碩士學位論文

제주도 지하수의 염소처리시 Trihalomethane의 생성특성에 관한 연구

濟州大學校 大學院

環 境 工 學 科

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

宋 榮 哲

1997年 12月

제주도 지하수의 염소처리시 Trihalomethane의 생성특성에 관한 연구

指導敎授 吳 潤 根

宋 榮 哲

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

1997年 12月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

宋榮哲의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 감 상 규 印

委 員 이 용 두 印

委 員 오 윤 근 印

濟州大學校 大學院

1997年 12月

A Study on Characteristics of Trihalomethane Formation in the Chlorination of Groundwater in Cheju Island

Young - Cheol Song
(Supervised by Professor Youn - Geun Oh)

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

1997. 12.

목 차

Summary 1

Ⅰ. 서론 3

Ⅱ. 이론적 고찰 6
1. THM생성 원리 6
2. THM이 인체에 미치는 영향 11

Ⅲ. 재료 및 분석방법 13
1. 실험재료 13
2. 분석방법 16

Ⅳ. 결과 및 고찰 20
1. THM생성에 미치는 영향인자 20
1) 유기물농도의 영향 20
2) 브롬이온농도의 영향 20
3) 반응온도 및 반응시간에 따른 영향 29
4) pH의 영향 29
5) 염소농도의 영향 32
2. 용천수 및 지하수의 THM생성 특성 35
1) TOC와 브롬이온농도 35
(1) 용천수의 지역별, 표고별에 따른 TOC와 브롬이온농도 변화 ..35
(1) 지하수의 지역별, 표고별에 따른 TOC와 브롬이온농도 변화 ..37
2) THM생성 특성 38
(1) 용천수의 지역별, 표고별에 따른 THM생성 특성 38
(1) 지하수의 지역별, 표고별에 따른 THM생성 특성 40
(1) 용천수와 지하수의 THM생성 특성 비교 41
3) 타 지역과의 THM생성 특성 비교 44

Ⅴ. 결론 46

Ⅵ. 참고문헌 48

감사의 글

제주대학교 중앙도서관

List of Figures

Fig. 1. Model of humic substance 8

Fig. 2. Oden-Page fractional scheme of humic acid 9

Fig. 3. Haloform reaction pathway 10

Fig. 4. Sampling sites for spring water and groundwater 14

Fig. 5. Effect of humic acid concentration on THM formation 21

Fig. 6. Effect of humic acid concentration on THM formation in presence of bromide 23

Fig. 7. The ratio of the formation of chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, and bromoform with humic acid concentration in th presence of bromide 24

Fig. 8. Effect of bromide concentration on the formation of chloroform and brominated THM 25

Fig. 9. The ratio of the formation of chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, and bromoform with bromide concentration in th presence of humic acid 26

Fig. 10. Bromide concentration ratio for the formation of total and each brominated THM with bromide concentration 28

Fig. 11. Effect of reaction temperature and time on THM formation .. 30

Fig. 12. Effect of pH on THM formation 31

Fig. 13. Effect of chlorine concentration on THM formation 33

Fig. 14. The relationship between the concentration of chlorine and THM formation 34

Fig. 15. Comparison of THM formation in the chlorination of spring water and groundwater with region and altitude 43

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Tables

Table 1. The carcinogenecity of THM 12

Table 2. LD50 values of THM for the sex of mouse and rat 12

Table 3. The present situation of each sampling sites 15

Table 4. The operating condition of ion chromatograph for bromide analysis 17

Table 5. The operating purge & trap apparatus, autosampler, gas chromatograph, and mass spectrometer 18

Table 6. The concentration of TOC and bromide of spring water with region and altitude 36

Table 7. The concentration of TOC and bromide of groundwater with region and altitude 38

Table 8. THM formation in the chlorination of spring water with region and altitude 39

Table 9. THM formation in the chlorination of grounwater with region and altitude 40

