

## 정수장에서 소독부산물의 생성특성

이동석 · 민병섭 · 박선구\*\* · 김정화\* · 류재근\*\*

강원대학교 환경공학과

\*국립환경연구원 물환경연구부

\*\*한국환경기술진흥원

## Formation Characteristics of DBPs by Chlorination in Water Treatment Plant

Dong-Seok Rhee · Byoung-Seob Min · Sun-Ku Park\*\* · Joung-Hwa Kim\* · Jae-Keun Rhyu\*\*

Department of Environmental Engineering, The University of Kangwon Chuncheon, 200-701, Korea

The National Institute of Environmental Research

\*Water Quality Research Department, Incheon, 404-170, Korea

\*\*Korea Institute of Environmental Science and Technology, Seoul, 122-040, Korea

**Abstract** : This study was carried out to investigate the formation of DBPs(Disinfection By-products) such as trihalomethane(THMs) and haloacetic acid(HAAs) by chlorination in raw water and finished water of Water Treatment Plant(WTP). The formation of THMs was increased with the increase of pH and reaction time. HAAs was found as a high formation at a pH 7 and low formation at pH 9. THMFP(Trihalomethane Formation Potential) was the highest formation potential in raw water of Pu-1 and the lowest in raw water of Pa-1. In case of HAAFP(Haloacetic acid formation potential), So-1 showed the highest value, while Pa-1 showed the lowest value. It was investigated the relationship between HAAs and organic matters which were described as DOC(dissolved organic carbon) and UV<sub>254</sub>. In both DOC and UV<sub>254</sub> versus HAAFP, Pu-1 showed the good correlation coefficients( $r^2$ ) with 0.95 and 0.84, respectively. For three WTP investigated, DBPs(THMs + HAAs) was shown over the range of 42.00~49.36 $\mu$ g/L. This result might be due to the different characteristic of organic matters in raw water and the difference of chlorine dosage for a water treatment.

**keywords** : Trihalomethane, Haloacetic acids, Formation potential, Dissolved organic carbon

### 1. 서 론

과학문명의 발달에 따라 생활수준 향상과 함께 편안하고 안락한 생활환경 여건 추구하고 건강에 대한 관심이 크게 높아짐에 따라 먹는물에 대한 국민들의 관심이 급격히 증대하고 있다.<sup>1)</sup>

약 100년 전부터 장티푸스, 콜레라와 같은 수인성 전염병으로부터 시민들에게 안전한 먹는물을 공급하는데 소독제인 염소가 중요한 역할을 하여 왔다.<sup>2)</sup> 염소는 비교적 큰 소독력, 잔류염소의 보전성, 경제성 등으로 수돗물의 소독제로써 가장 많이 이용되어 왔으며 그 동안 이를 대체할 수 있는 소독방법이 끊임없이 모색되어 왔으나, 아직까지 뚜렷한 대안이 제시되고 있지 않다.<sup>3-5)</sup>

최근 들어 미국 등 선진국에서는 바이러스, 장 기생 원생동물(Giardia, Cryptosporidium) 등 이른바 수인성 "신종미생물"에 의한 발생사례가 증가하고 있다. 특히 1993년 미국 Wisconsin주의 Milwaukee에서는 먹는물에 포함된 원생동물에 의하여 Cryptosporidiosis에 의한 급성위장염 환자가

400,000명이 발생하였으며, 이중 4,000명 이상이 병원에서 치료를 받았고, 적어도 50명 이상이 이로 인해 사망하였으며, 이외에 네바다 주, 오레건 주, 조지아 주 등에서 Cryptosporidiosis가 발병하였다고 보고되었다.<sup>6)</sup>

국내에서는 먹는물 중 미생물에 의한 수인성 질환 발생이 아직 보고된 바는 없으나 김혜선 등<sup>7)</sup>과 이목영 등<sup>8)</sup>에 의하면 국내 상수원수 중에서 지아디아와 크립토스포리디움이 검출되고 있다고 보고하였으며 최근 몇년전부터는 수돗물에서 바이러스 검출과 관련하여 사회적으로 많은 논란의 대상이 되었다.

이에 환경부에서는 환경정책적으로 보다 안전하고 신뢰성 있는 수돗물을 국민들에게 제공하기 위하여 우리나라 특성에 맞도록 병원성 미생물을 효율적으로 관리하기 위하여 미국 EPA를 근거로 여과공정 및 소독공정 등의 정수처리 규정을 마련하였다. 또한 소독공정 처리규정에 따라 부수적으로 발생하는 소독부산물을 효율적으로 관리하기 위하여 할로초산류를 먹는물 수질기준에 새로이 규정하였다.

USEPA에서는 소독제와 소독부산물에 관한 규정(Disinfectant/Disinfection By-product (D/DBPs) rule)에 1단계로 1998년 12월 이후 트리할로메탄(Trihalomethane, THMs) 80 $\mu$ g/L, 할로초산(Haloacetic acid, HAAs) 60 $\mu$ g/L를 규제하고

\* To whom correspondence should be addressed.  
nierpsk@hanmail.net

있다. 2003년 이후 2단계를 적용하여 THMs  $40\mu\text{g/L}$ , HAAs  $30\mu\text{g/L}$ 로 강화할 예정이다.<sup>9)</sup> 국내의 경우 1990년에 THMs을 먹는물 수질기준으로 정하여 지금까지 시행하고 있으며, Dichloroacetic acid(DCAA)와 Trichloroacetic acid(TCAA)은 2002년 7월부터 먹는물 수질감시항목<sup>10)</sup>으로 지정하여 모니터링하여 왔다. 소독규정 강화에 따라 정수장에서 병원성 미생물을 효율적으로 관리하기 위하여 정수처리 규정이 마련되었으며 정수처리 규정 중 소독규정 강화에 따라 부수적으로 생성될 수 있는 소독부산물인 할로초산류인 DCAA(dichloroacetic acid)와 TCAA(trichloroacetic acid) 두 항목을 합하여 2002년 7월 1일부터 먹는물 수질기준에 100ppb의 농도로 규정하였다. 시설용량 1일 100,000톤 이상인 정수장은 2003년 1월 1일부터, 1일 100,000톤 미만인 정수장은 2004년 7월 1일 이후 시행할 예정이다.<sup>11)</sup>

