, 315)
Peak C Intensity, RU		67.659	77.033	185.305	87.734
Peak Max (λ _{em} , λ _{ex}), nm		(300, 225)	(300, 225)	(310, 225)	(308, 225)
Peak B Intensity, RU		160.218	162.702	201.578	135.558
A/C		1.42	1.45	1.33	1.42
Ratio A/B		0.60	0.69	1.22	0.92
C/B		0.42	0.47	0.92	0.65

료별 DOM의 fluorescence intensity가 등고선에 표기되었다 (Fig. 1). Peak A와 C에서 최대 fluorescence intensity가 나타난 파장위치는 각각 λ_{ex} 235~240 nm/λ_{em} 422~435 nm, λ_{ex} 315 nm/λ_{em} 425~435 nm로서 humic-like 영역과 관련 있다.^{13,16} Peak B의 파장위치는 λ_{ex} 225 nm/λ_{em} 300~310 nm로서 tyrosine-like 영역을 나타낸다.^{13,16}

FEEM 분석을 통한 DOM의 발생기원 분석은 fluorescence index (FI), biological index (BIX), humification index (HIX)의 지표를 이용하였으며, 이에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. FI는 파장위치 λ_{em} 450 nm/λ_{ex} 370 nm에 대한 λ_{em} 500 nm/λ_{ex} 370 nm에서의 fluorescence intensity 비율을 나타낸 지수이다.¹⁷ 일반적으로 FI 값이 1.4 미만이면 토양에서 기인한 DOM과 반응성이 높으며, 높은 DOM 방향족 특성을 갖는다. 반면에, FI 값이 1.9 초과이면 미생물에서 기인한 DOM을 대표하며, 낮은 방향족 특성을 지닌다. FI 값이 1.4~1.9 사이인 경우는 토양과 미생물의 복합 기원이라 할 수 있다.¹⁷ G 원수의 FI 값은 1.5~1.8 정도 나타났으며, 토양과 미생물의 복합기원에 의한 DOM인 것으로 나타났다. S3 시료분석결과에서 FI 값은 다른 시료에 비하여 1.5로 가장 낮았고, 이에 반해 방향족 특성을 설명하는 UVA₂₅₄, SUVA₂₅₄ 값은 가장 높았다. BIX는 파장위치 λ_{em} 380 nm/λ_{ex} 310 nm에 대한 λ_{em} 430 nm/λ_{ex} 310 nm에서의 fluorescence intensity 비율을 나타낸 지수로,¹⁸ BIX 값이 >1이면 미생물에 기인한 DOM과 반응성이 높으며, <0.6이면 토양에 기인한 DOM에 가깝다.¹⁸ G 원수의 BIX 값은 0.6~0.8 정도로 토양과 미생물의 복합기원에 의한 DOM인 것으로 나타났다. HIX는 파장위치 λ_{ex} 254 nm/λ_{em} 435~480 nm에 대한 λ_{ex} 254 nm/λ_{em} 300~345 nm에서의 fluorescence intensity 적분 비율을 나타낸 지수로,¹⁹ 낮은 HIX 값(<10)은 미생물로부터 비교적 부식화되지 않은 DOM을

나타내며, 미생물이 부패될수록 HIX 값은 점차적으로 증가한다.^{20,21} G 원수의 HIX 값은 1.3~3.2 정도로 미생물에 기원한 DOM 특성이 적은 것으로 나타났다. 따라서 G 원수에 대한 DOM의 기원을 FI, BIX, HIX를 통해 종합 분석한 결과, 전반적으로 토양과 미생물에 의한 복합기원인 것으로 보이며, 토양에 대한 발생기원이 좀 더 우세한 것으로 판단된다. 비슷한 DOC 농도인 S2~S4 중 S3 시료에서 UVA₂₅₄ 및 SUVA₂₅₄값과 Peak A 및 C에 대한 최대 intensity가 가장 높게 나타났다(Table 1). S1~S4 시료분석결과에서 peak A와 C에 대한 intensity 비율(A/C)은 각각 1.42, 1.45, 1.33, 1.42로 비교적 균일하였으나, A/B, C/B 비율은 peak B의 intensity 변화에 의해 일정하지 않았다(Table 1).