Table 10. Comparison of THM formation between Cheju Island and other areas 45

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

List of Tables

Table 1. The carcinogenecity of THM 12

Table 2. LD50 values of THM for the sex of mouse and rat 12

Table 3. The present situation of each sampling sites 15

Table 4. The operating condition of ion chromatograph for bromide analysis 17

Table 5. The operating purge & trap apparatus, autosampler, gas chromatograph, and mass spectrometer 18

Table 6. The concentration of TOC and bromide of spring water with region and altitude 36

Table 7. The concentration of TOC and bromide of groundwater with region and altitude 38

Table 8. THM formation in the chlorination of spring water with region and altitude 39

Table 9. THM formation in the chlorination of grounwater with region and altitude 40

Table 10. Comparison of THM formation between Cheju Island and other areas 45

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Summary

This study was carried out to investigate the characteristics of trihalomethane(THM) formation in the chlorination of groundwater in Cheju Island. Factors influencing THM formation was described. Water quality such as the concentration of organic matter(total organic carbon, TOC) and bromide, and the characteristics of THM formation in the chlorination in spring water and groundwater sampled according to the altitude at two regions, respectively, were investigated. In addition, the characteristics of THM formation in Cheju Island was compared with that in other areas. The spring water was sampled at the region(SA) which lies adjacent to Aewol-up and Cheju-shi, and at the region(SB) situated at Cheju-shi. The groundwater was sampled from the well in Chochon-up(GA) and Kujwa-up(GB). The results obtained from this study are as follows:

The concentration of THM formation increased with increasing pH, reaction temperature, reaction time, and the concentration of humic acid, bromide and chlorine. In the absence of bromide, only chloroform was formed.

With increasing bromide concentration, the concentration of the formation of total and brominated THM increased but the concentration of chloroform formation and bromide contribution ratio to the formation of brominated THM decreased.

The concentrations of TOC and bromide of spring water and groundwater were higher at the regions of lower altitude. Especially they were very high at SA region of the altitude below 50m and

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

bromide concentration was high at GB region.

Generally the concentration of THM formation of spring water was higher than that of groundwater and it decreased in the following sequence, irrespective of altitude: SA>SB>GA>GB. The characteristics of THM formation with altitude was as follows: At the altitude below 50m, the concentration of the formation of total and brominated THM was highest at SA region, a greater part of THM formation was brominated THM at SB region, and the ratio of the formation of chloroform and brominated THM was similar at the others. Among brominated THM, dibromochloromethane and bromoform at SA and GB regions containing high bromide concentration and bromodichloromethane and dibromochloromethane at SB and GA regions containing low bromide concentration, were formed mainly, respectively: At the altitude in the range of 50~100m, the ratio of the formation of chloroform and brominated THM was similar in spring water but chloroform was formed mainly in groundwater containing very low bromide concentration: At the altitude above 200m, chloroform was formed mainly.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Comparing the ratio of brominated THM among THM formation in Cheju Island with that in other areas, Seoul and Pusan, it can be known that the former showing 51.7% was much higher than the latter showing 6.7% and 28.8%, respectively.

I. 서 론

인구증가, 산업화 및 도시화에 따라 도시지역의 급수량은 계속 증가하고 있으며, 수돗물의 수원인 하천, 호소 및 지하수 등은 산업폐수, 생활하수, 축산폐수 및 각종 폐기물 등에 의해 그 오염도가 갈수록 증가하고 있다. 따라서 이러한 원수를 수돗물로 정화하는 과정에서 우리나라를 비롯한 대부분의 나라들은 살균을 목적으로 염소처리를 실시하고 있다. 그러나 염소는 수중에 존재하는 유기, 무기물과 반응하여 인체에 해로운 $CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$과 같은 trihalomethane(이하 THM이라 한다)을 생성한다는 것이 연구결과에 의해 밝혀졌다(Rook, 1974: Stevens 등, 1976). 수돗물 중의 THM의 존재는 1972년 네델란드의 Rotterdam시 수돗물에서 Rook(1974)에 의해 발견되었다. 그후 1974년 미국의 New Orleans시 수돗물의 음용자와 암사망률 사이에 높은 상관관계를 가지고 있다는 역학조사 결과가 발표되면서부터 THM에 대한 문제가 대두되었다. 그리고 최근 그 보건학적 위해성에 대한 논란이 증대되어 미국 환경보호청(EPA)은 1975년 전국 80개 도시를 대상으로 수돗물 중의 THM조사를 실시하였으며, 이들 지역의 수돗물 중에 최고 695㎍/L까지의 THM이 존재함을 확인하였다(Symons 등, 1975).

