한국환경과학회 봄 학술발표회지 제13권(제1호), 279~282, 2004
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, May. 21~22, 2004

PD1

수중 유기물 특성(친수성, 소수성)에 따른 염소처리시 소독부산물 생성능에 관한 연구

오순미*, 감상규[1], 김승현[2], 이민규[3]
제주도 광역수자원관리본부, [1]제주대학교 토목환경공학전공
[2]경남대학교 토목환경공학부, [3]부경대학교 화학공학부

1. 서 론

먹는물의 안전성을 확보하기 위해서는 여러 공정의 정수처리가 필요하며 마지막 공정에서는 미생물을 사멸하기 위해 일반적으로 염소소독을 행하고 있다. 그러나 염소소독시 수중에 잔류하고 있는 유기물과 반응하여 THMs, 할로아세트산(HAAs) 등 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)이 생성되어 이에 대한 관리문제가 심각하게 대두되고 있는 실정이다(송, 1997; Nissinen 등, 2000).

본 연구에서는 국내 상수원수에 존재하는 유기물 특성에 따른 DBPs의 특성을 규명하기 위해 이를 친수성 및 소수성 성분으로 분리하고, 그리고 DBPs의 생성에 많은 연구가 수행되고 있는 대표적인 소수성 성분인 휴믹산을 대조시료로 하여 이들 각각을 유기물 농도, Cl^- 농도, Br^- 농도, pH와 접촉시간, 염소주입량 등의 다양한 조건하에서 염소소독하였을 때 생성되는 DBPs(THMs, HAAs)의 생성 특성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에 사용한 용존 유기물에 따른 소독부산물 생성능 조사를 위해 국내 상수원수에서 유기물을 분리하여 사용하였다. 국내 상수원수로서는 경남 함안군 칠서취수장에서의 낙동강 원수를 사용하였고, 이를 정밀여과 및 역삼투압에 의해 농축하였고, 이를 standard methods(1998)의 방법에 따라 친수성(HPI) 및 소수성(HPO) 성분으로 분리하여 50배 희석하여 사용하였다. 대조 유기물로 사용된 휴믹산(HA)은 5 g/L으로 조제한 후 여과, 1 mg/L의 농도로 희석하여 사용하였다.

DBPs의 전처리 방법은 시료 1 L당 2 mL의 주입비로 pH 8의 borate buffer solution을 주입하고 필요시 H_2SO_4와 NaOH로 시료를 pH 7로 조절하였다. 완충된 시료를 갈색병에 3/4만큼 채운 후 시수 표면에 hypochlorite-buffer solution을 주입하였다. 용기의 bottle cap으로 밀봉하여 수회 흔든 후 완충된 시료로 용기의 headspace 없이 가득 채운 후 10회 이상 흔들고 20℃ incubator에서 배양하였다. 이때 사용된 차아염소산나트륨은 유효염소가 12%인 용액을 초순수로 희석하여 2,000mg/L 표준용액을 제조하였으며 매 실험시 마다 다시 제조하여 사용하였다.

배양된 시료에서 생성되는 DBPs 중 THMs은 Purge & Trap장치를 이용하여 GC/MS로 THM 표준용액(supelco, USA)의 검량선을 작성한 후 시험용액중의 chloroform ($CHCl_3$),

bromodichloromethane ($CHCl_2Br$), dibromochloromethane ($CHClBr_2$), bromoform ($CHBr_3$)의 농도를 각각 측정하였으며, 합하여 총트리할로메탄(TTHM)을 측정하였다. HAAs는 USEPA 552.1(USEPA, 1995) 방법으로 GC-ECD(Varian CP 3800)로 HAA 표준물질의 순도가 96%이상을 사용하여 검량선을 작성한 후 monochloroacetic acid(MCAA), monobromoacetic acid(MBAA), dichloroacetic acid(DCAA), trichloroacetic acid (TCAA), bromochloroacetic acid(BCAA), bromodichloroacetic acid (BDCAA), dibromoacetic acid (DBAA), chlorodibromoacetic acid(CDBAA), tribromoacetic acid(TBAA) 등 9종의 HAA를 분석하였다. 그리고 실험 하기전에 시료중에 남아있는 잔류염소에 의한 추가적인 소독부산물의 생성을 막기 위하여 Na_2SO_3 를 넣어 전처리 하였다.

