

## THMs, HAAs의 종분포

김 진 근

한국수자원공사 수자원교육원

(2006년 4월 3일 접수, 2006년 10월 23일 채택)

## Speciation of THMs, HAAs

Jinkeun Kim

Water Resources Academy, Korea Water Resources Corporation

**ABSTRACT :** Concentration and speciation of trihalomethanes(THMs) and haloacetic acids(HAAs) that can be created during chlorine disinfection as disinfection by-products(DBPs) in Korean water treatment plants(WTPs) were investigated. 4 WTPs that adopted conventional water treatment processes were chosen for investigation and each represented a typical WTP on the Han, Keum, Sumjin and Nakdong Rivers. The average concentration of THMs was 26.9 ppb, and the maximum and minimum concentrations were 47.6 ppb and 11.0 ppb respectively, while the average concentration of HAAs was 25.4 ppb, and the maximum and minimum concentrations were 57.1 ppb and 9.7 ppb respectively. DBPs concentration was lower in the winter than the summer. The major species of THMs was chloroform and its average percentage was 77%, and the second highest was bromodichloromethane(20%), while the concentration of bromoform was below detection limits. The sum of dichloroacetic acid(DCAA) and trichloroacetic acid(TCAA) was 97% of HAAs on average base. But its percentage was 90% in the Han River WTP, especially it was the lowest during the winter. On the other hand, the concentration of DCAA was higher than TCAA except during the summer.

**Key Words :** Disinfection By-products(DBPs), THMs, HAAs, Disinfection, Water Treatment

**요약 :** 국내 정수장에서 염소소독시 발생하는 소독부산물인 트리할로메탄(THMs), 할로아세틱에시드(HAAs)의 발생농도와 각각의 종별 분포현황을 조사하였다. 조사대상은 일반적인 정수처리공정으로 구성된 한강, 금강, 섬진강, 낙동강 수계의 1개 정수장씩 총 4개 소였다. THMs의 발생농도는 평균 26.9 ppb, 최대 46.7 ppb, 최소 11.0 ppb였으며, HAAs의 발생농도는 평균 25.4 ppb, 최대 57.1 ppb, 최소 9.7 ppb였다. 계절적으로는 동절기에 농도가 낮았고 하절기에 높았다. THMs의 종별 분포를 조사한 결과 클로로포름의 비율이 평균 77%로 가장 높았고, 다음으로는 브로모디클로로메탄(20%)이 높게 검출되었으며, 브로모포름의 농도는 정량한계 미만이었다. HAAs의 경우 디클로로아세틱에시드(DCAA)와 트리클로로아세틱에시드(TCAA)의 합이 HAAs의 97%를 차지하는 것으로 조사되었다. 그러나 한강수계의 경우는 이 비율이 평균 90%로 다소 낮았으며, 특히 겨울철에 비율이 가장 낮았다. 한편, 하절기를 제외하고는 DCAA가 TCAA보다 높은 것으로 조사되었다.

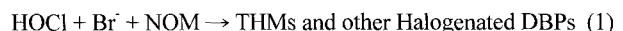
**주제어 :** 소독부산물, 트리할로메탄, 할로아세틱에시드, 소독, 정수처리

### 1. 서 론

수돗물에서의 잔류염소농도를 0.2~4.0 mg/L로 규정한 국내법에 의거하여 국내 정수처리공정에서 염소계통의 소독제(액화염소, 차아염소산나트륨 등)를 이용한 소독은 필수공정이다. 염소소독은 수중의 미생물과 반응하여 병원성 미생물의 사멸 혹은 불활성화라는 긍정적인 효과를 주는 반면, 수중의 다른 물질과 반응하여 인체에 유해한 물질을 포함하는 소독부산물(DBPs, disinfection by-products)을 생성할 수 있다. 염소소독부산물은 정수장내에서 전염소처리와 후염소처리를 통해 1차 생성되고, 관말 지점까지의 긴 체류시간 동안 잔류

염소와 지속적인 반응으로 2차 소독부산물이 생성되면서 일반적으로 전체농도가 증가하게 된다.<sup>1,2)</sup>

염소소독부산물 생성은 식 (1)과 같이 표현할 수 있다. 대표적인 염소소독부산물은 트리할로메탄(THMs, trihalomethanes)과 할로아세틱에시드(HAAs, haloacetic acids) 등이다.<sup>3)</sup>



소독부산물의 발생농도에 가장 큰 영향을 미치는 것은 소독제의 주입률 및 접촉시간, pH, 수온, 브롬의 농도, 브롬/염소 농도비, 자연유기물질(NOM, natural organic matter)의 농도 등이다. 소독부산물의 경우 대부분 소독제와의 접촉시간이 증가될수록 발생농도가 증가한다. THMs의 경우는 시간의 경과와 함께 지속적으로 증가하나, HAAs의 경우에는 급배수 관망에서의 생물분해 등에 의해 오히려 시간이 지날수록 감