이러한 THM은 미국 국립암연구소의 동물실험 결과, 발암성 및 돌연변이 유발 가능성이 있는 것으로 입증되었으며(Tardiff, 1977), 인간에게도 발암성을 가지고 있는 것으로 판명되었다. 그러므로 1979년 EPA는 수돗물 중의 THM 농도를 최고 100㎍/L로 규정하였고, 각 정수장에서 THM함량을 년 4회이상 측정하여 규제기준을 초과하지 않도록 하고 있다(Veenstra, 1980).

정 등(1987)은 EPA에서 제시하고 있는 건강 위해성 평가의 개념을 도입하여 개인이 THM농도가 1mg/L 함유된 음용수를 하루 약 2L씩 70년간 마신다고 가정하였을 때, 인구 백만명당 THM에 의해 13.7명의 환자가 추가로

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

발생할 확률이 있다고 하였다.

서독 보건복지부의 먹는물 분과위원회는 먹는물의 THM농도가 년평균 0.025mg/L를 넘지 않는 것이 바람직하다는 견해를 제시하였으며(정, 1987), 일본은 1981년에 최대허용농도를 년평균 0.1mg/L로 설정하여 년 4회 이상 초과하지 않도록 규정하였고(相澤, 眞柄, 1981), 최근에는 $CHCl_3$ 0.06mg/L, $CHBrCl_2$ 0.1mg/L, $CHBr_2Cl$ 0.03mg/L, $CHBr_3$ 0.09mg/L이하로 음용수 수질기준을 규정하였다. 또한 각 성분을 합한 THM도 0.1mg/L이하로 설정하여 적용하고 있다(한국과학기술연구원, 1992). 캐나다는 THM농도를 0.35mg/L로 규정하고 있으며, 세계보건기구(WHO)는 $CHCl_3$에 대해서 0.030 mg/L의 guide line을 설정하고 있다(한국과학기술연구원, 1992).

우리나라에서는 1990. 1. 11. 보건사회부령 제 841호로 먹는물수질기준 등에관한규칙이 개정되어 THM에 대한 허용기준을 0.1mg/L이하로 설정하고 있다(한국과학기술연구원, 1997).

THM은 대부분 원수중의 humic substance 등의 유기물과 정수처리나 살균을 목적으로 주입하는 염소와 반응해서 생성되며, 이때 하천수를 원수로 사용하는 경우 생성되는 THM은 통상 $CHCl_3$이다. 그러나 지질 혹은 해수의 영향을 받는 수역에서는 브롬이온이 많이 존재하여 차아염소산에 의해 산화되면 차아브롬산이 되고, 이것이 물속의 유기물과 반응하여 brominated THM을 생성시키므로 브롬이온이 존재할 경우 생성되는 THM은 $CHCl_3$보다 brominated THM이 많다고 알려져 있다.(日本藥學會, 1990; Rebhun, 1988).

국내에서도 상수의 염소소독시 생성되는 THM은 대부분 $CHCl_3$으로 보고하고 있지만(권 등, 1991; 김 등, 1987; 김 등, 1995; 정 등, 1989; 황과 박, 1990), 해수의 영향을 받는 지역에서 상수처리시 brominated THM생성에 관한 연구보고는 미비한 실정이다.