지금까지 국내에서는 염소소독시 소독부산물에 대한 조사연구 자료가 부족할 뿐만 아니라 생성특성 등의 구체적인 메카니즘 규명에 대한 조사연구가 미흡하여, 이들에 대한 보다 구체적이고 지속적인 조사연구가 필요하며, 이러한 연구를 통하여 정수장에서의 염소소독시 소독부산물에 대한 보다 효율적인 관리와 안전하고 신뢰성 있는 먹는물 확보에 커다란 기여를 할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 소독부산물인 트리할로메탄과 할로초산류의 발생현황 및 생성특성을 파악하기 위해서 상수원수 네 지점과 K, P, N 정수장의 세 정수장에 대한 정수에서 소독부산물 생성과 유기물과의 비교 분석을 하였다. 이러한 조사연구 결과를 토대로 정수장에서 염소 소독 공정시 발생하는 소독부산물의 생성을 저감시키기 위한 기초자료로 활용하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료채취

시료는 한강의 상류 및 하류지역의 상수원수와 같은 상수원수를 사용하는 정수장에서의 정수를 4회에 걸쳐 채취하였다. 시료채취 대상 지점 중 상수원수의 경우 한강상류의 so-1, 한강하류의 pa-1, am-1 및 pu-1 원수를 채취하였다. 정수장의 정수는 한강의 상수원수를 이용하는 P, N, K 정수장의 세 곳을 선택하여 시료를 채취하였다. 시료채취는 시료 중에 존재하는 THMs를 정확히 정량하기 위하여 바이얼 유리병(100ml)에 기포가 생기지 않도록 압축도구를 사용하여 표준 알루미늄 뚜껑(20m)과 테프론 마개(19mm)와 함께 조심스럽게 밀봉하였다. 시료를 채취한 후 잔류염소에 의한 추가적인 THMs와 HAAs 생성을 억제하기 위하여 소량의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 와  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 을 첨가하였다.

### 2.2. 분석방법

채취한 시료는  $4^\circ\text{C}$ 에서 냉장보관한 다음,  $0.45\mu\text{m}$  membrane filter(nitro cellulose, Millipore)로 여과 후 Dissolved Organic Carbon(DOC)과 254nm에서의 UV흡광도를 측정하였다. DOC의 경우 일본의 Shimadzu 사의 TOC 5000인

TOC-Analyzer으로 측정하였고,  $\text{UV}_{254}$ 는 10mm 석영 셀을 이용하여 BIO-TEK KONTRON 사의 UVICON 943인 UV-VIS spectrophotometer로 분석하였다. pH는 이온전극법에 의한 Orion 940인 pH meter를 사용하여 측정하였다.  $\text{KMnO}_4$  소비량과 경도, 암모니아성 질소는 먹는물 수질공정시험방법에 따라 분석하였으며, 잔류염소농도 측정은 DPD 방법[AWWA, 1998]을 사용하여 미국 HACH 사의 46700인 Colorimeter로 분석하였다. 또한 탁도 측정은 HACH사의 2100N인 Turbidimeter를 사용하였다. THMs(chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, broform) 분석은 미국의 Hewlett Packard 사의 HP5890 Series II인 GC-ECD(Gas Chromatograph-Electron Capture Detector)를 사용하여 시료 40mL에 n-헥산 10mL를 넣어 일정시간 동안 흔들어 준 다음 n-헥산 층을 시험용액으로 하는 먹는물 수질공정시험방법에 따라 분석하였다.

HAAs(monochloroacetic acid, monobromoacetic acid, dibromoacetic acid, bromochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid) 분석은 GC/MSD를 사용하여 액체-액체 추출법으로 산성조건에서 추출한 후 황산/메탄올 용액으로 메틸 유도체화하는 EPA Method 552.2법에 따라 분석을 하였다(Fig. 1).<sup>12)</sup>

### 2.3. 실험방법

상수원수에서의 소독부산물 생성특성 실험은 염소 주입량을  $5\text{mg/L}$ 로 하여  $20\pm 2^\circ\text{C}$ 의 항온조건에서 pH는 5, 7, 9로 조정하고 6, 12, 24, 48hr의 반응시간으로 실험하였다. 상수원수의 소독부산물 생성능(Formation Potential) 측정은

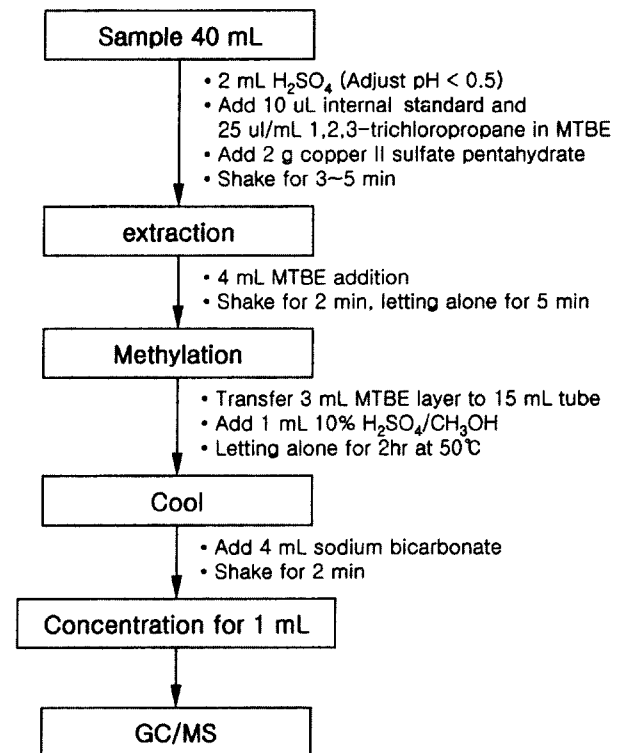


Fig. 1. Schematic diagram of HAAs analytical method.