† Corresponding author

E-mail: kjinkeun@kwater.ac.kr

Tel: 042-860-0239

Fax: 042-860-0248

소할 수도 있다.<sup>4)</sup> 대부분의 소독부산물 농도는 pH가 상승함에 따라 감소하나 THMs의 경우는 pH가 상승할수록 증가한다. 계절적 특성도 소독부산물 발생농도에 영향을 줄 수 있는데 이는 소독부산물 발생농도에 영향을 미치는 수온, pH 및 전구물질의 농도가 계절적인 영향을 받기 때문이다. 일반적으로 소독부산물의 농도는 하절기에 가장 높으며, 동절기의 발생농도는 지역적으로 차이는 있으나 보통 하절기 발생농도의 약 50%이다.<sup>3~5)</sup>

THMs는 일반적으로 클로로포름, 브로모포름, 브로모디클로로메탄(BDCM), 디브로모클로로메탄(DBCM)의 4종류가 있으며, 이들의 합을 총트리할로메탄(TTHMs, total trihalomethanes)이라고 한다. 한편, HAAs는 모두 9종류가 발생가능하며, 미국에서는 이중 모노클로로아세틱애시드(MCAA), 디클로로아세틱애시드(DCAA), 트리클로로아세틱애시드(TCAA), 모노브로모아세틱애시드(MBAA)와 디브로모아세틱애시드(DBAA)의 5가지의 합(HAA<sub>5</sub>)을 법적으로 규제하고 있으며, 국내에서는 DCAA와 TCAA의 2가지 합(HAA<sub>2</sub>)을 법적인 기준농도로 설정하고 운영하고 있다. 브롬의 농도가 낮은 원수를 염소소독할 경우 발생가능한 대부분의 소독부산물은 THMs의 경우는 클로로포름, HAAs의 경우는 DCAA와 TCAA이다. 그러나 브롬의 농도가 높을 경우에는 브롬이온과 관련된 소독부산물인 브로모디클로로메탄, 브로모디클로로아세틱애시드의 농도가 다른 소독부산물에 비하여 상대적으로 증가할 수 있다.<sup>2~6)</sup> THMs 와 HAAs와에도 할로아세토니트릴(HANs, haloacetonitriles)과 클로랄하이드레이트(CH, chloral hydrate) 등의 소독부산물이 염소소독으로 인하여 생성될 수 있다.<sup>3)</sup>

국내에는 현재 수돗물에 대해 55항목에 대한 법적 수질기준이 설정되어 있으며, 이중 소독부산물과 관련된 항목은 총 7항목이다. 국내에서는 1989년 금강수계 정수장에서의 THMs 발생 보도 이후 TTHMs에 대한 법적수질기준이 100 ppb( $\mu\text{g/L}$ )로 1990년 설정된 이후, 2000년 클로로포름이 추가되었고, 2003.1.1일부터는 클로랄하이드레이트 등 5개 항목이 추가되어 현재는 총 7개의 소독부산물에 대한 농도를 법적 수돗물 수질기준으로 규제하고 있다. 최근 THMs 중에 브로모디클로로메탄과 디브로모클로로메탄을 감시항목으로 설정하고 이에 대한 수질기준을 재정하여려는 움직임도 있다.<sup>7)</sup>

한국, 일본, 미국 및 WHO의 수독부산물과 관련된 수질기준 등은 Table 1에 정리되어 있다.<sup>7~10)</sup> THMs의 경우 국내에서는 TTHMs과 클로로포름에 대한 수질기준만이 설정된 반면, 일본은 TTHMs에 대한 기준과 함께 4개의 개별 트리할로메탄에 대한 수질기준을 설정하여 운영하고 있다. 한편, 한국의 THMs, HAAs에 관한 수질기준은 월 1회 이상의 측정에서 초과하여서는 안되는 값을 기준으로 하나 미국은 매 분기마다 최소 4개의 시료를 채수하여 분석하고 각 4분기 평균의 가동평균값(running average)으로 판단하므로<sup>9)</sup> 미국의 기준이 한국의 기준보다 더 엄격하다고 보기는 어렵다. 한편, 일본은 HANs, CH에 대해서는 법적 수질기준을 설정하지 않고 감시항목으로 설정하여 모니터링 하고 있다.<sup>10)</sup>

Table 1. Guidelines on DBPs

Items	Guideline(ppb)			
	Korea	U.S.	Japan	WHO
TTHMs	100	80	100	-
Chloroform	80	-	60	200
Bromodichloromethane	-	-	30	60
Dibromochloromethane	-	-	100	100
Bromoform	-	-	90	100
HAA <sub>5</sub> *	100	60	240**	150***
Chloral Hydrate	30	-	-	10****
Dibromoacetonitrile	100	-	-	100****
Dichloroacetonitrile	90	-	-	90****
Trichloroacetonitrile	4	-	-	1****

\* HAAs 경우 미국은 5가지의 합인 HAA<sub>5</sub>로 규제하며, 한국은 2가지의 합인 HAA<sub>2</sub>로 규제한다.

