

정수처리에서 염소 처리시 요오드계 트리할로메탄류 생성에 영향을 미치는 인자들 Factors Affecting the Formation of Iodo-Trihalomethanes during Chlorination in Drinking Water Treatment

손희종 · 염훈식 · 김경아 · 송미정 · 최진택

Hee-Jong Son · Hoon-Sik Yoom · Kyung-A Kim · Mi-Jeong Song · Jin-Taek Choi

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Water Authority, Busan

(2014년 3월 18일 접수, 2014년 8월 7일 수정, 2014년 8월 13일 채택)

Abstract : Effects of bromide (Br⁻) and iodide (I⁻) concentrations, chlorine (Cl₂) doses, pH, temperature, ammonia nitrogen concentrations, reaction times and water characteristics on formation of iodinated trihalomethanes (I-THMs) during oxidation of iodide containing water with chlorine were investigated in this study. Results showed that the yields of I-THMs increased with the high bromide and iodide level during chlorination. The elevated pH significantly increased the yields of I-THMs during chlorination. The formation of I-THMs was higher at 20°C than 4°C, 10°C and 30°C. In chloramination study, addition of ammonium chloride (NH₄Cl) markedly increased the formation of I-THMs. Among the water samples collected from seven water sources including wastewater treatment plant (WWTP) effluent water (EfOM water), prepared humic containing water (HA water) and algal organic matter (AOM) containing water (AOM water), EfOM water generated the highest yields of I-THMs (12.31 µg/mg DOC), followed by HA water (4.96 µg/mg DOC), while AOM water produced the lowest yields of I-THMs (0.99 µg/mg DOC). SUVA₂₅₄ values of EfOM water, HA water and AOM water were 1.38 L/mg·m, 4.96 L/mg·m and 0.97 L/mg·m, respectively. The I-THMs yields had a low correlation with SUVA₂₅₄ values ($r^2 = 0.002$).

Key Words : Iodo-Trihalomethanes, Iodide, Chlorination, Disinfection By-Products, Dissolved Organic Matter

요약 : 본 연구에서는 염소처리시 요오드계 트리할로메탄(iodo-trihalomethanes, I-THMs)의 생성에 영향을 미치는 인자들을 조사하였다. 염소를 소독제로 사용하여 염소 투입농도, 수온, pH, 브롬이온과 요오드이온 농도, 염소 접촉시간, 암모니아성 질소 농도 및 용존 유기물질의 특성 변화에 따른 I-THMs 6종에 대한 생성특성을 조사하였다. 수중의 요오드이온과 브롬이온의 농도가 증가할수록 I-THMs의 생성농도가 증가하였으며, 염소 투입농도 및 수온에 따른 I-THMs 생성에서는 염소 투입농도 및 수온 상승에 비례하여 I-THMs 생성농도도 증가하다가 염소 투입농도 3 mg/L 및 수온 30°C 이상의 조건에서는 오히려 I-THMs 생성농도가 감소하였다. 또한, 시료수의 pH가 상승할수록 I-THMs의 생성농도가 증가하였다. 수중의 NH₄⁺-N 농도가 증가할수록 염소와 반응하여 생성된 클로라민에 의해 I-THMs 생성농도가 증가하였다. 하수처리장 방류수, 휴믹산 조제수, 조류유래 유기물질 함유수 및 4개의 낙동강 시료수(고령, 매리, 하구 및 진천천)와 같은 7개의 시료수의 유기물질과 I-THMs와의 반응성을 조사한 결과, 하수처리장 최종방류수가 I-THMs와의 반응성(12.31 µg/mg)이 가장 높았고, 다음으로 휴믹산 시료수(4.96 µg/mg)로 나타났고, 조류유래 유기물질이 가장 낮은 결과(0.99 µg/mg)를 나타내었다. 또한, SUVA₂₅₄값과 I-THMs 반응성과의 상관성을 평가한 결과에서 상관계수(r^2)가 0.002로 매우 낮게 나타나 SUVA₂₅₄값과 I-THMs 생성과는 연관성을 찾기가 어려웠다.

주제어 : 요오드계 트리할로메탄, 요오드이온, 염소처리, 소독부산물, 용존유기물질

1. 서론

정수처리 공정에서 소독 및 살균의 목적으로 사용되는 염소는 인체에 발암성 및 돌연변이성을 나타내는 다양한 소독부산물들을 생성시킨다.¹⁾ 특히, 트리할로메탄류(trihalomethanes, THMs)는 할로아세트익시드류(haloacetic acids, HAAs)나 할로아세토니트릴류(haloacetoneitriles, HANs)에 비해 비교적 고농도로 생성된다.²⁾

최근에는 요오드계 THMs (I-THMs)에 대한 관심이 고조되고 있다. I-THMs는 요오드이온(I⁻)이 함유된 물을 염소 또는 오존처리시 생성이 되며,^{3,4)} 법적규제 대상인 4종의 염소계와나 브롬계 THMs 보다 생체독성과 발암성이 강한 것

로 알려져 있다.^{5,6)} 특히, iodoform이 함유된 물은 심한 약품취를 유발하여 먹는 물에 대한 불신을 초래한다.⁷⁾ I-THMs의 역취농도 범위는 물질별로 0.03~8.9 µg/L 정도로 알려져 있으며, iodoform의 역취농도가 가장 낮아서 미량의 iodoform이 함유된 물에서도 약품취를 유발한다.⁸⁾

최근에 발표된 연구결과들에서 I-THMs가 수돗물에서 검출되는 것으로 보고하고 있다. Goslan 등²⁾이 영국의 수돗물을 대상으로 CHCl₂I와 CHBrClI 두 종에 대해 모니터링한 결과, 하절기에 가장 높은 3.7 µg/L로 검출되었으며, Krasner 등¹⁾이 미국의 수돗물에 대해 조사한 결과, I-THMs의 최대 검출농도(I-THMs 6종의 총합)가 19 µg/L로 보고하였다. 또한, Wei 등⁹⁾은 중국 정수장의 최종생산수(수돗물)에서의 CHCl₂I

† Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4797 Fax: 051-669-4669

와 CHBrClI의 검출농도를 조사한 결과, CHCl₂I가 1,420 µg/L의 농도로 검출된 것으로 보고하고 있다. 이처럼 I-THMs의 경우, 세계 각국에서 많은 관심을 가지며 모니터링을 하고 있다.