25±2°C의 항온조건에서 phosphate buffer를 이용하여 pH를 7.0으로 고정시키고 DOC 농도의 4배에 해당하는 염소를 주입(약 15ppm)<sup>13)</sup>한 후 반응시간을 7일로 하여 실험을 수행하였다.<sup>14)</sup>

### 3. 연구결과 및 고찰

#### 3.1. 원수와 정수 수질 특성

##### 3.1.1. 상수원수의 수질특성

소독부산물의 전구물질은 아직까지 성분, 구조 등이 정확히 밝혀져 있지 않으며 또한 상수원수의 수질 차이 때문에 정확한 정량이 어려운 실정이다. 따라서 DOC(Dissolved organic carbon), UV<sub>254</sub> 등의 유기물량을 측정함으로써 간접적으로 정량을 하고 있다.

상수원수 별 소독부산물의 전구물질을 정량하기 위한 DOC, UV<sub>254</sub>, Specific Ultraviolet Absorbance(SUVA)<sup>6)</sup>와 그의 수질특성을 파악하기 위한 항목들에 대한 분석결과를 Table 1에 나타내었다. DOC의 경우 2.77~3.31mg/L, UV<sub>254</sub>는 0.102~0.110cm<sup>-1</sup>로 나타났다. SUVA는 수중의 유기물 중 휴믹물질의 특성을 나타내거나 소독부산물의 생성 반응을 평가하기 위한 지표로서 이용되는데, so-1 원수에서 평균 3.73 L/mg·m로 높게 나타났으며, pa-1은 3.69L/mg·m로, am-1과 pu-1은 각각 3.21 L/mg·m, 3.32 L/mg·m로서 낮게 나타났다. so-1원수의 SUVA가 다른 지역에 비해 다소 높게 나타난 것은 하수 및 폐수 등에 의한 인위적인 유기성 오염물질은 거의 없고, 자연유기물(Natural

organic matter; NOM)이 상당 부분 존재하고 있어 UV<sub>254</sub>를 흡수하는 소수성 humic acid의 비율이 높기 때문인 것으로 판단된다.

##### 3.1.2. 정수장별 소독 및 수질특성

한강수계를 상수원수로 사용하고 있는 정수장 세 곳을 대상으로 총 4회에 걸쳐 소독현황 및 정수(finished water)의 수질현황을 조사하였다(Table. 2). 정수장 별 소독현황을 살펴보면 K 정수장의 경우 평균 2.5mg/L의 농도를 투입하였고 N 정수장은 2.5mg/L, P 정수장은 3.1mg/L을 투입하고 있는 것으로 조사되었다. 정수 중 잔류염소 농도는 K 정수장의 경우 1.5mg/L, N 정수장은 0.97mg/L, P 정수장은 0.98mg/L이었다. 정수의 수질현황은 K 정수장의 경우 DOC 2.4mg/L, UV<sub>254</sub> 0.079cm<sup>-1</sup>, KMnO<sub>4</sub> 소비량 1.9mg/L, 경도 67mg/L, 탁도 0.09NTU이었고, N 정수장의 DOC 2.6mg/L, UV<sub>254</sub> 0.079cm<sup>-1</sup>, KMnO<sub>4</sub> 소비량 2.0mg/L, 경도 59mg/L, 탁도 0.07NTU로 조사되었다. 또한 P 정수장의 경우 DOC 2.6mg/L, UV<sub>254</sub> 0.086cm<sup>-1</sup>, KMnO<sub>4</sub> 소비량 1.5mg/L, 경도 53mg/L, 탁도 0.09mg/L로 조사되었으며, 세 곳의 정수장의 수질은 비슷한 수준으로 나타났다.

#### 3.2. 상수원수의 영향인자에 따른 소독부산물 생성 특성과 생성능 평가

##### 3.2.1. 영향인자에 따른 소독부산물 생성특성

###### 3.2.1.1. pH에 따른 소독부산물 생성

염소량을 5mg/L 주입하여 pH에 따른 소독부산물 생성특

Table 1. Raw water quality parameter(n=4)

Item	So-1	Pa-1	Am-1	Pu-1
pH	7.0±0.1	7.3±0.5	7.4±0.7	7.3±0.6
DOC (mg/L)	2.77±0.18	2.87±0.20	3.30±0.11	3.31±0.33
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.103±0.009	0.102±0.007	0.104±0.004	0.110±0.006
SUVA (L/mg·m)	3.73±0.18	3.56±0.14	3.21±0.09	3.32±0.16
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	0.035±0.035	0.104±0.070	0.125±0.086	0.080±0.051
KMnO <sub>4</sub> Consumption (mg/L)	7.7±3.5	6.4±2.5	8.8±4.6	7.6±2.5
Hardness (mg/Las CaCO <sub>3</sub> )	22±3	58±9	74±8	63±3
Turbidity (mg/L)	15.67±12.40	13.62±14.61	14.11±11.64	11.59±9.67

Table 2. Finished water quality parameter(n=4)