\*\* 일본에서는 DCAA와 TCAA에 대한 별도의 기준을 설정하여 운영하며, 기준농도는 각각 40ppb, 200ppb이다.

\*\*\* WHO에서는 DCAA와 TCAA에 대한 개별 기준만을 설정하였으며, 기준농도는 각각 50ppb, 100ppb이다.

\*\*\*\* 잠정적인 기준임

본 논문의 목적은 국내 정수장에서 발생하는 염소소독부산물 중 가장 농도가 높은 THMs, HAAs의 수계별 발생농도 경향과 종별구성을 규명하는 것이다. 이를 위해 한강, 금강, 섬진강, 낙동강 수계의 각 1개소 정수장을 선정하고 2005년 월별 수질검사 결과분석을 통해 조사대상 4개 정수장에서 생성되는 소독부산물의 계절적 발생특성과 정수장별 THMs, HAAs의 종분포 및 발생비 등을 규명하였다.

## 2. 실험방법

국내 정수장에서 발생하는 소독부산물의 특성을 조사하기 위해 한강, 금강, 낙동강, 섬진강 수계에서 취수하여 정수처리를 실시하고 있는 정수장 각 1개소를 선정하여 분석을 실시하였다. 분석항목은 THMs, HAA<sub>5</sub>의 총 농도 및 개별 구성물의 농도였다. 자료 분석 대상기간은 2005년도 1년이었으며, 측정주기는 월 1회였다. 시료는 정수장내 정수지에서 채수하였으며, 수질분석은 대부분 월 초 5일 이내에 실시되었다. 조사대상 정수장의 현황은 Table 2와 같으며 A,B,C정수장은 호수를 상수원으로 사용하고 있어 원수의 수질이 하천수의 경우보다 상대적으로 양호한 것으로 생각되며, 낙동강수계의 D정수장 취수원도 구미공단 상류에 위치하여 원수 수질이 낙동강하류보다 상대적으로 양호하다고 볼 수 있다.

Table 2. Specification of investigated WTPs

River	WTP	Source	Capacity( $\text{m}^3/\text{day}$ )
Han	A	Paldang lake	215,000
Keum	B	Daechung lake	250,000
Sumjin	C	Oakjung lake	90,000
Nakdong	D	Nakdong River(upper)	400,000

정수처리공정은 모두 혼화, 응집, 침전, 급속여과, 소독으로 이루어지는 일반적인 정수처리공정이었다. 조사대상 정수장은 모두 액화염소를 이용하여 전염소와 후염소처리를 실시하고 있었으며, 정수장에서의 잔류염소는 연중 0.8-1.0 mg/L 정도를 유지하였다.

THMs는 GC/MS(Saturn 2200)를 이용하여 EPA 502.2방법으로 분석하였다. 사용된 칼럼은 CP-624(60 m×0.25 mm I.D.) 이였고 오븐 온도는 35°C에서 2분 경과 후 6°C/min의 증가율로 200°C까지 증가시켜 2분간 유지하였다. 한편, HAAs는 GC(Varian Star3800, ECD)를 이용하여 EPA 552.2방법으로 분석하였다. Rtx-1701(30 m×0.32 mm I.D.) 칼럼을 이용하였으며, 오븐 온도는 60°C에서 4°C/min의 증가율로 150°C까지 증가시켰으며, 150°C에서 8°C/min의 증가율로 280°C까지 증가시켰다. Detector 온도는 280°C로서 ECD가 사용되었으며, 유량은 1.7 mL/min으로 유지되었다.

THMs와 HAAs의 정량한계는 0.1 ppb였으며, 수질분석은 결과의 신뢰성을 높이기 위하여 정부로부터 공인 받은 4개의 먹는물검사기관에서 실시하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 수계별 THMs 발생현황

조사대상 4개 정수장에 대한 2005년 월별 TTHMs 발생현황은 Fig. 1과 같다. 2005년 TTHMs의 연평균(±표준편차) 농도는 26.9(±6.7) ppb이었으며, 최대농도는 46.7 ppb, 최소농도는 11.0 ppb로 조사되었다. 수계별로 월별 발생농도를 분석한 결과, 전반적으로 동절기에 낮고 하절기에 높은 것으로 조사되었다. 이러한 경향은 전국에 산재한 31개 광역상수도 정수장의 2003년 월별 수질검사결과를 토대로 분석한 결과와 유사하다.<sup>1)</sup> 최대농도의 경우 조사대상인 4개 정수장 모두에서 법정기준치인 100 ppb의 절반정도로 나타나서 매우 안정적으로 소독부산물관리가 이루어지는 것으로 생각된다. 한편, 조사대상 정수장의 상수원은 대부분 수계의 상류에 위치하여 소독부산물 전구물질의 농도가 다른 지역의 상수원에 비하여 상대적으로 낮을 것으로 생각되며, 동일 수계의 하류에서 취수하는 경우는 소독부산물 전구물질 및 피산화물질의 농도가 증가되어 전체적으로 염소주입량이 증가됨에 따라 소