염소소독에 의한 I-THMs 생성기작은 수중의 요오드이온(I⁻)이 염소계 산화제와 중성 pH 부근에서 반응하여 hypiodous acid (HOI), I₂ 및 I₃와 같은 활성 요오드 반응종들이 생성되며, 생성된 활성 요오드 반응종들과 수중에 존재하는 용존성 유기물질들이 반응하여 I-THMs와 같은 요오드계 소독부산물을 생성한다.³⁾

일반적으로 소독부산물 생성에 영향을 미치는 인자들로는 수온, pH, 브롬이온과 요오드이온 농도, 염소계 산화제 종류, 투입농도 및 접촉시간, 용존 유기물질의 특성 등이 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 최근에 보고된 몇몇 연구결과들에서 I-THMs의 생성에 영향을 미치는 인자들에 대해 다양하게 평가한 결과들이 있다.^{9,13-15)} 그러나 이들의 연구결과들은 국내의 정수장에서 사용하는 염소가 아닌 이산화염소(CIO₂)를 사용하여 다양한 반응조건들에서의 I-THMs 생성능을 평가하였고,¹³⁾ 염소계 산화제 종류를 달리하며 몇몇 반응조건 변화에 따른 I-THMs 생성능을 평가하였으며,¹⁴⁾ 또는 전구물질(precursor)로 작용하는 용존 유기물질의 영향을 평가하기 위하여 특정 몇몇 모델물질들(model compounds)을 대상으로 I-THMs 생성능을 평가⁹⁾하였기 때문에 국내 정수장에 I-THMs 생성 저감을 위한 기초자료의 제공 측면에서는 많은 점에서 부족하다. 본 연구에서는 시판되는 휴믹산을 이용하여 국내 대부분의 정수장에서 사용하는 염소를 소독제로 사용하여 염소 투입농도, 수온, pH, 브롬이온과 요오드이온 농도, 염소 접촉시간, 암모니아성 질소 농도 및 용존 유기물질의 특성 변화에 따른 I-THMs 6종에 대한 생성특성을 조사하였다. 또한, 하수처리장 방류수, 휴믹산 조제수, 조류유래 유기물질 함유수 및 4개의 낙동강 시료수들(고령, 매리, 하구 및 진천천)에 함유된 용존 유기물질에서의 I-THMs 생성농도 함께 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. I-THMs 생성능 실험

다양한 반응조건들에서의 I-THMs 생성능 실험은 깨끗이 세척된 300 mL BOD병을 이용하였으며, 초순수에 휴믹산(Wako chemical, Japan)을 3 mg/L·DOC의 농도로 조제한 것을 투입한 후 각각의 실험조건들에 맞게 실험을 진행하였다. 수중의 브롬이온(Br⁻)과 요오드이온(I⁻) 농도 변화에 따른 I-THMs 생성능 평가는 KBr과 KI를 사용하여 수중의 브롬이온과 요오드이온의 농도를 각각 0~250 µg/L까지 변화시켜 평가하였다. 염소 투입은 10% 차아염소산나트륨(Junsei chemical, Japan)을 1000 mg/L와 100 mg/L의 희석용액을 조제하여 0.2~10 mg/L의 농도로 투입하였으며, 시료수의 pH 변화에 따른 I-THMs 생성능 변화실험의 경우 염소를 투입

한 후 1 N-HCl과 1 N-NaOH를 사용하여 시료수의 pH를 4에서 10까지 변화시켰다. 수온 변화 실험의 경우 온도 조절이 가능한 항온배양기(Binder, Germany)를 사용하여 4°C~30°C로 시료수의 수온을 변화시켰다. 수중의 암모니아성 질소 농도변화 실험은 NH₄Cl (Sigma-Aldrich, USA)을 NH₄⁺-N의 농도로 0~3 mg/L의 농도로 투입하였다. 또한, 수중의 용존 유기물질 특성에 따른 I-THMs 생성능 평가실험은 낙동강 채수 시료 4개(고령, 매리, 하구둑 및 진천천)와 휴믹산 조제수, 하수처리장 최종방류수 및 조류에서 추출한 유기물질 함유수를 사용하였다.

2.2. I-THMs 분석¹⁵⁾

분석에 사용된 I-THMs 표준물질들인 bromodiiodomethane (CHBrI₂), bromochloriodomethane (CHBrClI), chlorodiiodomethane (CHClI₂), dibromiodomethane (CHBr₂I) 및 dichloriodomethane (CHCl₂I)은 Orchid Cellmark사(Canada)에서 구입하였으며, iodoform (CHI₃)과 4종의 규제대상 THMs (regulated-THMs, R-THMs)의 표준물질들 및 내부 표준물질(internal standard, IS)로 사용된 1,2-dibromopropane은 Sigma-Aldrich사(USA)에서 구입하였다.