DOC, UVA₂₅₄ 및 SUVA₂₅₄는 DBPs 생성을 추정하고 화학적 기질을 이해하는데 가장 많이 사용하고 있는 대체인자들이다.²² UV 파장 254~280 nm 범위에서 유기물질에 대한 UV 흡광도는 방향족화합물의 불포화이중결합과 π-π 전자 상호작용의 존재를 반영하는 인자를 나타내며, 특히 254 nm 파장은 유기물질의 방향족탄소와 강한 상관성을 가져 널리 이용되고 있다.²² SUVA₂₅₄는 유기물질의 방향족 특성과 관련이 깊으며, 일반적으로 자연수에 대한 SUVA₂₅₄ 값이 <2.0이면 친수성 및 저분자량 유기물질이 많으며, SUVA₂₅₄ 값이 >4.0이면 소수성 및 고분자량 후미물질을 주로 포함하고 있다.²³ 연구기간동안 원수 중 DOC 농도, UVA₂₅₄ 및 SUVA₂₅₄의 값은 각각 2.0±0.33 mg/L, 0.0378±0.0108 cm⁻¹, 1.86±0.33 L/mg·m로서 NOM은 친수성이고 저분자량 유기물질의 특성을 나타내었다. DOC와 UVA₂₅₄는 응집/침전 공정에 의해 원수 대비 각각 31, 67% 정도 제거되어 다른 연구자의 결과와 비슷한 처리효율을 보였고,²⁴ 여과공정에서는 각각 8, 4% 제거효율이 더 증가하였으며 이후 수도꼭지까지 비슷한 농도추이를 보였다. SUVA₂₅₄는 응집/침전공정에 의해 원수 대비 52% 정도 더 낮게 나타났으며, 이후 큰 변화는 없었다.

LC-OCD 분석을 이용하여 공정별 유기물 제거특성을 Fig. 2에 나타내었다. CDOC는 BP, HS, BB, NEU와 같은 4개의 분자량 크기별 분획으로 나타났다. 원수의 CDOC 농도는

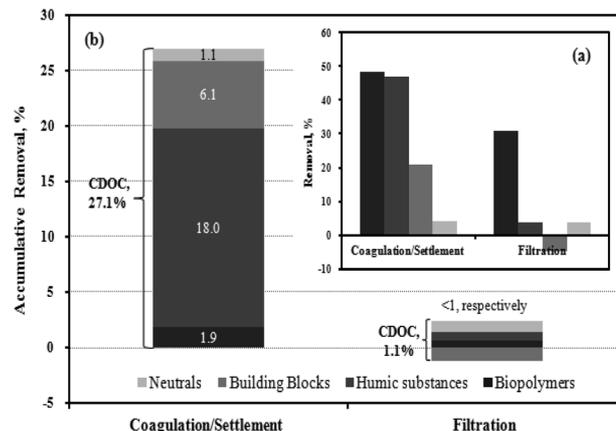


Fig. 2. Removal efficiency of CDOC in water treatment processes.