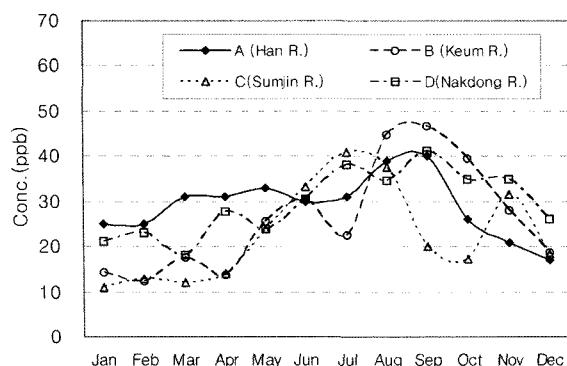


Fig. 1. Concentration of TTHMs.

독부산물의 농도가 증가할 수 있다.

#### 3.2. 수계별 HAAs 발생현황

Fig. 2는 조사대상 4개 정수장에 대한 2005년 월별 HAAs 발생현황을 나타낸다. 2005년 HAA<sub>5</sub>의 연평균(±표준편차) 농도는 25.4(±14.3) ppb이었으며, 최대농도는 57.1 ppb, 최소농도는 9.7 ppb로 조사되었다. 한강수계의 경우 봄철에 높은 농도로 겹출되었는데 이는 당시 상수원인 팔당호의 강수현황, pH, 수온, 유기물 농도 등과 밀접한 관련이 있을 것으로 생각된다. 한편, 낙동강수계를 대상으로 조사한 다른 조사에서도 봄철에 HAA<sub>5</sub>의 농도가 다른 시기보다 매우 높게 나타난 것이 보고되었다.<sup>1,11)</sup> 그러나, 2003년 팔당호 및 팔당호 하류에서 취수하는 7개 정수장에 대한 소독부산물 발생현황을 조사한 결과 전반적으로 동절기에 낮고 하절기와 봄에 높아지는 경향을 나타냈다.<sup>1)</sup>

한편, 조사대상 정수장의 월별 TTHMs/HAA<sub>5</sub>의 비율은 Fig. 3과 같다. 4개 정수장 평균값은 1.14로 나타나 전반적으로 TTHMs 발생량이 HAA<sub>5</sub>에 비하여 약간 높은 것으로 조사되었다. 그러나 미국의 조사결과인 1.45에 비하면 다소 낮은 것으로 평가된다.<sup>3)</sup> 이러한 차이는 pH 변화등을 포함하는 원수수질의 차이에 기인하는 것으로 생각된다.<sup>1)</sup> 한편, 월별 TTHMs/HAA<sub>5</sub>비의 뚜렷한 경향성을 찾기는 어려우나 전반적으로 하절기에 TTHMs/HAA<sub>5</sub>의 비가 상승하는 것으로 나타났다.

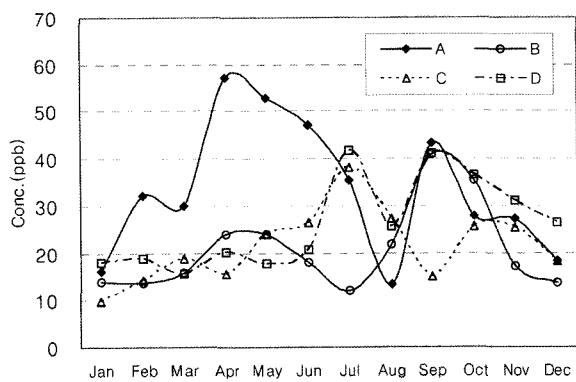


Fig. 2. Concentration of HAA<sub>5</sub>.

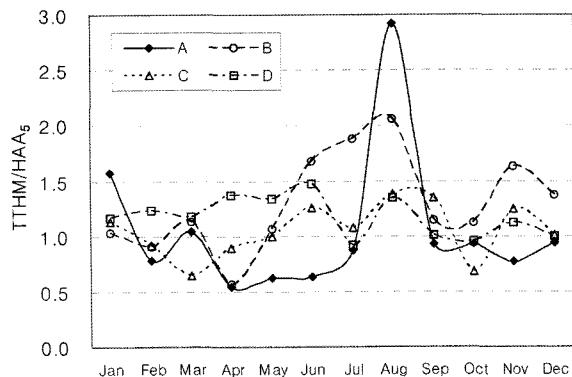


Fig. 3. Ratio of TTHMs/HAA<sub>5</sub>.