10종의 THMs 분석은 headspace (HS) 전처리 장치(7697A headspace sampler, Agilent, USA)가 부착된 GC/ECD (7890A, Agilent, USA)를 사용하였으며, 10종의 THMs 분석을 위한 기본적인 GC/ECD 조건을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 GC/ECD에 장착된 컬럼은 HP-5MS (Agilent, 30 m (L) × 0.25 mm (ID) × 0.25 µm (film thickness))를 사용하였다. THMs 10종 각각의 검출시간(retention time, RT)은 CHCl₃는 4.8분, CHBrCl₂는 5.9분, CHBr₂Cl는 7.6분, CHCl₂I는 8.3분, CHBr₃는 10.1분, CHBrClI는 11.0분, CHBr₂I는 14.0분, CHClI₂는

Table 1. Analytical conditions of the headspace sampler and GC-ECD¹⁵⁾

| Headspace sampler | | | | | |
|---------------------------------|--|------------|------------------|-----------------|------|
| Vial size | 20 mL (sample volume: 13 mL) | | | | |
| Oven (vial equilibration) temp. | 85 °C (loop temp. = 95 °C, transfer line temp. = 105 °C) | | | | |
| Vial equilibration time | 45 min | | | | |
| Shaking mode | 100 shakes/min | | | | |
| GC-ECD | | | | | |
| Injection volume | Headspace loop volume = 3 mL (split ratio = 2:1) | | | | |
| Inlet temp. | 250 °C | | | | |
| Column flow | 0.6 mL/min (constant) | | | | |
| Oven Temp. | Rate (°C/min) | Value (°C) | Hold time (min.) | Run time (min.) | |
| | Initial | - | 40 | 2 | |
| | Ramp 1 | 10 | 80 | 4 | 10 |
| | Ramp 2 | 10 | 100 | 4 | 16 |
| | Ramp 3 | 10 | 220 | 1 | 29 |
| | Ramp 4 | 50 | 300 | 3 | 33.6 |
| | Post run | - | 310 | 2 | 35.6 |

15.1분, CHBrI_2 는 18.7분 및 CHI_3 는 21.8분이었으며, 10종의 THMs의 검출한계 및 정량한계의 범위는 각각 12~56 $\mu\text{g/L}$ 및 38~178 $\mu\text{g/L}$ 였다.

2.3. 용존 유기물질 특성 분석

용존 유기물질의 특성분석을 위해 공극 크기가 0.45 μm 인 여지로 여과한 여액의 용존 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 농도와 UV_{254} 흡광도를 측정하였다. DOC는 TOC analyzer (Sievers 5310C, Sievers, USA)로 분석하였고, UV_{254} 흡광도는 UV spectrometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다. 측정된 DOC 농도와 UV_{254} 흡광도를 이용하여 SUVA_{254} (specific UV absorbance 254 nm)값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. I-THMs 생성에 미치는 영향인자 평가

I-THMs 생성에 미치는 브롬이온과 요오드이온의 영향을 평가하기 위하여 초순수에 조제한 휴믹산 조제수(DOC 3 mg/L)를 주입한 16개의 300 mL BOD병들에 브롬이온과 요오드이온을 각각 0~250 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 투입하고, 염소를 3 mg/L 의 농도로 투입하여 시료수의 pH를 7.0 ± 0.2 로 조절

후 24시간 동안 20°C의 항온배양기에서 염소와 반응시킨 결과를 Fig. 1(a)~(d)에 나타내었다. 전체적으로 수중의 요오드 이온의 농도가 증가할수록 CHCl_3 와 CHCl_xBr_x 같은 R-THMs의 농도는 점점 감소하였으나, I-THMs의 생성농도는 수중의 요오드이온 농도에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 수중에 브롬이온 농도가 증가할수록 CHBrClI 와 CHBrI_2 와 같은 브롬계 I-THMs 생성농도가 증가하였다.

염소 투입농도 변화에 따른 I-THMs 생성특성을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 R-THMs의 경우는 염소 투입농도가 증가할수록 생성농도가 비례하여 증가하는 경향을 나타내었으나, Fig. 2(b)에 나타난 I-THMs의 경우는 염소 투입농도에 비례하여 생성농도가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 염소계 산화제로 이산화염소(ClO_2)를 사용하여 I-THMs 생성기작에 대해 연구한 Guo 등¹³⁾과 Ye 등¹⁶⁾의 연구결과에서도 이와 유사한 결과를 보고하고 있다. 식 (1)~(4)에 나타난 바와 같이 수중의 요오드이온은 염소의 산화제인 HOCl에 의해 HOI (hypoiodous acid)로 전환되며, HOI는 수중에서 추가적인 반응을 통하여 식 (3)과 (4)에서와 같이 최종적으로 IO_3^- (iodate)와 요오드계 DBPs (I-THMs 등)로 전환된다.^{3,4)} 이때 염소와 같은 산화제가 특정 농도 이상으로 투입될 경우, 수중에 존재하는 HOI, I_2 및 IO_3^- 와 같은 활성 요오드 반응종들이 특정농도 이상으로 투입된 산화제들과 반응하여 식 (3)에서와 같이 NOM과의 반응