1.46±0.31 mg/L (n=3) 정도이며, 이 중 고분자량 물질인 BP가 차지하는 농도비율은 약 4%로 낮았으며, HS는 약 39%로 가장 높은 농도비율을 나타내었다. BB와 NEU 분획에 대한 농도비율은 각각 30, 27%로 나타났다. 이러한 결과는 Choi¹³⁾가 보고한 원수 유기물 분획구성과 비슷하였다. 공정별 분자량 분획에 따른 제거특성을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 응집/침전공정에서 BP 분획에 대한 제거효율은 48.3%, HS는 46.9%, BB와 NEU는 각각 20.8, 4.2%로 나타났다. BB의 경우 HS의 산화물로서 응집/침전공정에 잘 제거되지 않는다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 여과공정에서 BP 분획에 대한 제거효율은 31.0%로서 고분자량 물질에 대해 비교적 높았다. 하지만, HS와 BB 분획은 여과공정에서 <3.9% 미만으로 매우 낮은 제거효율을 보였으며, NEU 제거는 응집/침전공정과 유사하게 낮았다. 응집/침전 및 여과공정에서 CDOC 평균제거효율은 각각 27.1, 1.1%로 나타났으며, 응집/침전공정에서 CDOC 제거효율 중 BP, HS, BB, NEU가 차지하는 %는 각각 1.9, 18.0, 6.1, 1.1%였으며, 여과공정에서는 각각 <1%로 나타났다(Fig. 2(b)). 전반적으로 CDOC의 제거는 응집/침전공정에서 대부분 일어났으며, 응집/침전 및 여과공정에서 각 분획별 제거효율은 저분자량물질일수록 낮아 기존 보고된 결과와 비슷하게 나타났다.¹³⁾ CDOC 분획 중 HS와 BB는 DBPs 생성과 가장 상관성이 높으며,¹³⁾ 전체 분획의 70%를 차지함에 따라 정수공정에서 처리성이 매우 중요할 것으로 사료된다. Ates²²⁾은 휴믹물질과 같은 고분자량 유기물질의 대부분을 제거하여도 DBPs 저감이 약 절반 밖에 되지 않아 저분자량 유기물질의 DBPs 생성에 대한 기여가 매우 높다고 보고하기도 하였다.

3.3. 공정별 DBPs 농도분포

연구기간 동안 조사한 DBPs 중 TCAN, MCAA, MBAA, BF 항목은 모든 시료에서 불검출로 나타났다. 최종수에서 각 DBPs에 대한 평균농도는 THANs 5.5±1.2, THAAs 20.6±9.2, TTHMs 50.4±18.4 µg/L로 나타났으며, 공정별 최종수에 대한 DBPs 생성비율을 Fig. 3에 나타내었다. 최종수에 대한 응집수, 침전수, 여과수, T1, T2의 THANs 생성비율

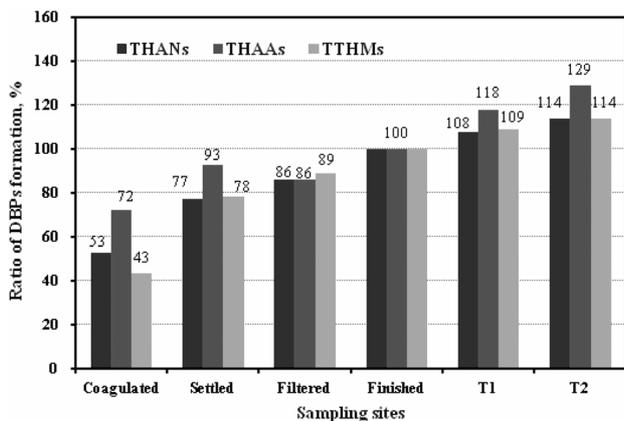


Fig. 3. Ratios of DBPs formation in water treatment processes.

은 각각 53, 77, 86, 108, 114%로서 반응시간이 길수록 생성농도도 계속 증가하였다. 응집수에서 생성농도가 전체공정의 약 절반 정도 차지하여 공정초기에 생성율이 높았다. 응집수에서 침전수 및 여과수까지 증가한 THANs의 %는 각각 24%, 9%로 나타났다. 여과수에서 최종수까지 증가한 %는 14%, 최종수에서 T2까지는 14%로서 후염소처리 후 28%가 더 증가한 것으로 나타났다. 최종수에 대한 각 공정별 THAAs 생성비율은 각각 72(응집수), 93(침전수), 86(여과수), 118(T1), 129%(T2)로 나타나 생성농도는 계속 증가하였다. 응집수에서 생성농도가 전체공정의 약 72% 차지하여 TTHMs, THANs 보다 매우 빨리 생성되는 것으로 나타났다. THAAs는 응집수에서 침전수까지 11% 증가하였지만, 여과수는 침전수보다 약 7%가 감소하였다. TCAA는 정수공정별 순차적으로 농도가 상승하였지만, DCAA와 DBAA가 여과공정에서 생물학적 분해에 의해 약 20% 제거됨에 따라 여과수의 THAAs 농도는 침전수보다 더 낮게 나타난 것으로 보인다.²⁴⁻²⁶⁾ 여과수에서 최종수까지 14%, 최종수에서 T2까지는 29%가 상승하여 후염소처리 후 가장 많은 43% 증가를 보였다.