### 3.3. 수계별 THMs의 종분포

Fig. 4는 2005년 12회 측정한 값을 누적하여 계산한 정수장별 TTHMs의 구성비율을 나타내고 있다. A정수장의 경우는 4가지 발생 가능한 THMs중 클로로포름과 브로모디클로로메탄 2종류만 검출되었으며 다른 두 종류의 농도는 검출한계 미만이었다. 클로로포름이 THMs에서 차지하는 비율은 4개 정수장 평균으로 77%로 조사되었다. 한강수계의 A정수장의 경우 다른 수계의 정수장에 비해 클로로포름의 비율이 84%로 가장 높았다. 한편 옥정호에서 취수하는 섬진강수계의 C정수장은 다른 정수장에 비해 클로로포름의 비율이 71%로 가장 낮았으며 DBCM의 비율이 4.2%로 B,D정수장에 비해 두 배 정도 높았다. 브로모포름의 농도는 4개 정수장에서 모두 정량한계 미만인 것으로 조사되었다. Nikolaou 등<sup>12)</sup>의 연구에 의하면 시간의 경과에 따른 THMs 종별 농도의 증감이 종별로 다른 양상을 나타내므로 정수장에서의 종별 분포와 수도꼭지에서의 종별 분포가 다를 수 있다.<sup>12)</sup>

미국의 79개 정수장을 대상으로 THMs의 종별 발생농도를 조사한 결과 평균발생농도는 클로로포름, BDCM, DBCM의 순으로 검출되었으며, 각각의 농도는 21 ppb, 6 ppb, 1.2 ppb였으며, 브로모포름은 정량한계 미만이었다. 클로로포름이 TTHMs에서 차지하는 비율은 평균 75%로 나타나<sup>13)</sup> 한국의 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 일반적으로 THMs의 개별 종의 분포는 브롬을 포함한 원수수질에 많은 영향을 받으며, 브롬농도가 높을 경우에는 브롬계열의 THMs인 브로모포름 및 DBCM의 농도가 클로로포름의 농도보다 높아질 수 있다.<sup>14)</sup>

한편 부산시 정수장을 대상으로 분석한 결과에 의하면 TTHMs에서 클로로포름의 구성비는 49-62%로,<sup>11)</sup> 본 조사결과보다 다소 낮은 것으로 나타났는데 이는 부산시에서 실시하는 오존산화와 활성탄흡착공정에 의해 개별 소독부산물의 조성비가 달라질 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 가정을 뒷받침하기 위하여 낙동강 수계 하류에서 취수하여 활성탄여과지로 처리한 정수장(E)과 낙동강 수계 상류에서 취수하여 일반적인 정수처리공정으로 처리한 정수장(D)의 정수를 대상으로 클로로포름이 TTHMs에서 차지하는 비율을 비교분석하여 Fig. 5에 나타내었다. TTHMs의 연평균 값을 비교

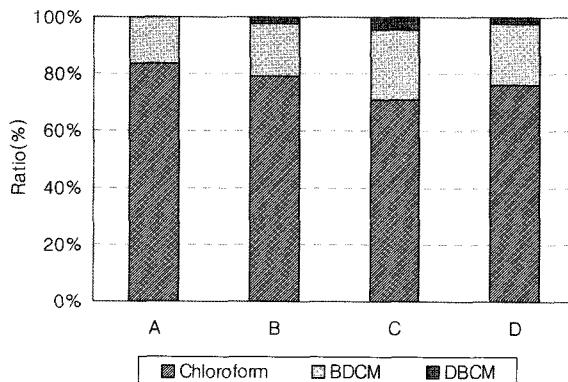


Fig. 4. Speciation of TTHMs.

하였을 경우 낙동강하류에서 취수하는 E정수장이 낙동강상류에서 취수하는 D정수장에 비해 13% 높게 나타났다. 지리적인 차이와 오염물질의 유입량 등을 고려할 경우 E정수장의 TTHMs 농도는 예상치보다 낮은 것으로 생각되며, 이러한 배경에는 E정수장의 여과지를 모래에서 입상활성탄으로 교체하여 소독부산물 전구물질과 전염소처리 과정에서 발생한 소독부산물의 제거율을 향상시킨데 기인하는 것으로 생각된다. 한편, TTHMs의 농도에 많은 차이를 보이지 않았음에도 불구하고 CHCl<sub>3</sub>/TTHMs의 비율에 있어서는 많은 차이가 발생하였다. 고도처리를 실시하지 않은 경우는 74%로 국내평균 농도에 근접하나 활성탄여과를 실시한 E정수장은 54%로 부산시에서 보고된 값과 유사하다.