	K WTP	N WTP	P WTP	
pH	7.2±0.1	7.2±0.1	7.2±0.1	
DOC (mg/L)	2.4±0.1	2.6±0.1	2.6±0.1	
UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.079±0.004	0.079±0.005	0.086±0.004	
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	ND	ND	ND	
KMnO <sub>4</sub> Consumption (mg/L)	1.9±0.6	2.0±0.2	1.5±0.8	
Hardness (mg/Las CaCO <sub>3</sub> )	67±4	59±1.3	53±6	
turbidity (NTU)	0.09±0.01	0.07±0.01	0.09±0.00	
Chlorine (mg/L)	dose	2.5±0.2	2.5±0.04	3.1±0.4
	residual	1.49±0.10	0.97±0.04	0.98±0.04

성을 살펴보면 THMs의 경우 pH 5에서 pH 9까지 증가할 수록 생성이 증가되는 경향을 나타내었다. HAAs의 생성량은 pH 7 즉 중성조건에서 93.16 $\mu\text{g/L}$ 로 높게 생성되었고, 알칼리성 영역에서 74.28 $\mu\text{g/L}$ 로 낮게 생성되었다(Fig.2).

트리할로메탄 중 클로로포름(chloroform, CF)이 가장 많이 생성되었으며 pH 증가에 따라 그 생성량도 증가하였다. 이는 전구물질인 부식산의 용해성이 높아져 수용액내에서 분자들의 활동성이 증가하고 OH<sup>-</sup>이온의 농도가 높아질 수록 chloroform의 생성반응 속도가 빨라지기 때문인 것으로 판단된다. 브로모디클로로메탄(bromodichloromethane, DCBM)은 pH 5에서 pH 9로 증가함에 따라 5.74 $\mu\text{g/L}$ 에서 9.51 $\mu\text{g/L}$ 으로 생성량이 증가하였다. 디브로모클로로메탄(dibromo-

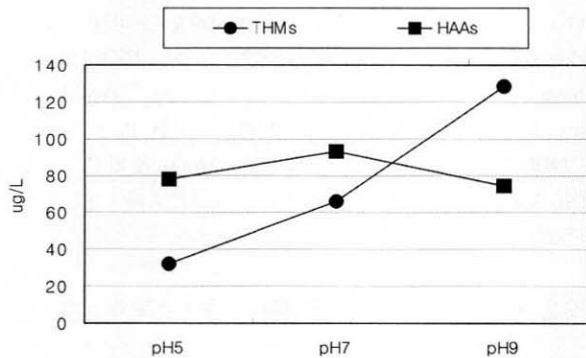


Fig. 2. Formation of DBPs with pH in Pa-1(reaction time: 24hr).

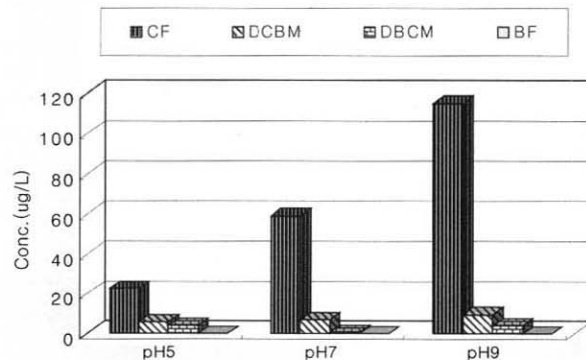


Fig. 3. Variation of THMs with pH in Pa-1(reaction time: 24hr).

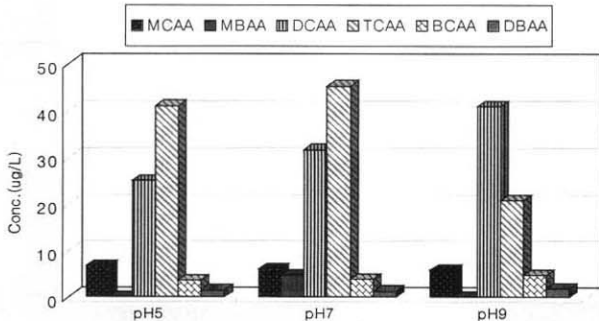


Fig. 4. Variation of HAAs with pH in Pa-1(reaction time: 24hr).

chloromethane, DBCM)은 pH에 따라 비슷한 농도의 생성량을 보였다. 그러나 브로모포름(bromoform, BF)은 pH와 상관없이 생성되지 않았다(Fig. 3).

할로초산의 경우 트리클로로아세트산(trichloroacetic acid, TCAA)은 pH 7에서 가장 높게 생성되었으나 pH 9에서 20.8 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮게 생성되었다. 또한 pH 5에서는 pH 7 보다는 낮게 생성되었으나 비슷한 농도로 나타났다. 디클로로아세트산(dichloroacetic acid, DCAA)은 pH의 증가에 따라 생성농도가 증가하는 경향을 보였다. 브로모클로로아세트산(bromochloroacetic acid, BCAA)은 pH가 높아짐에 따라서 그 생성량도 증가되었다. 디브로모에세트산(Dibromoacetic acid, DBAA)은 pH가 중성조건에서 낮게 생성되었으며 알칼리성 영역에서 생성량이 다소 높게 생성되었다. 모노클로로아세트산(monochloroacetic acid, MCAA)은 pH가 증가함에 따라서 생성량이 감소하는 경향을 보였다. 모노브로모아세트산(monobromoacetic acid, MBAA)은 중성조건인 pH 7에서만 생성되었다(Fig. 4).

3.2.1.2. 반응시간에 따른 소독부산물 생성

반응시간에 따라 생성되는 소독부산물의 생성량 변화는 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었다. THMs의 경우 반응시간에 따라 생성량이 비례 증가하는 것으로 나타났으며, HAAs는 반응시간 24시간 이전에는 빠르게 증가하다가 그 이후 생성량은 서서히 증가되는 경향을 나타내었다(Fig. 5).