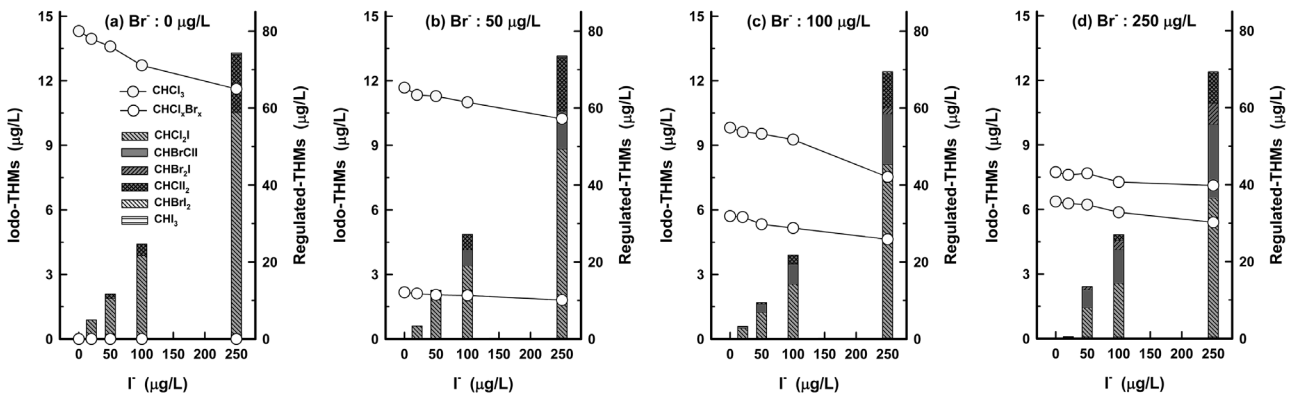


Fig. 1. Effect of the bromide and iodide concentrations on formation of I-THMs (water temp.: 20°C, pH: 7, Cl_2 dose: 3 mg/L , reaction time: 24 h).

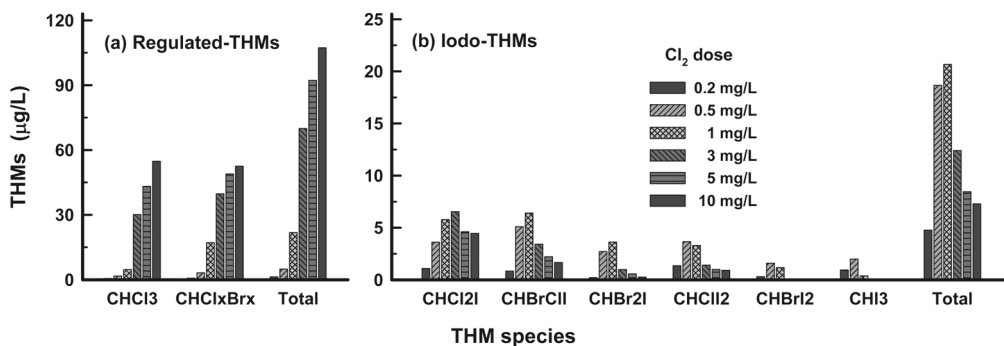
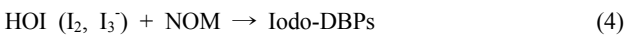
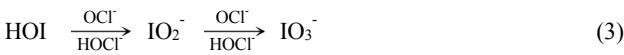
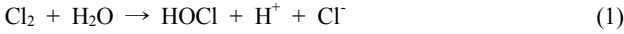


Fig. 2. Effect of the Cl_2 doses on formation of I-THMs (water temp.: 20°C, pH: 7, Br^- and I^- concentration: 250 $\mu\text{g/L}$, reaction time: 24 h).

성을 가지지 않는 IO₃⁻로 전환된다. 따라서 특정농도 이상으로 투입된 염소는 수중에서 NOM과 반응하여 요오드계 DBPs를 생성하는 활성 요오드 반응종들의 IO₃⁻로의 전환에 소모되기 때문에 Fig. 2(a)의 R-THMs의 경우와는 달리 염소 투입농도에 비례한 지속적인 I-THMs 농도증가는 나타나지 않았고, 오히려 I-THMs 농도가 증가하다가 감소하였다.



시료수의 pH 변화에 따른 I-THMs 생성특성을 Fig. 3에 나타내었다. 시료수의 pH는 I-THMs 생성에 있어서 두 가지 측면에서 영향을 미친다. 첫 번째는 활성 요오드 반응종들의 생성에 영향을 미친다. 낮은 pH에서는 활성 요오드 반응종들 중에서 I₂가 우점종이며, 중성 pH 부근에서는 HOI가 우점종으로 존재한다.¹⁷⁾ 두 번째는 활성 요오드계 반응종들과 NOM과의 반응속도에 영향을 미친다. Warner 등의 연구 결과¹⁸⁾에서 수중의 pH가 4.75에서 5.75로 상승할수록 활성

요오드계 반응종의 일종인 I₂와 휴믹물질과의 반응속도가 빨라진다고 보고하고 있다. Fig. 3(a)와 (b)에 나타낸 R-THMs와 I-THMs 모두 시료수의 pH가 4에서 10으로 증가함에 따라 각각의 생성농도가 점진적으로 증가하는 것으로 나타나고 있다.

시료수의 수온 변화에 따른 I-THMs 생성특성을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)에 나타낸 R-THMs의 경우 수온 상승에 비례하여 점진적으로 생성농도가 증가하였으며, Fig. 4(b)에 나타낸 I-THMs의 경우도 수온이 20°C로 상승할수록 생성농도가 증가하였으나, 수온이 30°C로 상승하면 수온 20°C에 비해 생성농도가 오히려 감소하였다. 이산화염소(ClO₂)와 요오드이온(I⁻)과의 반응 동력학에 대해 연구한 Fabian과 Gordon은 수온이 상승할수록 ClO₂와 I⁻와의 반응에 의해 I₂(활성 요오드 반응종)의 생성율이 증가하였다고 보고하였다.¹⁹⁾ 따라서 수온 20°C 부근까지는 염소와 요오드이온(I⁻)과의 반응으로 I₂의 생성이 증가하여 I-THMs의 생성농도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 생성된 I₂는 HI와 HOI(활성 요오드 반응종)로 가수분해되며,²⁰⁾ HOI의 경우 매우 불안정한 상태로 존재하기 때문에 HIO₃로 쉽게 전환된다.^{17,21)} 특히, 30°C와 같이 비교적 높은 수온에서는 이러한 반응이 가속되며, HIO₃는 수중의 NOM과의 반응성이 없기 때문에 I-THMs의 생성농도가 감소한다.