분말활성탄투입, 입상활성탄여과, 오존산화, 입상(생물)활성탄흡착공정 등과 같은 고도정수처리공정이 개별소독부산물의 종구성에 영향을 미칠 수 있다. 고도정수처리공정은 산화 및 흡착을 통해 NOM의 성상 및 농도등의 변화를 일으켜 소독부산물의 종구성을 바꿀수도 있으며, 이미 발생된 소독부산물을 흡착할 경우 개별 소독부산물종의 흡착정도 차이로 인해 종구성의 분포를 변화시킬 수 있다. 오존처리를 할 경우에는 오존주입농도가 증가할수록 염소계통의 THMs(예, 클로로포름) 농도는 낮아지고 브롬계통의 THMs농도는 증가한다. 한편, 활성탄흡착은 소독부산물의 전구물질중에 NOM의 농도는 효과적으로 저감시키나 브롬이온의 흡착에 거의 영향을 미치지 않는다. 따라서 활성탄흡착을 실시할 경우에는 Br/NOM의 비율이 증가하게 되므로 활성탄흡착공정을 거친 후 염소처리를 할 경우에는 클로로포름이 THMs에서 차지하는 비율이 상대적으로 낮아지게 된다.<sup>15,16)</sup> 또한 전염소처리 및 활성탄흡착후 후염소처리를 실시할 경우에도 유사한 경향을 나타냈다.<sup>6)</sup> 그러나 생성된 THMs를 활성탄흡착할 경우에는 클로로포름<BCDM<DBCM<브로모포름의 순으로 브롬계열의 THMs 제거율이 향상된다.<sup>17)</sup>

한편, Fig. 6은 정수장별로 클로로포름이 TTHMs에서 차지하는 월별 현황이다. 전체적으로 수온이 높은 하절기에 클로로포름의 구성비가 증가하고 동절기에는 다소 낮아지는 경향을 볼 수 있다.

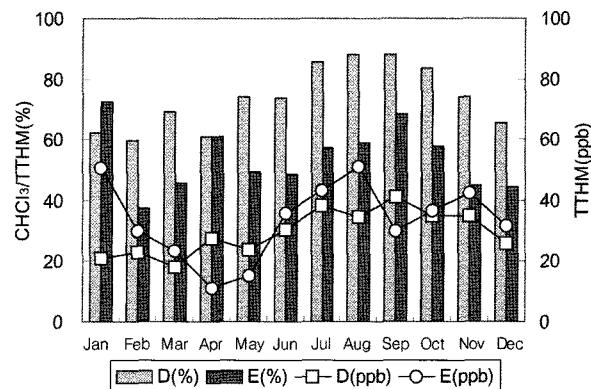
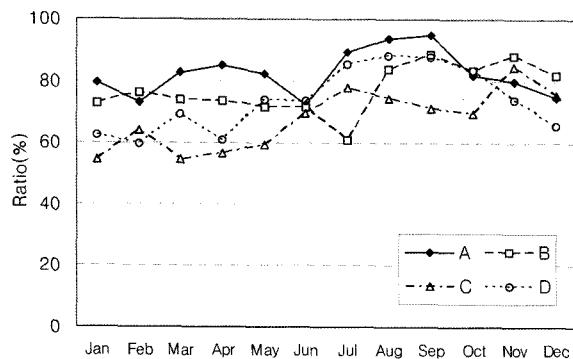


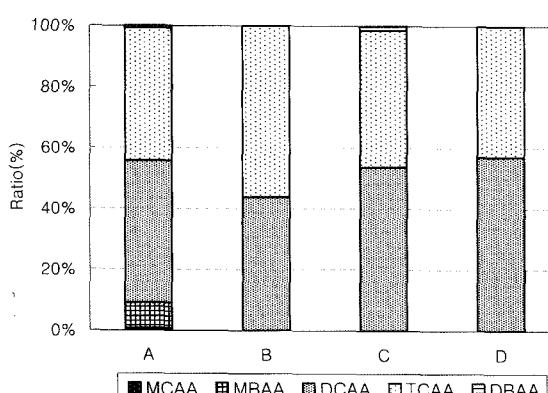
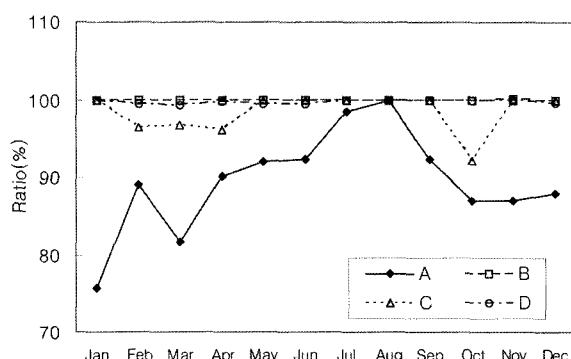
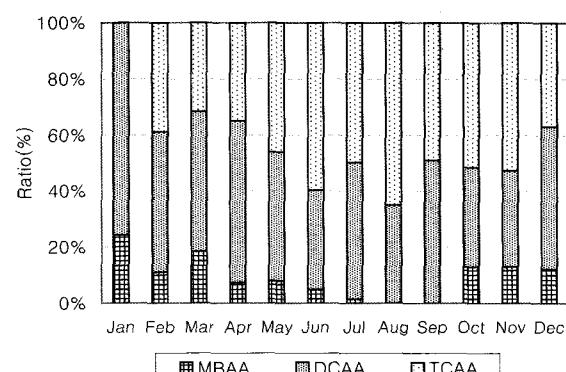
Fig. 5. Conc. of TTHMs and CHCl<sub>3</sub>/TTHMs at D and E WTPs.