THMs 중 CF는 반응시간에 따라 생성량이 증가함을 나타내었다. DCBM, DBCM은 CF와 같이 반응시간에 따른 생성량이 증가됨을 나타내었으나 BF는 반응시간과 상관없이 생성되지 않았다(Fig. 6). 할로초산 중 TCAA의 농도 분포는 초기 6시간에서는 16.87 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났으며, 반응시간이 증가함에 따라 19.47 $\mu\text{g/L}$ , 28.84 $\mu\text{g/L}$ , 38.13 $\mu\text{g/L}$ 로 생성량이 증가하였다. DCAA의 농도 분포는 6시간 경과 후 13.09 $\mu\text{g/L}$ , 그 이후에는 15.43 $\mu\text{g/L}$ , 21.23 $\mu\text{g/L}$ , 22.03 $\mu\text{g/L}$ 로 증가하였으며, 반응초기에는 급속히 증가하다가 24시간 이후 생성량이 증가하지 않고 일정하게 나타났다. BCAA와 DBAA는 초기 6시간에서 12시간 동안 각각 2.88 $\mu\text{g/L}$ , 1.37 $\mu\text{g/L}$ 에서 3.01 $\mu\text{g/L}$ , 1.65 $\mu\text{g/L}$ 로 증가하였고 24시간 이후에는

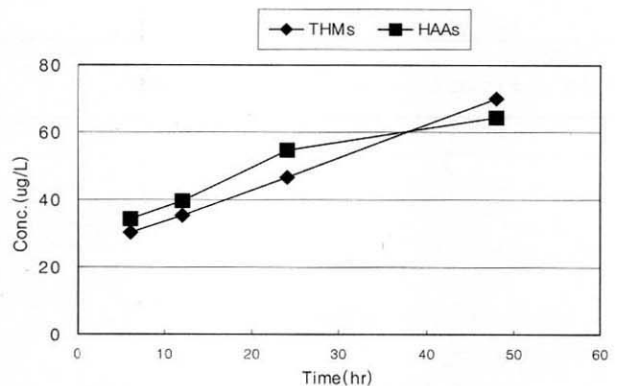


Fig. 5. Formation of DBPs with reaction time in Pa-1 (pH=7).

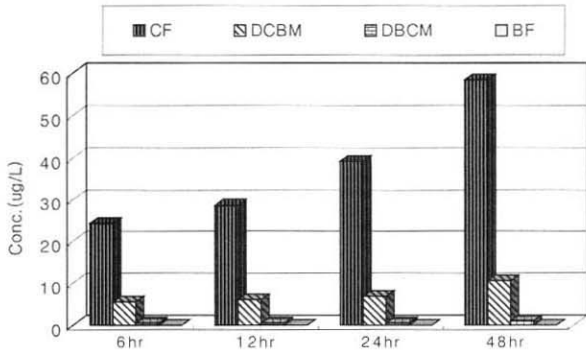


Fig. 6. Variation of THMs with reaction time in Pa-1 (pH=7).

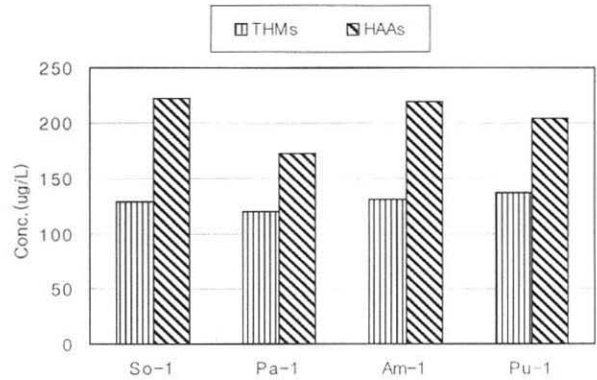


Fig. 8. DBPs formation potential of four raw water.

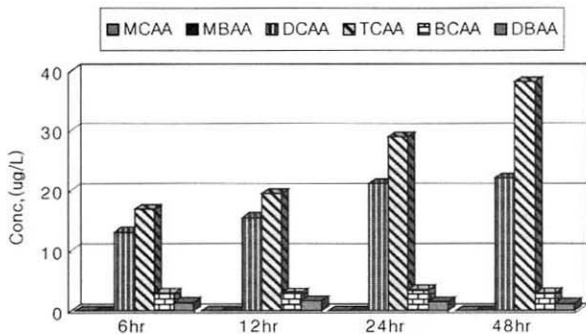


Fig. 7. Variation of HAAs with reaction time in Pa-1 (pH=7).

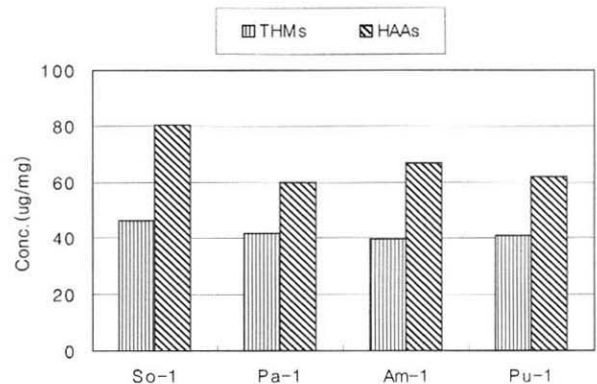


Fig. 9. DBPs reaction yield of four raw water.

감소하는 경향을 보였다. MCAA와 MBAA의 경우 반응시간에 무관하게 생성되지 않았다(Fig. 7).