최종수에 대한 각 공정별 TTHMs 생성비율은 각각 43(응집수), 78(침전수), 89(여과수), 109(T1), 114%(T2)로서 반응시간이 길수록 생성농도는 증가하였다. 응집수에서 생성농도가 전체공정의 약 43% 차지하여 초기 생성율은 가장 낮았다. TTHMs는 응집수에서 침전수까지 35% 증가하여 THANs, THAAs에 비해 가장 높았으며, 침전수에서 여과수까지는 11% 증가하였다. 여과수에서 최종수까지는 11%, 최종수에서 T2까지는 14%로서 후염소처리 후 25%가 더 생성된 것으로 나타났다. DBPs 농도에 대한 생성비율이 응집수에서 가장 높게 나타난 것은 고분자량유기물질과 저분자량유기물질이 공존하는 상태에서 염소와 반응하였기 때문이며, 이후 관말수도꼭지까지 DBPs 농도 증가는 저분자량유기물질과 잔류염소의 반응에 의해 나타난 결과로 여겨진다.⁸⁾ 대체로 공정별 DBPs 증가의 % 차이는 여과수까지 잔류염소 소모와 함께 감소하다가 후염소주입 후 증가하였으며, 이는 잔류염소 농도세기가 DBPs 생성도에 영향을 미쳐 나타난 결과라고 여겨진다.

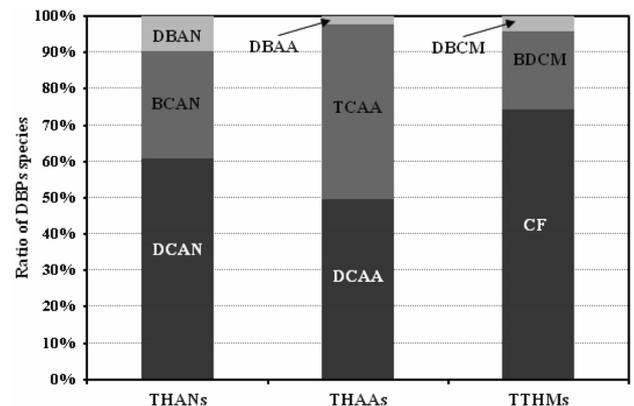


Fig. 4. Ratios of DBPs Species.

THANs, THAAs, TTHMs에 대한 중분포 비율을 Fig. 4에 나타내었다. THANs 중 DCAN, BCAN, DBAN에 대한 평균분포비율은 각각 60, 30, 10% 정도 되는 것으로 나타났다. 공정별로는 응집수에서 DBAN이 불검출임에 따라 DCAN 63.5%, BCAN이 36.5%로 나타났다. 침전수에서 최종수까지 구성비율은 DCAN이 약 60%로 거의 일정하였으며, DBAN이 7.5→13.1%로 증가함에 따라 BCAN은 31.4→27.6%로 감소하는 것으로 나타났다. THAAs는 DCAA와 TCAA의 평균분포비율이 각각 50, 48% 정도로 대부분을 차지하였으며, DBAA는 약 2%로 나타났다. 응집수에서 최종수까지 DCAA와 DBAA의 평균분포비율은 각각 54.7→46.3%, 3.0→2.2%로 감소하였으며, TCAA는 42.3→51.5%로 증가하였다. TTHMs는 CF의 평균분포비율이 74% 정도로 2/3이상 차지하였으며, BDCM와 DBCM는 각각 22, 4% 정도 나타났다. 응집수에서 최종수까지 CF와 DBCM의 평균분포비율은 각각 74.8→73.3%, 5.7→3.8%로 약간 감소하였고, BDCM은 19.5→22.9%로 다소 증가하는 것으로 나타났다.