Fig. 6. Ratio of CHCl<sub>3</sub>/TTHMs.

### 3.4. 수계별 HAAs의 종분포

Fig. 7은 정수장별 HAAs의 개별 구성비율을 나타내고 있다. 대청호와 낙동강에서 취수하는 B, D정수장의 경우 HAA<sub>2</sub>인 DCAA와 TCAA를 제외한 다른 종류의 할로아세티드의 농도는 정량한계 미만이었다. 한편 팔당호에서 취수하는 A정수장의 경우 HAA<sub>2</sub>외에 MBAAA가 8.3%정도 검출되었다. 한강수계의 경우 HAA<sub>2</sub>가 HAA<sub>5</sub>에서 차지하는 비율은 90%로 조사 대상정수장중 가장 낮았으며, 다른 3개 정수장의 경우 99% 이상으로 조사되었다. A정수장을 제외한 3개 정수장의 경우 HAA<sub>2</sub>의 값이 거의 HAA<sub>5</sub>의 농도와 일치하는 것으로 추정할 수 있다. 한편 낙동강 하류에서 취수하는 부산 지역 정수장의 경우 HAA<sub>2</sub>가 HAA<sub>5</sub>에서 차지하는 비율이 74-86%로 나타나 낙동강 상류에서 취수하는 경우와 비교하여 다른 양상을 나타내었다.<sup>11)</sup> 이는 낙동강수계에서도 상류의 경우 HAA<sub>2</sub>가 HAA<sub>5</sub>에서 차지하는 비중이 높지만 하류로 갈수록 브롬의 농도, 도시하수, 공단폐수 등의 유입에 따라 원수수질에 변화가 생겨 발생하는 현상이라고 생각된다. 또한 고도정수처리도 HAAs의 종별 분포에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

한편, Fig. 8은 정수장별로 HAA<sub>2</sub>가 HAA<sub>5</sub>에서 차지하는 비율을 월별로 나타내고 있다. 팔당호에서 취수하는 A정수장의 경우 하절기에 HAA<sub>2</sub>/HAA<sub>5</sub>의 비율이 상대적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 한강수계의 경우 동절기에는 HAA<sub>2</sub>의 농도가 HAA<sub>5</sub>의 농도값을 대변하지 못한다고 생각되어, MBAAA를 포함하여 염소소독부산물 관리를 하는 것이 합리적일 것

Fig. 7. Speciation of HAA<sub>5</sub>.Fig. 8. Ratio of HAA<sub>2</sub>/HAA<sub>5</sub>.Fig. 9. Speciation of HAA<sub>5</sub> at A water treatment plant.

으로 생각된다. 그러나, 동절기 HAA<sub>5</sub>의 농도가 여름철의 약 절반 정도되는 것을 고려할 경우 전체적인 소독부산물 발생 농도에서 MBAAA가 차지하는 비율은 상대적으로 작다고 할 수 있다.

Fig. 9는 팔당호에서 취수하는 A정수장의 월별 HAA<sub>5</sub> 구성 현황을 나타내고 있다. MBAAA의 경우 일반적인 소독부산물의 생성경향과는 다르게 HAA<sub>5</sub>에서 차지하는 비율이 동절기에 높고 하절기에 낮아지는 경향을 나타내었다. 그러나 TCAA의 경우는 하절기에 구성분율이 상대적으로 증가하는 것으로 조사되었다. 수돗물의 소독부산물관리 측면에서는 TCAA의 발암성이 DCAA보다 한단계 낮으므로 전체적으로 소독부산물의 농도가 높은 하절기에 TCAA의 발생농도가 DCAA보다 높은 것은 긍정적이라고 할 수 있다.<sup>18)</sup>

Nikolaou 등<sup>12)</sup>의 연구에 의하면 클로로포름의 농도와 MCAA, DCAA, TCAA의 농도간에는 직선의 상관관계가 있다고 한다.<sup>12)</sup> 따라서 본 연구에서 나타난 바와 같이 THMs에서 클로로포름의 분율이 높을수록 HAA<sub>2</sub>가 HAAs에서 차지하는 비율이 높아질 수 있다.

## 4. 결 론

한강, 금강, 섬진강, 낙동강수계 4개 정수장의 2005년도 월별 수질검사결과를 바탕으로 염소소독시 발생하는 대표적인 소독부산물인 THMs, HAAs의 발생농도 및 종별분포특성을 조사하였으며, 주요사항은 아래와 같다.