### 3.2.2. 상수원수의 소독부산물 생성능 평가

#### 3.2.2.1. 소독부산물 생성능

DOC 농도의 4배에 해당되는 염소를 주입한 후 소독부산물의 생성능을 살펴보면 네 곳의 원수에서 할로초산이 트리할로메탄보다 많이 생성되는 것으로 나타났다. 각 지점별 소독부산물은 THMFP(Trihalomethane Formation Potential)의 경우 pa-1 지점에서 최저치, pu-1 지점에서 최대치를 나타냈다. HAAFP(Haloacetic acid Formation Potential)는 pa-1 지점의 원수가 최저치를, so-1 지점의 원수가 최대치를 나타냈다(Fig. 8). 용존 유기탄소(DOC)에 대한 소독부산물의 생성능에 대한 Reaction Yield를 살펴보면 THMFP yield의 경우 최저 39.82 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 에서 최고 46.18 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 의 범위를 나타내었으며 am-1 지점의 원수가 가장 낮은 생성량을 보였고, so-1 지점의 원수가 높은 생성량을 보였다. HAAFP yield의 경우 최저 60.02 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 에서 최고 80.38 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 이었고 pa-1지점의 원수가 낮고 so-1 지점의 원수가 높게 나타났다(Fig. 9).

#### 3.2.2.2. 생성인자와 소독부산물 생성과의 상관관계

부식질의 정확한 정성·정량 분석이 어려워 이들의 농도를 간접적으로 정량할 수 있는 DOC, UV<sub>254</sub>, KMnO<sub>4</sub> 소비량의 측정을 통해 부식질과 소독부산물 생성능과의 상관성

을 조사하였으며, 지점별로 유기물 항목과 소독부산물 생성능으로부터 상관성을 조사한 결과를 Table 3에 나타내었다. THMFP에 대한 유기물과의 상관관계를 살펴보면 DOC의 경우 0.58~0.99의 상관성( $r^2$ )을 가지고 있으며 지점별로는 so-1과 pu-1 지점의 원수에서는 상관성이 높은 반면 am-1 지점에서는 상대적으로 낮은 상관성을 보였다. UV<sub>254</sub>와의 상관성은 am-1 원수가 0.42~0.92로 낮은 상관성을 보이고 있으며 pu-1 원수에서는 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다. KMnO<sub>4</sub> 소비량과의 관계는 -0.56~0.49로 so-1를 제외한 세 지점의 원수에서 낮은 상관성을 보였다. HAAFP에 대한 유기물과의 상관관계를 살펴보면 DOC와의 상관관계( $r^2$ )는 -0.43~0.95의 상관성을 가지고 있으며 am-1 원수에서 매우 낮은 상관성을 보였고, pu-1 원수에서는 높은 상관성을 보였다. UV<sub>254</sub>와의 경우 -0.03~0.84로 pa-1과 am-1 원수에서 매우 낮은 상관성을 보였으나, so-1과 pu-1 원수에서 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다. KMnO<sub>4</sub> 소비량은 -0.7~0.7의 상관성을 보이고 있으며 so-1 원수를 제외한 세 지점의 원수에서 매우 낮은 상관관계를 보였다. 이상의 결과를 요약하면 so-1원수와 pu-1 원수에서의 DOC, UV<sub>254</sub>와 소독부산물의 생성능은 높은 상관성을 보였으나 pa-1과 am-1 원수에서 상대적으로 낮은 상관관계를 나타냈다. 또한 so-1 원수를 제외한 세 원수에서 KMnO<sub>4</sub> 소비량과 소독부산물의 생성능 사이의 상관성은 매우 낮은 관계를 보였다.

3.3. 정수장의 소독부산물 생성특성

각 정수장 별 THMs과 HAAs의 생성량은 Fig. 10~Fig. 11에 나타내었다. 트리할로메탄의 정수장 별 생성현황은 K 정수장의 경우 CF 20.09 $\mu\text{g/L}$ , DCBM 5.01 $\mu\text{g/L}$ , DBCM 0.55 $\mu\text{g/L}$ , 총 트리할로메탄은 25.64 $\mu\text{g/L}$ 가 생성되었다. N 정수장은 CF 19.63 $\mu\text{g/L}$ , DCBM 4.58 $\mu\text{g/L}$ , DBCM 0.43 $\mu\text{g/L}$ 가 생성되었고, 총트리할로메탄의 생성량은 24.64 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. P 정수장에서 생성량은 CF 26.65 $\mu\text{g/L}$ , DCBM 5.77 $\mu\text{g/L}$ , DBCM 1.93 $\mu\text{g/L}$ 이었으며 총트리할로메탄은 34.28 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 조사되었다. 세 정수장 모두에서는 BF가 검출되지 않았으며 조사대상 정수장 중 P 정수장에서 가장 많이 생성되었다. 할로초산의 정수장 별 생성량을 살펴보면 K 정수장에서 TCAA 11.11 $\mu\text{g/L}$ , DCAA 6.36 $\mu\text{g/L}$ , BCAA 2.1 $\mu\text{g/L}$ , DBAA 0.82 $\mu\text{g/L}$ 이 생성되었으며 총 생성량은 20.38 $\mu\text{g/L}$ 이었다. N 정수장은 TCAA 9.81 $\mu\text{g/L}$ , DCAA 5.05 $\mu\text{g/L}$ , BCAA 1.78 $\mu\text{g/L}$ , DBAA 0.72 $\mu\text{g/L}$ 이었으며, 총 생성량은 17.36 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. P 정수장은 생성량은 TCAA 7.67 $\mu\text{g/L}$ , DCAA 4.69 $\mu\text{g/L}$ , BCAA 1.82 $\mu\text{g/L}$ , DBAA 0.90 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 조사되었고, 총 생성량은 15.08 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 모든 정수장에서 MCAA와 MBAA는 검출되지 않았다. 세 정수장 중 P 정수장이 가장 높은 소독부산물(총 트리할로메탄과 할로초산의 합) 49.36 $\mu\text{g/L}$ 로 생성량을 보였고, N 정수장의 생성량이 42.00 $\mu\text{g/L}$ 로 가장 낮게 생성되었다. 세 정수장의 소독부산물은 모두 먹는물 수질기준 이내로 나타났다. THMs와 HAAs의 생성비는 K 정수장의 경우 1.27 : 1, N 정수장은 1.42 : 1, P 정수장은 2.27 : 1로 THMs의 생성량이 HAAs보다 더 높게 생성되었다. 그러나 앞서 살펴본 원수의 경우는 HAAs이 THMs보다 더 높게 생성되는 것으로 나타났는데 이는 원수의 소독부산물 생성능 실험과 실제 정수장에서 염소소독공정을 비교해볼 때 전자가 후자보다 염소농도가 높고 염소와 유기물과의 반응시간이 길기 때문인 것으로 사료된다.