3.4. 브롬치환 DBPs 생성

브롬으로 치환된 DBPs는 염소치환보다 더 높은 유해성을 나타낼 수도 있기 때문에 Br-DBPs (brominated DBPs) 생성 특성과 제어관리가 필요할 것으로 여겨진다.²⁷⁻²⁹⁾ Bromine incorporation factor (BIF) 지수는 Gould³⁰⁾에 의해 THMs 중 브롬의 화학결합비율을 나타내기 위해 처음으로 소개되었다(식 (1)).²⁷⁾ Xue²⁷⁾는 BIF (THMs)를 변경하여 HANs에 대한 BIF를 나타내었으며(식 (2)), 본 연구에서는 이를 참고하여 HAA에 대한 BIF를 식 (3)과 같이 변경하여 나타내었다.

$$BIF (THMs) = \frac{[BDCM]+2[DBCm]+3[BF]}{[CF]+[BDCM]+[DBCm]+[BF]} \quad (1)$$

$$BIF (HANs) = \frac{[BCAN]+2[DBAN]}{[DCAN]+[TCAN]+[BCAN]+[DBAN]} \quad (2)$$

$$BIF (HAA) = \frac{[BAA]+2[DBAA]}{[CAA]+[DCAA]+[TCAA]+[BAA]+[DBAA]} \quad (3)$$

각 BIF (DBPs) 지수는 [Br-DBPs]/[Total DBPs]의 몰농도 비율로 나타낸 값이다. BIF 범위는 브롬치환 정도에 의존하며, 각각 $0 \leq BIF (THMs) \leq 3$,²⁷⁾ $0 \leq BIF (HANs) \leq 2$,²⁷⁾ $0 \leq BIF (HAA) < 2$ 로 설정된다.

본 연구에서는 최종수에 대한 BIF (DBPs)를 산정한 결과 BIF (HANs)와 BIF (THMs) 범위는 각각 0.26~0.64(평균 0.44), 0.16~0.35(평균 0.25)로 나타났으며, 이는 Xue²⁷⁾가 보고한 결과와 비교하여 BIF (HANs)은 다소 높았으며, BIF (THMs)은 약간 낮게 나타났다. BIF (HAA) 범위는 0.02~0.05(평균 0.03)로 나타났으며, HANs과 THMs에 비해 매우 낮았

다. 각 DBPs에 대한 NBIF (normalized BIF)는 BIF (DBPs) 지수를 브롬치환화합물질 개수(THMs 3개, THNs 2개, HAA 2개)로 나누어 표준화한 것을 말하며, 범위는 0~1로 설정된다.^{27,31)} 이렇게 산출한 각 NBIF 데이터를 x, y축 1:1 스케일에 산점도를 나타낸 결과 NBIF (HANs) 방향으로 우세하게 분포하는 것으로 나타났다. 따라서 Br-DBPs 생성에 대한 브롬이온의 화학결합성은 THMs과 HAA보다 HANs에서 더 높았으며, 이는 기존 보고된 결과와 유사하였다.^{27,31)}