한편, 제주도는 사면이 바다로 둘러 싸여 있고, 지질특성상 하천발달이 미미하여 용수의 대부분을 지하수에 의존하고 있다. 이러한 지하수는 해안지역으로부터 중산간지역(표고 200m - 600m)에 걸쳐 광범위하게 개발되어

있으며, 중산간지역의 지하수는 굴착심도가 깊으므로 유기물 등 지상오염물질이 토양, 암반층을 통과하면서 여과될 수 있다. 그러나 해안과 인접한 지하수는 해수에 의한 영향을 쉽게 받을 수 있고, 지하수 굴착심도도 낮아 지상오염물질에 의한 영향이 크게 나타날 수 있다. 또한 용천수는 지하수가 지표면 가까이에서 유동하다 불투수층을 만나 밖으로 흘러 나오는 것으로 지상에 노출되어 유기물 등에 의해 오염될 수 있다.

본 연구에서는 THM생성에 크게 영향을 미치는 여러 인자 즉 유기물농도, 브롬이온농도, pH, 반응온도 및 염소와의 반응시간, 염소농도 등에 의한 THM생성 특성을 살펴보고, 실제로 제주도에서 상수원으로 사용되고 있는 용천수와 지하수의 지역별, 표고별에 따른 유기물, 브롬이온농도 등의 수질과 염소처리에 따른 THM생성 특성을 파악하고 타 지역에서의 생성특성을 비교·검토하였다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅱ. 이론적 고찰

1. THM생성 원리

THM은 가장 간단한 탄화수소인 methane중의 수소 3개가 염소나 브롬과 같은 할로겐원소로 치환된 것이다(丹保, 1981). 일반적으로 수돗물에서 생성되는 THM 중에 가장 높은 비중을 나타내는 것은 $CHCl_3$이고, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$ 순으로 나타내는데, 특히 해수에 의한 영향이 있는 지역에서는 브롬화된 THM이 큰 비율을 차지한다고 보고하고 있다(Rebhun, 1988).

정수과정에서 소독제로 첨가되는 염소는 오염된 유기물과 반응하여 THM 등의 염소화합물을 형성한다. THM의 전구물질로서는 Fig. 1과 같은 humic substance와 아세틸기를 갖는 간단한 저 분자량의 화합물 등이 알려져 있다(Rook, 1974; Arguello 등, 1979).

식물의 사체, 동물의 배설물 등이 미생물에 의해 분해되어 형성되는 humic substance는 하천의 착색성분을 이루며, 일반적으로 하천의 총 유기물질중 40 - 50%를 차지한다고 알려져 있다(浦野와 和田, 1980; Trussell와 Umphres, 1978; Josephson, 1982; 丹保, 1981). 이들 humic substance는 유기토양, 하천수, 해양수 외에 분뇨처리수, 하수처리수 등에도 존재한다고 보고하고 있다(Rebhum, 1971; 石川와 小瀨, 1978).

아세틸기를 갖는 저분자 유기물질로서는 아세톤, 알데히드 등이 있으나 자연상태에서 이들에 의한 THM생성은 humic acid에 비해 매우 적으며, 또한 자연수중에 함량이 매우 적어 전구물질로서 그다지 큰 문제가 되고 있지 않다(Stevens와 Slocum, 1976).

따라서, 상수원 중에 humic substance가 존재하면 THM의 전구물질로서 염소처리시 THM생성에 크게 영향을 미치게 된다. 이것은 Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 산과 알카리에 대한 용해도나 분자량의 차이에 의해 humic

acid, hymatomelanic acid 및 fulvic acid등으로 분류되며(Trussell와 Umphres, 1978), 이중 분자량이 크고 알카리에는 녹으나 산에는 녹지 않는 humic acid는 resorcinol, quinone, aromatic carbonic acid 및 amino acid 등이 축합된 거대한 무정형 분자구조를 가지며 resorcinol기의 meta 위치와 hydroxyl기 사이에 위치하는 탄소원자가 염소화되는 반응에 의하여 $CHCl_3$가 생성된다고 알려져 있다(Rook, 1976).

아세틸기를 갖는 저분자 유기화합물은 Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 염소와 haloform반응을 통하여 $CHCl_3$를 형성하는데, 이 경우 carbonyl기의 α수소가 halogen으로 치환되어 $CHCl_3$가 생성된다고 보고하고 있다 (Trussell와 Umphres, 1978; Morris와 Baum, 1979).