정수장 별 소독부산물의 생성량 및 생성특성의 차이점은 정수장에서 사용하고 있는 상수원수의 다른 수질특성과 각 정수장에서 주입하고 있는 다른 염소량에서 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 특성에 대한 상호 연관성을 구체적으로 살펴보기 위하여 먼저 세 정수장에서 상수원수로 이용하고 있는 pa-1과 pu-1 지점의 수질특성을 table. 4에 나타내었다. DOC와 UV<sub>254</sub>는 pa-1과 pu-1원수에서 각각 2.87mg/L, 0.102cm<sup>-1</sup>와 3.31mg/L, 0.110cm<sup>-1</sup>으로서 pu-1이 상대적으로 pa-1에 비해 다소 높게 나타났으나 전체 유기물에서 소수성 humic acid의 구성비를 알 수 있는 SUVA는 3.56L/mg·m와 3.32L/mg·m으로서 거의 비슷하게 나

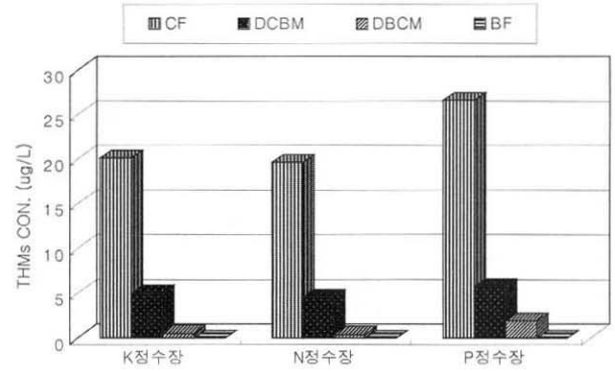


Fig. 10. THMs formation of finished water.

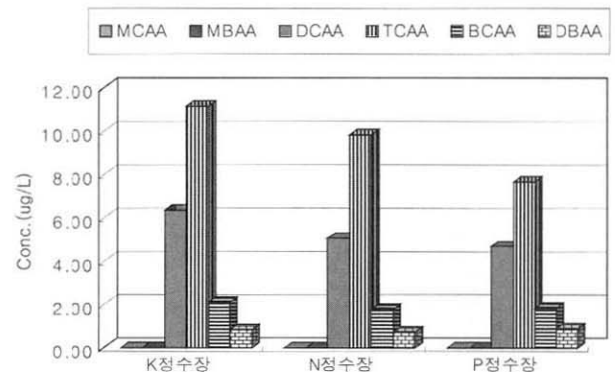


Fig. 11. HAAs Formation of Finished water.

타났다. 소독부산물 생성능인 THMF<sub>P</sub>와 HAAF<sub>P</sub>는 pu-1이 pa-1원수보다 높게 생성되었다. 용존 유기탄소(DOC)에 대한 소독부산물 생성능 THMF<sub>P</sub>, HAAF<sub>P</sub>에 대한 Reaction Yield는 pa-1 및 pu-1 원수에서 비슷하게 나타났다. 이상 원수의 수질결과와 소독부산물 생성량으로부터 pu-1이 DOC와 UV<sub>254</sub>의 값이 pa-1 보다 다소 높게 나타난 것으로 보아 pu-1이 pa-1보다 유기물량이 다소 많아 소독부산물도 보다 높게 생성되는 결과를 얻게 되었다. 정수장 별 평균 염소주입량과 소독부산물 생성량은 Table. 5에 나타내었으며 구체적으로 살펴보면 K 정수장의 경우 평균 2.5mg/L의 염소농도를 투입하였고, N 정수장은 2.5mg/L, P 정수장은 3.1mg/L를 투입하고 있는 것으로 조사되었다. 세 정수장 중 염소주입량이 3.1 mg/L로 가장 높은 P 정수장에서 소독부산물이 가장 많이 발생하였다. 이상의 결과를 종합적으로 살펴볼 때 원수의 소독부산물의 생성능이 높고, 염소주입량이 많은 정수장에서 소독부산물이 가장 많이 나타났으며, 같은 원수를 사용하고 있는 K 정수장과 P 정수장의 경우

Table 3. Correlation coefficients DBPFP and parameter in raw water(n=4)

	THMF <sub>P</sub>				HAAF <sub>P</sub>			
	So-1	Pa-1	Am-1	Pu-1	So-1	Pa-1	Am-1	Pu-1
DOC	0.99	0.92	0.58	0.99	0.83	0.03	-0.43	0.95
UV <sub>254</sub>	0.8	0.45	0.42	0.92	0.81	-0.03	0.06	0.84
KMnO <sub>4</sub>	0.49	0.02	0.30	-0.56	0.7	-0.50	-0.05	-0.70

**Table 4.** Formation characteristics of the raw water

	DOC (mg/L)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	KMnO <sub>4</sub> (mg/L)	SUVA (L/mg · m)	THMFP (μg/L)	HAAFP (μg/L)	DBPs (μg/L)	THMFP yield (μg/mg)	HAAFP yield (μg/mg)
Pa-1	2.87	0.102	7.6	3.56	120.2	172.4	292.6	41.84	60.02
Pu-1	3.31	0.110	6.4	3.32	137.3	204.6	341.9	41.15	61.79