3.5. DBPs 제어

DBPs 생성제어를 위한 방법으로는 DBPs 전구물질제거, 염소주입 농도 및 위치 조절과 같은 소독공정제어, DBPs 제거 등이 있다.⁷⁾ 이 중 가장 경제적이고 손쉽게 할 수 있는 방법이 염소주입농도를 조절하는 것이다. 전염소처리에 의해 여과수까지 생성된 DBPs는 전체 정수공정 중 약 90% 정도 차지하므로, 전염소주입농도 조절을 통해 초기생성농도를 감소시키는 것이 무엇보다 중요하다. DOC, 잔류염소 농도, 수온은 DBPs 생성에 영향을 주는 주요인자이다.¹⁾ 이들 인자는 독립적인 관계로서 서로 연관성이 없는 변수들이며, 공교롭게도 연구기간 동안 변화추이가 대체로 유사하게 나타났다. 변수간의 상관성을 검토한 결과, DOC와 착수정 잔류염소, DOC와 수온에 대한 상관관계(r)가 각각 0.5941, 0.4949로서 약간 높은 정도의 상관관계를 보였으며, 특히, 착수정 잔류염소와 수온에 대한 상관성은 $r=0.8712$ 로서 아주 강하였다. 따라서, 본 연구는 DBPs 농도변화구간 별로 자료를 분석하여 잔류염소농도 조절에 의한 DBPs 변화의 특성을 조사하였다. DOC 농도에 의한 DBPs 생성 농도는 단위 DOC 당 DBPs ($\mu\text{g}/\text{mg}$)로 보정하여 표기하였고, 이를 착수정 잔류염소, 수온과 함께 Fig. 5에 나타내었다. 잔류염소농도가 비슷한 2→3 구간에서 DBPs/DOC 증가는 DOC 농도(1.9→2.4 mg/L)의 증가로 인해 단위 DOC 당 DBPs 생성이 높아져 나타난 것으로 보인다. DOC 농도(각각 2.4, 2.5 mg/L)가 비슷한 3→4 구간에서 DBPs/DOC 감소는 잔류염소농도 감소에 의해 나타난 것으로 사료된

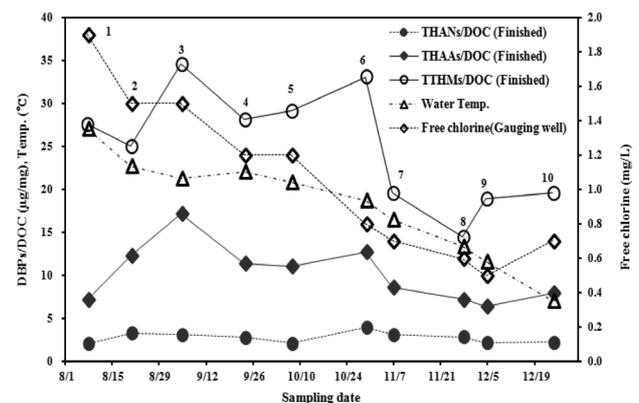


Fig. 5. Variations of DBPs/DOC, water temperature and free chlorine concentrations over time.

다. 구간 6→8은 수온과 잔류염소농도가 같이 감소하는 부분으로 DBPs/DOC가 감소하였다. 수온과 DOC 농도(각각 12→7°C, 2.0→1.8 mg/L)가 감소한 9→10 구간에서는 잔류염소농도 증가와 함께 DBPs/DOC가 상승하는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 Fig. 5에 대해 부분적으로 검토한 결과에 따르면 DBPs 생성은 수온보다 잔류염소농도에 의한 영향이 더 우세한 것으로 판단되었다. 전염소주입농도 조절 전에는 착수정에서 평균 1.46 mg/L의 잔류염소농도를 보였으며, 이 기간 동안 최종수의 THANs, THAAs, TTHMs 평균 농도는 각각 6.0, 26.5, 64.4 µg/L 정도 나타났다. 조절 후 평균잔류염소농도는 0.66 mg/L이었으며, 이때 최종수의 THANs, THAAs, TTHMs 평균농도는 각각 5.0, 14.8, 36.4 µg/L를 나타나 조절 전에 비해 각 DBPs 감소비율은 16~44% 정도 나타났다.