시료수 중의 암모니아성 질소의 농도변화에 따른 I-THMs 생성특성을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에 나타낸 R-THMs

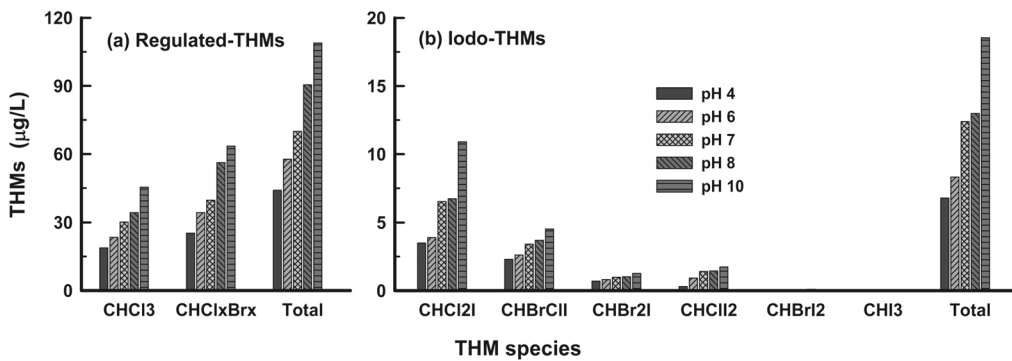


Fig. 3. Effect of the pH on formation of I-THMs (water temp.: 20°C, Br⁻ and I⁻ concentration: 250 µg/L, Cl₂ dose: 3 mg/L, reaction time: 24 h).

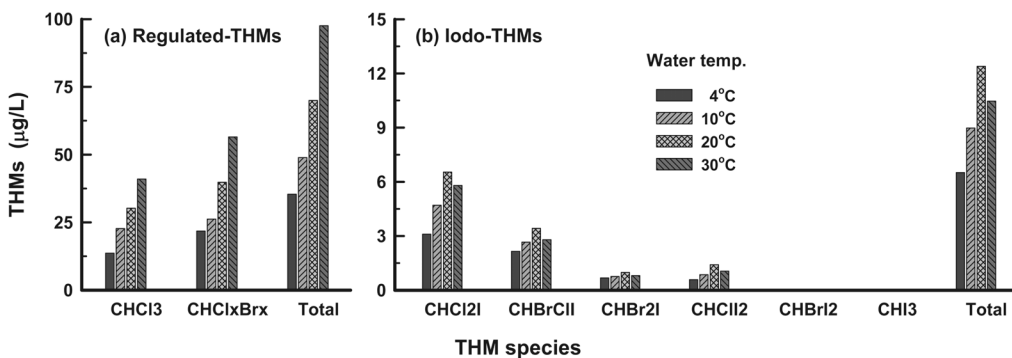


Fig. 4. Effect of the water temperatures on formation of I-THMs (pH 7, Br⁻ and I⁻ concentration: 250 µg/L, Cl₂ dose: 3 mg/L, reaction time: 24 h).

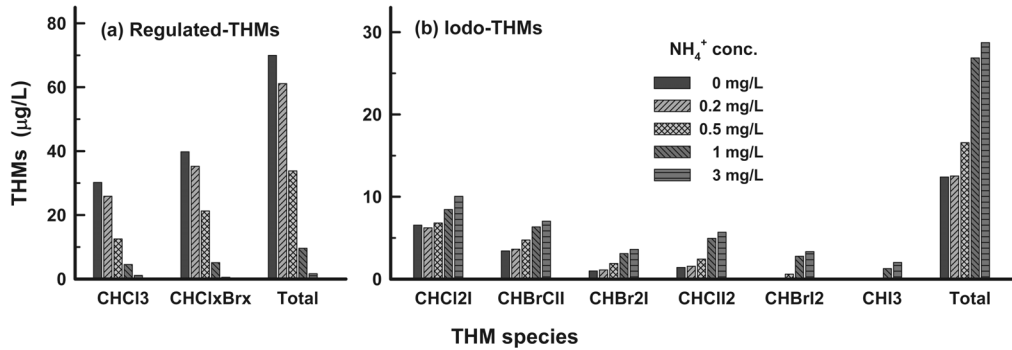
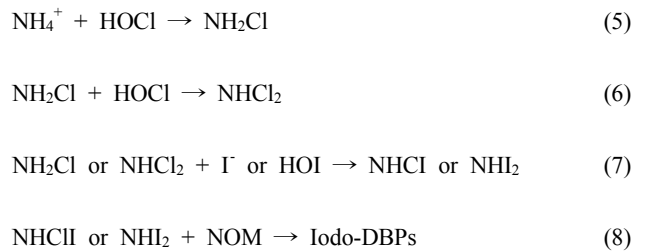


Fig. 5. Effect of the $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations on formation of I-THMs (water temp.: 20°C , pH 7, Br^- and I^- concentration: $250\ \mu\text{g/L}$, Cl_2 dose: $3\ \text{mg/L}$, reaction time: 24 h).

의 경우는 수중의 암모니아성 질소농도가 증가할수록 생성 농도가 감소하는 것으로 나타났으나 Fig. 5(b)에 나타난 I-THMs의 경우는 수중의 암모니아성 질소농도에 비례하여 생성농도가 증가하였다. I-THMs의 경우는 암모니아성 질소가 존재하는 물에 염소소독을 할 경우 클로라민(NH_2Cl 과 NHCl_2)이 생성되어 I-THMs의 생성농도가 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다.^{2,22)} 앞의 식 (3)에서와 같이 활성 요오드 반응종인 HOI를 반응성이 없는 IO_3^- 로 전환시키는 OCI^- 와 HOCl이 수중의 암모니아성 질소(NH_4^+)와 반응하여 클로라민(NH_2Cl 과 NHCl_2)이 생성된다(식 (5)와 (6)).²³⁾ 따라서 활성 요오드 반응종인 HOI를 소모시키는 OCI^- 와 HOCl이 수중에 잔존하지 않기 때문에 식 (3)의 반응은 일어나지 않는다. 그리고 식 (7)에서와 같이 클로라민(NH_2Cl 과 NHCl_2)과 요오드이온 또는 활성 요오드 반응종과의 반응에 의해 생성된 $\text{NHCII}^{23)}$ 와 $\text{NHI}_2^{23)}$ 는 식 (8)과 같이 수중의 NOM과 반응하여 I-THMs와 같은 요오드계 소독부산물들을 생성한다. 따라서 수중에 암모니아성 질소가 존재시에는 생성된 염소와 반응하여 생성된 클로라민에 의한 I-THMs 생성이 급격히 증가하는 것으로 나타났다.