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

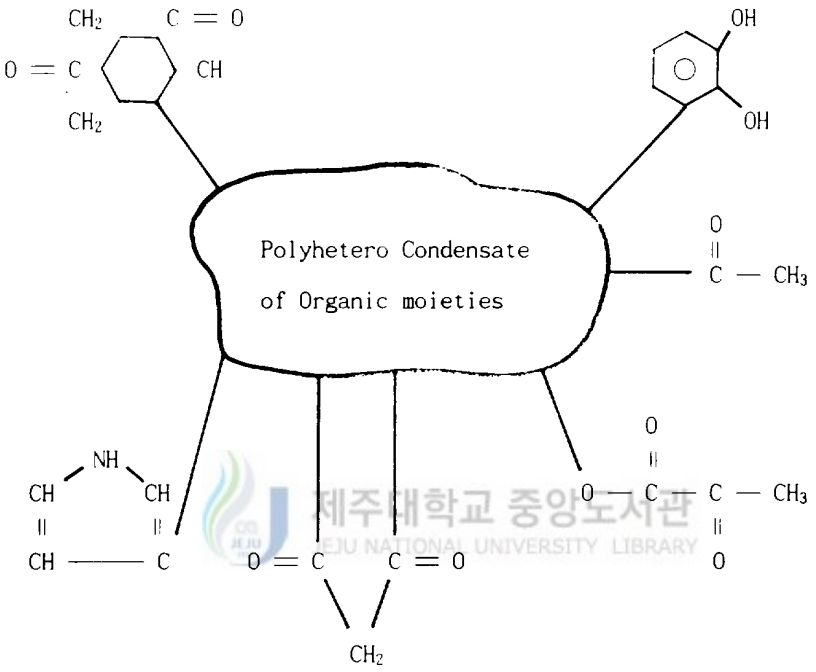
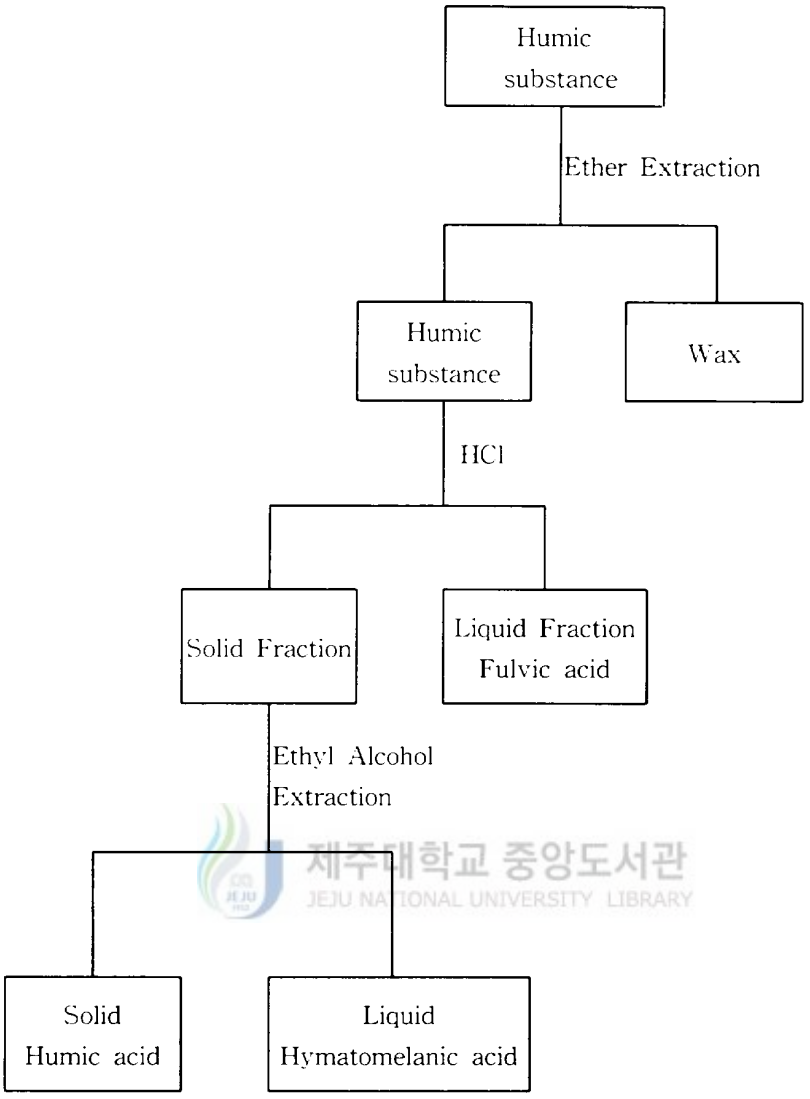