4. 결론

본 연구는 호소수를 상수원수로 사용하는 경상북도 지역 정수장의 원수 유기물 특성, 공정별 유기물 제거특성과 DBPs 생성 및 종분포에 대하여 조사하였다. 또한 정수시 염소주입공정의 제어를 통한 DBPs 생성제어방안에 대하여 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 원수에 대한 FEEM 분석결과를 이용하여 FI, BIX, HIX 지수를 평가한 결과, 원수의 DOM은 미생물과 토양의 복합기원에 의해 발생된 것으로 나타났다. LC-OCD 분석에서 CDOC 중 분자량 분획별 농도비율은 각각 BP 4%, HS 39%, BB 30%, NEU 27%로 대체로 친수성이고 저분자량유기물질이 많았다.
- 2) 응집·침전공정에서 BP, HS 분획은 40% 이상 제거된 반면 BB의 제거율은 20.8%로 상대적으로 낮았고, NEU의 제거율은 4.2%로 거의 제거되지 않았다. 여과공정에서 분획별 제거효율은 BP가 31.0%로 나타났고 HS, BB, NEU는 4% 미만으로 낮았다. DBPs 생성과 연관성이 높은 전구물질인 HS, BB는 대부분 응집·침전공정에서 제거되어 효율적인 응집·침전공정의 운영이 필요할 것으로 나타났다.
- 3) DBPs에 대한 종분포비율을 분석한 결과, THANs 중 DCAN, BCAN, DBAN에 대한 평균분포비율은 각각 60%, 30%, 10%, THAAs 중 DCAA, TCAA, DBAA는 각각 50%, 48%, 2%, TTHMs 중 CF, BDCM, DBCM은 각각 74%, 22%, 4%로 나타났다. 전체 DBPs 중 Br-DBPs 생성농도는 매우 낮았으며, NBIF 지수를 평가한 결과 Br-DBPs 생성에 대한 브롬이온의 화학결합성은 HANs이 THMs 및 HAAs보다 높은 것으로 나타났다.
- 4) 연구기간 동안 DBPs 생성은 DOC와 수온보다 잔류염소농도에 의한 영향이 많은 것으로 나타났으며, 염소주입농도의 조절로 DBPs 생성농도를 이전에 비해 16~44% 감소시켰다.

Acknowledgement

본 연구는 경상북도의 지원과 2012년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(2012R1A1A1039250), 중소기업청의 기술혁신개발사업(S2-092789 먹는 물 중의 미량오염물질 제어 및 모니터링 연구)의 연구비지원에 의해 수행되었습니다.

KSEE

References

1. Son, H. J., Jeong, C. W. and Kang, L. S., "The relationship between disinfection by-product formation and characteristics of natural organic matter in the raw water for drinking water," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(4), 457~466(2004).
2. Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Scilimenti, M. J., Onstad, G. D. and Thurston, A. D., "Occurrence of a new generation of disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7175~7185(2006).
3. Yang, X., Shang, C., Lee, W. T., Westerhoff, P. and Fan, C., "Correlations between organic matter properties and DBPs formation during chloramination," *Water Res.*, **42**, 2329~2339(2008).
4. Kim, J. K., Jeong, S. G., Shin, C. S. and Cho, H. J., "Characteristics of disinfection by-products formation in Korea," *J. Korean Soc. Water Waste.*, **19**(3), 301~311(2005).
5. Chang, H. S., Lee, D. W., Kim, C. M., Lee, I. S. and Park, H., "Characteristics of disinfected byproducts in tap water of Seoul," *J. Inst. Ind. Technol.*, **12**, 97~102(2004).
6. Zhang, Q., Kuang, W. F., Liu, L. Y., Li, K., Wong, K. H., Chow, A. T. and Wong, P. K., "Trihalomethane, haloacetonitrile, and chloral hydrate formation potentials of organic carbon fractions from sub-tropical forest soils," *J. Hazard. Mater.*, **172**, 880~887(2009).
7. Zhao, Z. Y., Gu, J. D., Fan, X. J. and Li, H. B., "Molecular size distribution of dissolved organic matter in water of the Pearl River and trihalomethane formation characteristics with chlorine and chlorine dioxide treatment," *J. Hazard. Mater. B*, **134**, 60~66(2006).
8. Kim, H. C. and Yu, M. J., "Characterization of natural organic matter in conventional water treatment processes for selection of treatment processes focused on DBPs control," *Water Res.*, **39**, 4779~4789(2005).
9. Lin, H. C. and Wang, G. S., "Effects of UV/H₂O₂ on NOM fractionation and corresponding DBPs formation," *Desalination*, **270**, 221~226(2011).
10. Sarathy, S. and Mohseni, M., "The impact of UV/H₂O₂ advanced oxidation on molecular size distribution of chromophoric natural organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 8315~8320(2007).
11. Lim, S. M., Chiang, K., Amal, R., Fabris, R., Chow, C. and Drikas, M., "A study on the removal of humic acid using advanced oxidation processes," *Sep. Sci. Technol.*, **42**, 1391~