0.5 mg/L의 농도로 염소를 처리한 후 반응시간별 I-THMs와 R-THMs의 잔존비($C/C_{24\ \text{hour}}$) 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)에 나타난 I-THMs의 구성종별 잔존비 변화를 살펴보면 I-THM을 구성하는 요오드 원자의 개수가 증가할수록 반응초기에 생성되는 속도가 느린 것으로 나타났다. 또한, 염소처리 후 반응시간별 I-THMs와 R-THMs의 잔존비 변화를 나타낸 Fig. 6(b)를 보면 R-THMs의 경우는 염소투입 1시간 후에 전체 생성농도의 70% 정도까지 생성되어 반응 초기에 생성량의 대부분이 생성되는 것으로 나타난 반면에 I-THMs의 경우 염소투입 1시간 후에는 전체 생성농도($C_{24\ \text{hour}}$)의 20% 정도, 3시간 후에는 전체 생성농도의 80% 정도까지

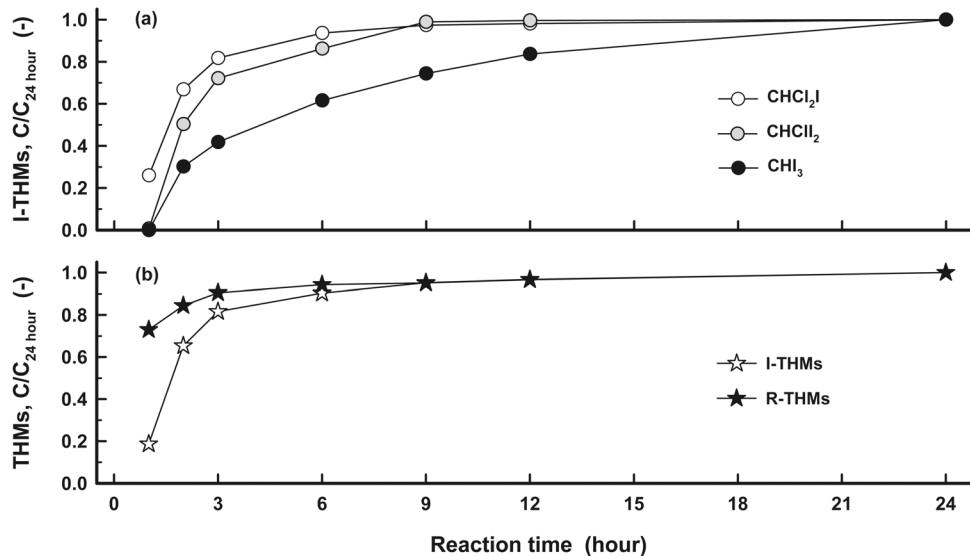


Fig. 6. Effect of the reaction times on formation of I-THMs (water temp.: 20°C , pH 7, Br^- and I^- concentration: $250\ \mu\text{g/L}$, Cl_2 dose: $0.5\ \text{mg/L}$).

생성되었다. 따라서 염소 투입 직후 반응 초기의 생성 속도가 R-THMs에 비해 느린 것으로 나타났다.

3.2. 수중의 용존 유기물질 특성에 따른 I-THMs 생성 특성 평가

수중에 잔존하는 용존성 유기물질(dissolved organic matter, DOM)의 특성에 따른 I-THMs의 생성특성을 평가하기 위해 낙동강 본류의 2지점(고령, 매리), 지류 1지점(진천천), 휴믹산 조제수 및 하수처리장 방류수에 대해 염소를 투입한 후 단위 DOC당 생성된 THMs 농도(THMFP/DOC (μg/mg))로 평가한 것을 Fig. 7(a)~(e)에 나타내었다. 각각의 시료수에 대한 염소투입 농도는 DOC 농도와 동일한 농도로 투입하였으며, 브롬이온과 요오드이온의 주입농도의 경우는 DOC 농도에 대해 1/10으로 주입하였다. 한 지점에서 채수한 시료 당 요오드이온을 투입한 시료와 투입하지 않은 시료로 나누어 평가하였다. Fig. 7(a)~(d)에 나타난 낙동강의 고령, 매리, 진천천 및 휴믹산 조제수의 경우 SUVA₂₅₄가 1.75~4.96 L/mg·m의 범위로 다양하게 나타났으며, 요오드이온을 투입한 시료에서의 I-THMs 생성농도 보다 R-THMs 생성농도가 월등히 높은 경향을 보였고, I-THMs 생성농도에도 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Fig. 7(e)에 나타난 하수처리장 최종방류수의 경우에는 요오드이온을 투입한 시료에서의 수중의 용존 유기물질과의 R-THMs와의 반응성(단위 DOC 당 R-THMs 생성능)이 2.4 μg/mg으로 나타난 반면 수중의 용존 유기물질과의 I-THMs와의 반응성은 12.31 μg/mg으로 나타나 1.38 L/mg·m 정도로 다른 시료수들에 비해 상대적으로 낮은 SUVA₂₅₄에도 불구하고 단위 DOC 당 I-THMs 생성능(I-THMFP/DOC)이 높게 나타났다.