Fig. 1. Model of Humic substance.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 2. Oden-Page fractional scheme of humic acid

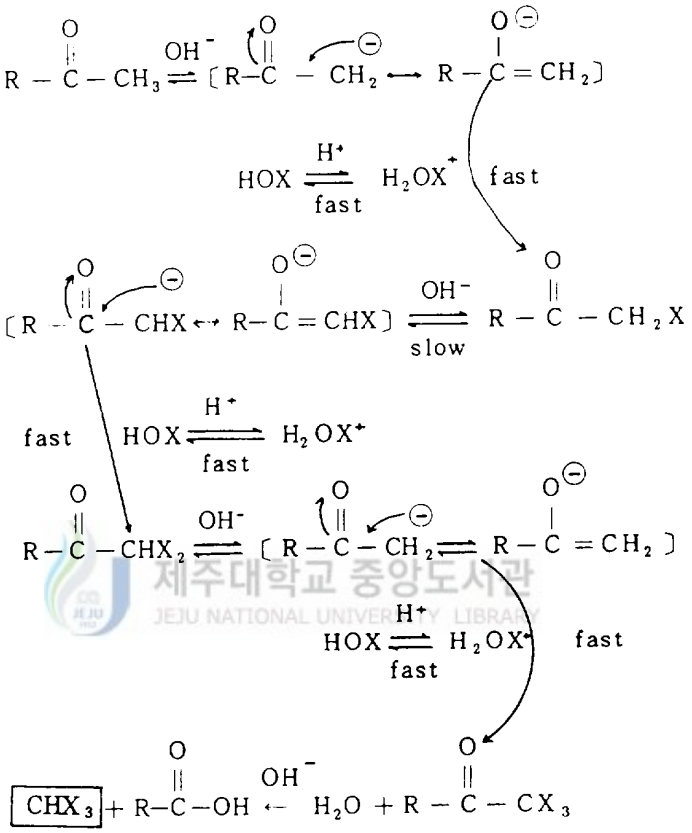


Fig. 3. Haloform reaction pathway

2. THM이 인체에 미치는 영향

THM중에서 $CHCl_3$는 대기, 물, 식품 등을 통하여 사람에게 섭취되며, EPA에 의하면 음료수로부터의 섭취는 1년에 최고 343mg, 평균 64mg이고, 이것이 인체에 섭취되는 THM 중 약 70%에 달한다고 보고하고 있어 THM 섭취에 음료수가 크게 기여하고 있음을 알 수 있다(대한상하수도학회지, 1989).

Rook은 1972년 Rhine강에서 $CHCl_3$를 처음으로 검출하였고, 1974년 Harris(1974)는 미국 New Orleans시의 수돗물 음용자와 암 발생률 사이에 높은 상관성이 있다는 역학조사결과를 발표한 후 THM의 인체피해에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔다.

1976년 미국의 국립암연구소는 THM이 많이 함유된 수돗물을 음용하면 인체에 암이 발생할 수 있다고 발표하였으며(Tardiff, 1977), 이에 따라 미국의 FDA(Food and Drug Administration)는 음식물이나 약품의 제조시 $CHCl_3$를 첨가제로 사용하는 것을 금지하였다. 그리고 이것은 중추신경계의 마취약으로 널리 사용되고 있고, 이에 대한 약리학적 영향에 관하여는 많은 보고가 있다(富田, 1981).