1) TTHMs의 발생농도는 평균( $\pm$ 표준편차) 26.9( $\pm$ 6.7) ppb, 최대 46.7 ppb, 최소 11.0 ppb였으며, HAA<sub>5</sub>의 발생농도는 평균( $\pm$ 표준편차) 25.4( $\pm$ 14.3) ppb, 최대 57.1 ppb, 최소 9.7 ppb로 조사되었다. 제절적으로는 동절기에 소독부산물의 농도가 낮았으며, 수온이 증가하는 봄과 하절기에 농도가 상대적으로 증가하였다.

2) THMs의 종별 분포를 조사한 결과 클로로포름이 TTHMs에서 차지하는 비율이 조사대상 정수장의 평균값으로 77%로 가장 높은 비율을 차지하였으며, 다음으로는 브로모디클로로메탄이 높게 검출되었고 브로모포름의 농도는 정량한계 미만이었다. 한편 낙동강 상류에서 취수하는 경우와 낙동강 하류에서 취수하여 정수를 하는 경우 클로로포름의 비율이 하류로 갈수록 낮아졌는데 이는 브롬농도를 포함한 원수수질의 변화와 고도정수처리공정에 따른 DBPs의 성상변화에 기인하는 것으로 생각된다.

3) HAA<sub>5</sub>의 경우 DCAA와 TCAA의 합인 HAA<sub>2</sub>가 HAA<sub>5</sub>의 97%를 차지하는 것으로 조사되었다. 그러나 한강수계의 경우는 비율이 연평균 90%로 다소 낮았으며, 특히 겨울철에 비율이 더욱 낮았다. 한편, DCAA와 TCAA의 발생농도를 비교한 결과 하절기를 제외하고는 DCAA가 TCAA보다 높은 것으로 조사되었다.

## 사사

소독부산물 분석과 자료정리에 도움을 주신 한국수자원공사의 유경희, 김태규, 서혜영, 백인호님께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 김진근, 정상기, 신창수, 조혁진, “국내 정수장의 소독부산물 생성 특성,” *상하수도학회지*, **19**(3), 301~311(2005).
2. Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M., and Aieta, E. M., “The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water,” *J. AWWA*, **81**(8), 41~53(1989).
3. Singer, P. C., Control of Disinfection By-Products in Drinking Water, *J. Environmental Engineering*, **120**(4), 727~744(1994).
4. Singer, P. and Reckhow, D., Chemical Oxidation in Water Quality and Treatment, Letterman, R.D.(Ed.), AWWA, Denver, pp. 12.29~12.46(1999).
5. Kawamura, S., Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. New York, pp. 543~552(2000).
6. Symons, J. M., Krasner, S. W., Simms, L. A., and Scilimeti, M., “Measurement of THM and Precursor Concentrations Revisited: The Effect of Bromide Ion,” *J. AWWA*, **85**(1), 51~62(1993).
7. 환경부, <http://www.me.go.kr/> March(2006).
8. WHO(한무영역), Guidelines for Drinking Water Quality, 2nd ed., pp. 111~125(1993).
9. USEPA, <http://www.epa.gov/safewater/mcl.htm> March(2006).
10. 日本水道協會, 水道法關係法令集, pp. 125~126(2004).
11. 현길수, 김영진, 최윤영, “정수중의 THM과 HAA의 거동,” *수처리기술*, **13**(1), 55~60(2005).
12. Nikolaou, A. D., Lekkas, T. D., and Golfinopoulos, S. K., “Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface waters,” *Chemical Engineering J.*, **100**, 139~148(2004).
13. Symons, J. M., Bellar, T. A., Carswell, J. K., DeMarco, J., Kropp, K. L., Robeck, G. G., Seeger, D. R., Slocum, D. J., Smith B. L., and Stevens, A. A., “National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics,” *J. AWWA*, **76**(11), 634~6470(1975).
14. Chang, E. E., Lin, Y. P., and Chiang, P. C., “Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs,” *Chemosphere*, **43**, 1029~1034(2001).
15. Amy, G. L., Tan, L., and Davis, M. K., “The Effects of Ozonation and Activated Carbon Adsorption on Trihalomethane Speciation,” *Water Res.*, **25**(2), 191~202(1991).
16. Owen, D. M., Chowdhury, Z. K., Summers, R. S., Hooper, S. M., Solarik, G., and Gray, K., Removal of DBP Precursors by GAC Adsorption, AWWARF, Denver, pp. 167~180.
17. Snoeyink, V. L. and Summers, R. S., Adsorption of Organic Compounds in Water Quality and Treatment, Letterman, R.D.(Ed.), AWWA, Denver, pp. 13.41~13.47(1999).
18. Clark, R. and Boutin, B., Controlling Disinfection By-Products and Microbial Contaminants in Drinking Water, USEPA, Ohio, pp. 1-1~3-26(2001).