Table 2에는 Fig. 7(a)~(e)에 나타난 5종 시료와 낙동강 하구에서 채취한 시료(Hagu) 및 조류에서 추출해 낸 유기물질(algal organic matter, AOM)에 대한 용존 유기물질(DOM)의 특성과 유기물질과 I-THMs와의 반응성(I-THMs/DOC)에 대해 나타내었다. 낙동강 NOM 시료수들(고령, 매리, 하구 및 진천천)의 경우는 SUVA₂₅₄값과 I-THMs/DOC의 범위가 각각 1.75~2.50 L/mg·m 및 2.15~2.87 μg/mg으로 나타나 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한, 휴믹산 시료수(humic acid)와

Table 2. Effect of the DOM properties on iodo-THMs formation

| Water source (DOM source) | DOC (mg/L) | SUVA ₂₅₄ (L/mg·m) | I-THMs (μg/L) | I-THMs/DOC (μg/mg) | |
|---------------------------|------------|------------------------------|---------------|--------------------|-------|
| Goryung | (NOM) | 3.12 | 1.75 | 7.33 | 2.35 |
| Maeri | (NOM) | 2.68 | 1.76 | 7.00 | 2.61 |
| Hagu | (NOM) | 2.74 | 1.77 | 5.90 | 2.15 |
| Jinchunchun | (NOM+EfOM) | 4.43 | 2.50 | 12.70 | 2.87 |
| Humic acid | (NOM) | 2.50 | 4.96 | 12.39 | 4.96 |
| WWTP effluent | (EfOM) | 7.75 | 1.38 | 92.30 | 12.31 |
| AOM | (AOM) | 6.57 | 0.97 | 6.48 | 0.99 |

EfOM: effluent organic matter of WWTP, AOM: algal organic matter

하수처리장 최종방류수(WWTP effluent) 및 조류유래 유기물질(AOM)의 경우는 SUVA₂₅₄값과 I-THMs/DOC가 각각 4.96 L/mg·m, 1.38 L/mg·m와 0.97 L/mg·m 및 4.96 μg/mg, 12.31 μg/mg과 0.99 μg/mg으로 나타나 하수처리장 최종방류수가 I-THMs와의 반응성이 가장 높았고, 다음으로 휴믹산 시료수로 나타났고, 조류유래 유기물질이 가장 낮은 결과를 나타내었다. 실험에 사용된 7개의 시료수들의 SUVA₂₅₄값과 I-THMs 반응성과의 상관성을 평가한 결과에서 상관계수(r^2)가 0.002로 매우 낮게 나타나 SUVA₂₅₄값과 I-THMs 생성과는 연관성을 찾기가 어려웠다.

4. 결론

본 연구에서는 염소처리시 요오드계 트리할로메탄(iodotrihalomethanes, I-THMs)의 생성에 영향을 미치는 인자들을 평가하기 위해 염소 투입농도, 수온, pH, 브롬이온과 요오드이온 농도, 염소 접촉시간, 암모니아성 질소 농도 및 용존 유기물질의 특성 변화에 따른 I-THMs에 대한 생성특성을 조사하였다.

- 1) 수중의 요오드이온과 브롬이온의 농도가 증가할수록 I-THMs의 생성농도가 증가하였다.
- 2) 염소 투입농도 및 수온에 따른 I-THMs 생성에서는 염

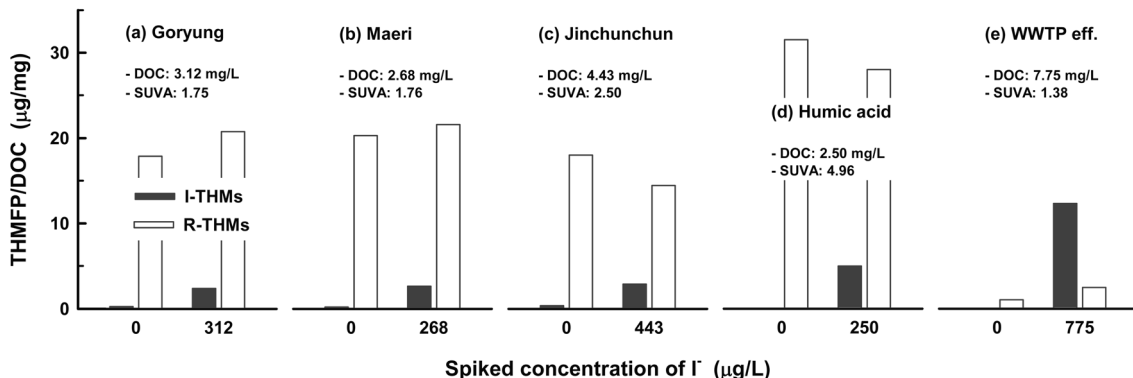


Fig. 7. Effect of the DOM properties on formation of I-THMs (water temp.: 20°C, pH 7, Br⁻ and I⁻ concentration: 1/10 of DOC concentration, Cl₂ dose: same with DOC concentration, reaction time: 24 h).

소 투입농도 및 수온 상승에 비례하여 I-THMs 생성농도도 증가하다가 염소 투입농도 3 mg/L 및 수온 30°C 이상의 조건에서는 오히려 I-THMs 생성농도가 감소하였다.

3) 시료수의 pH가 상승할수록 I-THMs의 생성농도가 증가하였다.

4) 수중의 NH_4^+ -N 농도가 증가할수록 염소와 반응하여 생성된 클로라민에 의해 I-THMs 생성농도가 증가하였다.