\* DBPs= THMs + HAAs

**Table 5.** Chlorine dose and DBPs formation of finished water

	raw water	THMs (μg/L)	HAAs (μg/L)	DBPs (μg/L)	Chlorine dose (mg/L)
N WTP	Pa-1	24.64	17.36	42	2.5
K WTP	Pu-1	25.64	20.38	46.02	2.5
P WTP	Pu-1	34.28	15.08	49.36	3.1

\* DBPs= THMs + HAAs

K 정수장이 P 정수장보다 0.6mg/L 적은 염소량이 사용되어 소독부산물도 적게 발생하였다. N정수장과 K정수장의 경우 염소주입량은 2.5mg/L로 같았으나 두 정수장의 원수인 pa-1과 pu-1의 유기물량의 상대적 비가 DOC는 1 : 1.15, UV<sub>254</sub>가 1 : 1.07, KMnO<sub>4</sub>는 1 : 1.19로 pu-1 원수의 유기물량이 상대적으로 많아서 K 정수장에서 더 많은 소독부산물이 생성되는 것으로 나타났다. 또한 Table. 4, Table. 5에서 나타난 것과 같이 pa-1 원수와 pu-1 원수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량은 약 6~8mg/L의 범위로 조사되었고, 세 정수장의 THMs는 24.64μg/L~34.28μg/L이었고, HAAs는 15.08μg/L~20.38μg/L의 범위로 조사되었다.

#### 4. 결론

상수원수에서 pH, 반응시간에 따른 소독부산물 생성특성과 유기물과 소독부산물 생성능과의 관계를 비교·분석하고, 정수장 별 소독부산물 생성에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1. THMs는 pH가 증가함에 따라 생성량이 증가하였고, HAAs는 중성조건인 pH 7에서 가장 높게, 알칼리성 조건인 pH 9에서 낮게 생성되었다.
2. THMs는 반응시간에 따라 비례 증가하였고, HAAs는 24시간 전까지는 빠르게 증가하다가 그 이후 서서히 증가하였다.
3. 상수원수의 소독부산물인 트리할로메탄 생성능(THMFP)과 HAAFP는 원수의 수질특성별로 다르게 나타났다. 소독부산물과 DOC 및 UV<sub>254</sub>의 상관관계(r<sup>2</sup>)는 so-1과 pu-1 원수에서 매우 높은 상관성을 보였으며 pa-1과 am-1 원수에서는 낮은 상관성이 있는 것으로 나타났다.
4. 정수장에서의 THMs 및 HAAs의 생성량은 16.37μg/L~45.81μg/L, 8.85μg/L~24.22μg/L으로 나타났으며, 정수장 별 총 소독부산물은 P 정수장에서 49.36μg/L로 가장 많이 생성되었으며, N 정수장에서 42μg/L로 가장 적게 나타났다. 이것은 P 정수장에서 원수의 유기물 농도가 높

고, 염소주입량이 3.1mg/L로 N 정수장의 2.5mg/L보다 높게 주입되어 소독부산물이 더 많이 생성되는 것으로 판단된다. 세 정수장 모두에서 소독부산물인 THMs와 HAAs는 먹는물 수질기준 이내로 나타났다.

5. 원수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량은 약 6mg/L~8mg/L의 범위로 나타났고, 3개 정수장의 THMs는 24.64μg/L~34.28μg/L이었고, HAAs의 생성량은 15.08μg/L~20.38μg/L의 범위로 조사되었다.

#### 참고문헌

1. 박신구, 민병섭, 이동석, 류재근, 정수장에서 할로초산의 생성 특성, *한국환경분석학회*, **6**, pp. 40-47 (2003).
2. 윤제용, 변석중, 염철민, 조순행, 김충환, 채선화, 파일롯 공정에서 클로라민에 의한 소독부산물 생성특성 연구, *한국물환경학회지*, **18**, pp. 77-86 (2002).
3. 이윤진, 이범석, 이선종, 남상호, 염소제를 이용한 소독공정에 있어서 동역학적 소독모델 및 영향인자 고찰, *대한환경공학학회지*, **23**, pp. 555-563 (2001).
4. 최용일, 남상호, 배급수계통에서 유리염소와 클로라민의 소독효과에 관한 연구, *대한상하수도학회지*, **13**, pp. 82-88 (1999).
5. Geo. C. W., The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 3rd ed., *Van Nostrand Reinhold, New York*, pp. 290-478 (1992).
6. USEPA, Federal register - Proposed rules - **62**(212), pp. 59387-59484 (1997).
7. 김혜선, 윤제용, 염철민, 국내 상수원수 및 하수에서 *Cryptosporidium*과 *Giardia* 포낭검출, *한국물환경학회지*, **16**, pp. 585-594 (2000).
8. 이복영, 김도연, 조은주, 이의광, 오세종, 이채근, 하영철, 1623방법에 의한 서울시 상수도계통의 지아디아 및 크립토스포리디움 검출, *한국물환경학회지*, **16**, pp. 595-608 (2000).
9. Taha. F. Marhaba, PhD, PE, Doanh Van, PE., The variation of mass and disinfection by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant, *Journal of*

- Hazardous Materials*, 74, pp. 133-147 (2000).
10. 환경부, 먹는물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법 (2001).
  11. 환경부, 먹는물수질기준 관련 규정집 (2002).
  12. EPA Method-552, Determination of Haloacetic Acids in Drinking Water by Liquid-Liquid Extracstion, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection (1990).
  13. 엄철민, 최유식, 변석종, 조순행, 윤제용, 국내 주용 상수원수와 처리수에서 HAAs생성 특성, *상하수도학회지*, 16, pp. 169-176 (2002).
  14. APHA, AWWA, and WEF, Standard methodes for the examination of water and wastewater, 20th Edition (1998).