염소 접촉시간의 영향은 시료에 초순수로 희석된 차아염소산나트륨 용액을 가하여 수회 흔든 후 잔류염소 농도가 1 mg/L이 되도록 조제하고, 이것을 BOD 병에 분취하여 20℃ Incubator에서 0.5-144시간의 경과후 TTHM 및 HAAs를 측정하였다. 유기물 농도의 영향은 원 시료의 경우 30-70배, humic acid는 0.2-2.0 mg/L의 농도로 희석하고, 희석된 차아염소산나트륨 용액을 가하여 수회 흔든 후 잔류염소 농도가 1mg/L이 되도록 조제한 후 BOD 병에 분취하여 20℃ Incubator에서 24시간 보관 후 TTHM 및 HAAs를 측정하였다. Cl^- 및 Br^- 농도의 영향은 시료에 전자의 경우 0-100mg/L 농도에서, 후자의 경우 0-2.0 mg/L의 농도 및 잔류염소 1 mg/L 를 가하고 24시간 배양 후 TTHM 및 HAAs를 측정하였다.

염소 주입농도의 영향은 분석시료에 차아염소산나트륨 용액을 가하여 수회 흔든 후 잔류염소 농도가 0.7, 1.7, 2.7mg/L이 되도록 조제하고, BOD 병에 분취하여 20℃ Incubator에서 24시간 보관 후 TTHM 및 HAAs를 측정하였다. pH의 영향은 시료를 각각 6.06, 7.06, 8.06로 pH를 조정한 후 차아염소산나트륨 용액을 가하여 수회 흔든 후 잔류염소 농도가 1.0 mg/L이 되도록 한 후 BOD 병에 분취하여 20℃ Incubator에서 24시간 보관 후 TTHM 및 HAAs를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염소 접촉시간의 영향

염소 접촉시간의 경과에 따른 상수원수로부터 분리한 HPO의 THM 구성성분 변화는 처음 $CHCl_3$만이 생성되면서 계속 증가하는 경향을 보였으며, 86%이상으로 TTHM 생성에 기여하였으며, $CHClBr_2$, $CHBr_3$는 검출되지 않았다. HAAs의 구성성분은 DCAA, TCAA가 95%이상으로 대부분을 차지하였다. 염소와 처음 반응하여 DCAA가 TCAA보다 높은 농도로 검출되면서 주도 하였지만, 6시이후 부터는 TCAA가 DCAA보다 높은 농도로 나타나면서 주도하였고, 시간 경과에 따라 농도로 증가하였다. 미량이지만 BCAA도 검출되었으나 MCAA, MBAA, BDCAA, DBAA, CDBAA, TBAA는 검출되지 않았다.

HPI는 THM 구성성분 변화는 처음 염소와 반응하였을때 $CHCl_3$, $CHCl_2Br$이 생성되면서 이후 계속 증가하여 TTHM농도에 기여하였다. 그러나 시간의 경과할수록 TTHM 농도에 $CHCl_3$이 주도하는 것으로 사료된다. HAAs의 구성성분은 DCAA, TCAA, BCAA가 대부분을 차지하였다. 소수성 성분과는 달리 미량이지만 DBAA도 검출되었고 시간 경과

에 따라 다소 증가하는 경향을 보였다.

HA의 THM 구성성분 변화는 처음 염소와 반응하였을때 $CHCl_3$ 이 TTHM에 89.6%를 차지하였으며, 시간의 경과에 따라 계속 증가하고 있는 반면 처음에 생성된 $CHCl_2Br$은 감소하면서 6시 이후에는 전혀 검출되지 않았다. 따라서 $CHCl_3$만이 TTHM을 주도하는 것으로 HPI, HPO와 차이를 보였다.

3.2. 유기물, Cl^-, Br^-농도의 영향

유기물농도의 증가에 따라 TTHM 및 HAAs 농도가 증가하는 경향을 보였으며, TTHM 보다 HAA가 모두 높게 나타났다. 그리고 유기물 종류에 따른 영향은 HA> HPO> HPI의 순으로 감소함을 알 수 있었다.