5) 하수처리장 방류수, 휴믹산 조제수, 조류유래 유기물질 함유수 및 4개의 낙동강 시료수(고령, 매리, 하구 및 진천천) 들을 대상으로 한 I-THMs 생성능을 조사한 결과, 하수처리장 최종방류수가 I-THMs 생성능(12.31 $\mu\text{g}/\text{mg}$)이 가장 높았고, 다음으로 휴믹산 시료수(4.96 $\mu\text{g}/\text{mg}$)로 나타났고, 조류유래 유기물질이 가장 낮은 결과(0.99 $\mu\text{g}/\text{mg}$)를 나타내었다.

6) SUVA₂₅₄값과 I-THMs 반응성과의 상관성을 평가한 결과에서 상관계수(r^2)가 0.002로 매우 낮게 나타나 SUVA₂₅₄값과 I-THMs 생성능과는 연관성을 찾기가 어려웠다.

KSEE

Reference

- Krasner, S. W., Weinberg, H. S., Richardson, S. D., Pastor, S. J., Chinn, R., Scilimenti, M. J., Onstad, G. D. and Thruston, A. D., "Occurrence of new generation of disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7175~7185(2006).
- Goslan, E. H., Krasner, S. W., Bower, M., Rocks, S. A., Holmes, P., Levy, L. and Parsons, S. A., "A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking water in Scotland," *Water Res.*, **43**, 4698~4706(2009).
- Bichsel, Y. and von Gunten, U., "Formation of iodo-trihalomethanes during disinfection and oxidation of iodide containing waters," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2784~2791(2000).
- Hua, G., Reckhow, D. A. and Kim, J., "Effect of bromide and iodide ions on the formation and speciation of disinfection by-products during chlorination," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 3050~3056(2006).
- Plewa, M. J., Wagner, E. D., Richardson, S. D., Thruston, A. D., Woo, Y. T. and McKague, A. B., "Chemical and biological characterization of newly discovered iodoacetic drinking water disinfection by-products," *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4713~4722(2004).
- Richardson, S. D., Fasano, F., Ellington, J. J., Crumley, G. F., Buettner, K. M., Evans, J. J., Blount, B. C., Silva, L. K., Waite, T. J., Luther, G. W., McKague, B. A., Miltner, R. J., Wagner, E. D. and Plewa, M. J., "Occurrence and mammalian cell toxicity of iodinated disinfection by-products in drinking water," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8330~8338(2008).
- Hansson, R. C., Henderson, M. J., Jack, P. and Taylor, R. D., "Iodoform taste complaints in chloramination," *Water Res.*, **21**(10), 1265~1271(1987).
- Cancho, B., Fabrellas, C., Diaz, A. and Ventura, F., "Determination of the odor threshold concentrations of iodinated trihalomethanes in drinking water," *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1881~1884(2001).
- Wei, Y., Liu, Y., Ma, L., Wang, H., Fan, J., Liu, X. and Dai, R. H., "Speciation and formation of iodinated trihalomethane from microbially derived organic matter during the biological treatment of micro-polluted source water," *Chemosphere*, **92**, 1529~1535(2013).
- Yang, X., Shang, C. and Westerhoff, P., "Factors affecting formation of haloacetonitriles, halo ketones, chloropicrin and cyanogen halides during chloramination," *Water Res.*, **41**, 1193~1200(2007).
- Shan, J., Hu, H., Kaplan-Bekaroglu, S. S., Song, H. and Karanfil, T., "The effects of pH, bromide and nitrate on halonitromethane and trihalomethane formation from amino acids and amino sugars," *Chemosphere*, **86**, 323~328(2011).
- Bond, T., Huang, J., Graham, N. J. D. and Templeton, M. R., "Examining the interrelationship between DOC, bromide and chlorine dose on DBP formation in drinking water - a case study," *Sci. Total Environ.*, **470~471**, 469~479(2014).
- Guo, W., Shan, Y. and Yang, X., "Factors affecting the formation of iodo-trihalomethanes during oxidation with chlorine dioxide," *J. Hazard. Mater.*, **264**, 91~97(2014).
- Jones, D. B., Saglam, A., Triger, A., Song, H. and Karanfil, T., "I-THM formation and speciation: preformed monochloramine versus prechlorination followed ammonia addition," *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 10429~10437(2011).
- Son, H. J., Song, M. J., Kim, K. A., Yeom, H. S. and Choi, J. T., "Analysis of trace levels of iodinated trihalomethanes in Water using headspace - GC/ECD," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **36**(1), 35~41(2014).
- Ye, T., Xu, B., Lin, Y. L., Hu, C. Y., Lin, L., Zhang, T. Y. and Gao, N. Y., "Formation of iodinated disinfection by-products during oxidation of iodide-containing waters with chlorine dioxide," *Water Res.*, **47**, 3006~3014(2013).
- Bard, A. J., Parsons, R. and Jordan, J., Standard Potentials in Aqueous Solutions, Marcel Dekker, Inc., New York, (1985).
- Warner, J. A., Casey, W. H. and Dahlgren, R. A., "Interaction kinetics of I_2 (aq) with substituted phenols and humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 3180~3185(2000).
- Fabian, I. and Gordon, G., "The kinetics and mechanism of the chlorine dioxide-iodide ion reaction," *Inorg. Chem.*, **36**, 2494~2497(1997).
- Lengyel, I., Epstein, I. R. and Kustin, K., "Kinetics of iodine hydrolysis," *Inorg. Chem.*, **32**, 5880~5882(1993).
- Kull, T. P. J., Sjoval, O. T., Tammenkoski, M. K., Backlund, P. H. and Meriluoto, J. A. O., "Oxidation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by chlorine dioxide: influence of natural organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1504~1510(2006).
- Hua, G. and Reckhow, D. A., "DBP formation during chlorination and chloramination: effect of reaction time, pH, dosage, and temperature," *J. Am. Water Works Assoc.*, **100**, 82~95 (2007).
- Deborde, M. and von Gunten, U., "Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment-kinetics and mechanisms: a critical review," *Water Res.*, **42**, 13~51(2008).