- 1404(2007).
12. Kim, S. J., Kim, J. M., Jeon, Y. T., Park, J. E. and Won, C. H., "The characteristics of disinfection by-products occurrence and speciation in D water treatment processes," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **26**(3), 406~412(2010).
 13. Henderson, P. K., Baker, A., Murphy, K. R., Hambly, A., Stuetz, R. M. and Khan, S. J., "Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review," *Water Res.*, **43**(4), 863~881(2009).
 14. Choi, I. H. and Jung, Y. J., "Molecular size distributions of NOM in conventional and advanced water treatment processes," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **24**(6), 682~689(2008).
 15. Huber, S. A., Balz, A., Abert, M. and Pronk, W., "Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND)," *Water Res.*, **45**, 879~885 (2011).
 16. Coble, P. G., "Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy," *Mar. Chem.*, **51**, 325~346(1996).
 17. McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., Doran, P. T., Kulbe, T. and Andersen, D. T., "Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity," *Limnol. Oceanogr.*, **46**, 38~48(2001).
 18. Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J. M. and Parlanti, E., "Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary," *Org. Geochem.*, **40**, 706~719(2009).
 19. Zsolnay, Á., Baigar, E., Jimenez, M., Steinweg, B. and Saccomandi, F., "Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying," *Chemosphere*, **38**, 45~50(1999).
 20. Birdwell, J. E. and Valsaraj, K. T., "Characterization of dissolved organic matter in fogwater by excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy," *Atmos. Environ.*, **44**, 3246~3253(2010).
 21. Hunt, J. F. and Ohno, T., "Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis," *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 2121~2128(2007).
 22. Ates, N., Kitis, M. and Yetis, U., "Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy," *Water Res.*, **41**, 4139~4148 (2007).
 23. Kaplan Bekaroglu, S.S., Yigit, N.O., Karanfil, T. and Kitis, M., "The adsorptive removal of disinfection by-product precursors in a high-SUVA water using iron oxide-coated pumice and volcanic slag particles," *J. Hazard. Mater.*, **183**, 389~394(2010).
 24. Kim, J. K. and Kang, B. S., "DBPs removal in GAC filter-adsorber," *Water Res.*, **42**, 145~152(2008).
 25. Zhou, H. and Xie, Y., "Using BAC for HAA removal. Part 1: batch study," *J. Am. Water Works Assoc.*, **94**(4), 194~200 (2002).
 26. Baribeau, H., Krasner, S. W., Chinn, R. and Singer, P. C., "Impact of biomass on the stability of HAAs and THMs in a simulated distribution system," *J. Am. Water Works Assoc.*, **97**(2), 69~81(2005).
 27. Xue, C., Wang, Q., Chu, W. and Templeton, M. R., "The impact of changes in source water quality on trihalomethane and haloacetonitrile formation in chlorinated drinking water," *Chemosphere*, **117**, 251~255(2014).
 28. Bull, R. J., Krasner, S. W., Daniel, P. A. and Bull, R. D., "Health Effects and Occurrence of Disinfection Byproducts," American Water Works Association Research Foundation, Denver, Colorado(2001).
 29. Plewa, M. J. and Wagner, E. D., "Quantitative Comparative Mammalian Cell Cytotoxicity and Genotoxicity of Selected Classes of Drinking Water Disinfection By-products," Water Research Foundation, Denver, Colorado(2009).
 30. Gould, J. P., Fitchorn, L. E. and Urheim, E., "Formation of brominated trihalomethanes: extent and kinetics," In: Jolly, R. L. (Eds.), *Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects*, Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich (1983).
 31. Obolensky, A. and Singer, P. C., "Halogen substitution patterns among disinfection byproducts in the information collection rule database," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2719~2730 (2005).