Cl^- 농도는 DBPs의 생성에 영향을 거의 미치지 않았으며, Br^-농도 영향은 농도가 증가할수록 TTHM은 3-9배, HAAs는 1.0-1.8배 높았으며, DBPs의 종류도 chlorinated THM가 brominated THM으로 치환됨을 알 수 있었다. 즉, THM의 경우 $CHCl_3$와 $CHBrCl_2$에서 $CHClBr_2$ 와 $CHBr_3$ 쪽으로 치환되었고, HAAs의 경우 이것이 없을 경우에는 DCAA 와 TCAA이 대부분을 차지하였으나 Br^-농도 증가에 따라 이들의 구성비율은 크게 감소하였으며 brominated HAAs 즉, BCAA, DBAA가 높게 나타났으며, BCAA에서 DBAA로 치환된 HAA가 더 높게 검출되었다. 그리고 HA의 경우 다른 유기물에서 검출되지 않은 TBAA가 HAAs의 50% 이상을 차지 하였다.

3.3. 염소 주입농도의 영향

DBPs의 생성에 미치는 염소 주입농도의 영향을 검토한 결과 염소주입량이 증가함에 따라 TTHM 및 HAAs의 생성값이 크게 증가 하였다. 즉, 잔류염소가 0.7 mg/L에서 2.7 mg/L로 증가하였을 때 HPO의 경우 TTHM 4.21 ug/L, HAAs 6.33 ug/L에서 5.69 ug/L, 8.50 ug/L 으로, HPO의 경우 4.36 ug/L, 6.08 ug/L에서 5.29 ug/L, 8.97ug/L 으로, HA의 경우 5.15 ug/L, 25.53 ug/L에서 11.33 ug/L, 48.55 ug/L 으로 각각 크게 증가하였다. 그리고 HAAs가 TTHM보다 1.4 - 4.9배 더 높게 나타났다. 그러나 잔류염소농도가 증가하여도 TTHM과 HAAs의 구성비는 거의 비슷하게 나타났다.

3.4. pH의 영향

DBPs의 생성에 미치는 pH의 영향을 검토하기 위해 시료의 pH를 6.06, 7.06, 8.06 등으로 변화시킨 후 이의 생성특성을 검토하였다. pH가 증가함에 따라 TTHM 생성 비율은 HPI의 경우 각각 27, 37, 40%, HPO의 경우 각각 33, 36. 47%, HA의 경우 24, 25, 25%로 pH가 증가함에 따라 증가하였으나, HAA의 생성 비율은 HPI의 경우 74, 63, 60%, HPO의 경우 67, 63. 60%, HA의 경우 77, 75, 75%로 감소하였다. 이러한 결과로 DBPs 생성은 pH와 상당한 관련이 있을 것이라 사료된다. 즉, 알카리성으로 갈수록 소독부산물중 TTHM 생성은 증가하고 HAAs는 감소되었다.

4. 결 론

3종류의 유기물(HPO, HPI, HA)의 염소처리시 DBPs의 생성능에 관한 연구를 수해아여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 염소접촉시간이 증가할수록 TTHM 및 HAAs의 농도는 증가하였으며, TTHM보다 HAAs가 모두 높게 나타났다.
2) 유기물 농도가 증가 할수록 TTHM 및 HAAs 농도가 증가하는 경향을 보였으며, TTHM보다 HAA가 모두 높게 나타났고, Cl 농도의 영향은 거의 없었으며, Br^- 은 농도가 증가할수록 농도가 증가할수록 TTHM은 3-9배, HAAs는 1.0-1.8배 높았으며, DBPs의 종류도 chlorinated THM가 brominated THM으로 치환됨을 알 수 있었다.
3) Hydrophobic, Hydrophilic, humic acid의 염소주입량이 증가함에 따라 TTHM 및 HAAs의 생성값이 크게 증가 하였고, pH의 영향은 알카리성으로 갈수록 소독부산물 중 TTHM 생성은 증가하고 HAAs는 감소됨을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술과 한국과학재단으로 지원받은 경남대학교 연안역 폐자원 및 환경연구센터의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

송영철, 1997, 제주도 지하수의 염소처리시 Trihalomethanes의 생성특성에 관한 연구, 제주대학교 대학원 석사학위논문, 52pp.

Nissinen, T.K., T. Vartiainen and P.J. Martikainen, 2000, The effect of pipe cleaning on disinfection by-products, Texts of Posters of 1st World Water Congress of the International Water Association, Paris, France, 3-7 July, Np-051.