Table 1은 동물에 대한 THM의 발암시험 결과이며, $CHCl_3$나 brominated THM을 쥐에 투여하면 암이 발생한다는 것을 보여주고 있다(富田, 1981; 정, 1994; 대한상하수도학회지, 1989).

$CHCl_3$는 동물실험 결과 기형을 유발시킨다는 연구가 있으며, 쥐가 이것에 장기간 연속적으로 노출되었을 때 만성중독으로 간장 등에 장해가 있었다는 보고도 있다(정, 1991; 대한상하수도학회지, 1989).

富田(1981)과 대한상하수도학회지(1989)에 의하면, THM의 mouse, rat에 대한 LD_{50} 즉 동물의 50% 치사농도는 Table 2에서 보여지는 바와 같이 $CHCl_3$, $CHBr_3$의 경우 1,000mg/kg 이상인데 반하여 $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$은 대체로 1,000mg/kg 이하로 보고하고 있다. 또한 THM중에서 $CHBr_2Cl$이 가장 독성이 강하며, 암컷보다는 수컷에서 더 높은 독성을 나타낸다고 하였다

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 1. The carcinogenecity of THM

THM	Species	Primary hazardous effect
$CHCl_3$	mouse, rat, dog	hepatoma and kidney epithelial tumor
$CHBrCl_2$	mouse, rat	hepatoma, kidney epithelial tumor and putyitary tumor
$CHBr_2Cl$	mouse	hepatocellular carcinoma
$CHBr_3$	rat, mouse	lung adenoma

Table 2. LD_{50} values of THM for the sex of mouse and rat

(unit : mg/kg)

THM	LD_{50} values			
	Mouse		Rat	
	Male	Female	Male	Female
$CHCl_3$	1120	1400	-	2000
$CHBrCl_2$	450	900	430	510
$CHBr_2Cl$	800	1200	370	760
$CHBr_3$	1400	1400	2040	2440

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅲ. 재료 및 분석방법

1. 실험재료

용천수와 지하수의 지역별, 표고별에 따른 THM생성 특성을 파악하기 위해 용천수는 SA와 SB지역에서, 지하수는 GA와 GB지역에서 해안으로부터 표고별로 채수하였으며, 각 지점별 채수지점과 현황은 Fig. 4, Table 3과 같다.

SA지역은 제주시와 애월읍 인접지역에 위치하고 있는 지점들로써 해안변에 위치한 막은물(SA-1)로부터 표고 980m에 위치하고 있는 어리목(SA-6)까지의 용천수로 지역 주민들의 목욕, 빨래 등 허드레물과 한라산 등반객들의 먹는물로 사용되고 있다. SB지역은 제주시 해안에 위치한 금산(SB-1)으로부터 표고 600m에 위치하고 있는 관음사(SB-7)까지의 용천수로 대부분 먹는물로 사용되고 있다.

GA지역은 북제주군 조천지역으로 해안에 근접해 있는 신흥 지하수 관정(GA-1)에서 표고가 가장 높은 195m에 위치하고 있는 와산 지하수 관정(GA-8)까지이고, 이들 지하수는 인근 주민들의 먹는물과 농업용 수원으로 사용되고 있다. GB지역은 북제주군 구좌읍에 위치하고 있으며, 한동 지하수 관정(GB-1)으로부터 표고가 가장 높은 430m의 종마육성목장(GB-6)까지이고 이들 지하수는 인근 주민들에게 먹는물로 공급하고 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

또한, 실험에 사용된 시약은 NaBr(Fluka Chem. Co., Switzeland), $C_6H_4(COOH)(COOK)$ (Fluka Chem. Co., Switzerland), $NaHCO_3$((Fluka Chem. Co., Switzerland), humic acid(Aldrich Chem. Co., USA), HNO_3(Fluka Chem. Co., Switzerland), NaOH(Junsei Chem. Co., Japan), EPA 606 THM mix(Supelco Inc., USA), NaOCl(Fluka Chem. Co., Switzerland), $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$(Fluka Chem. Co., Switzerland) 및 H_3PO_4(Junsei Chem. Co., Japan)로써 전부 특급시약을 사용하였다.

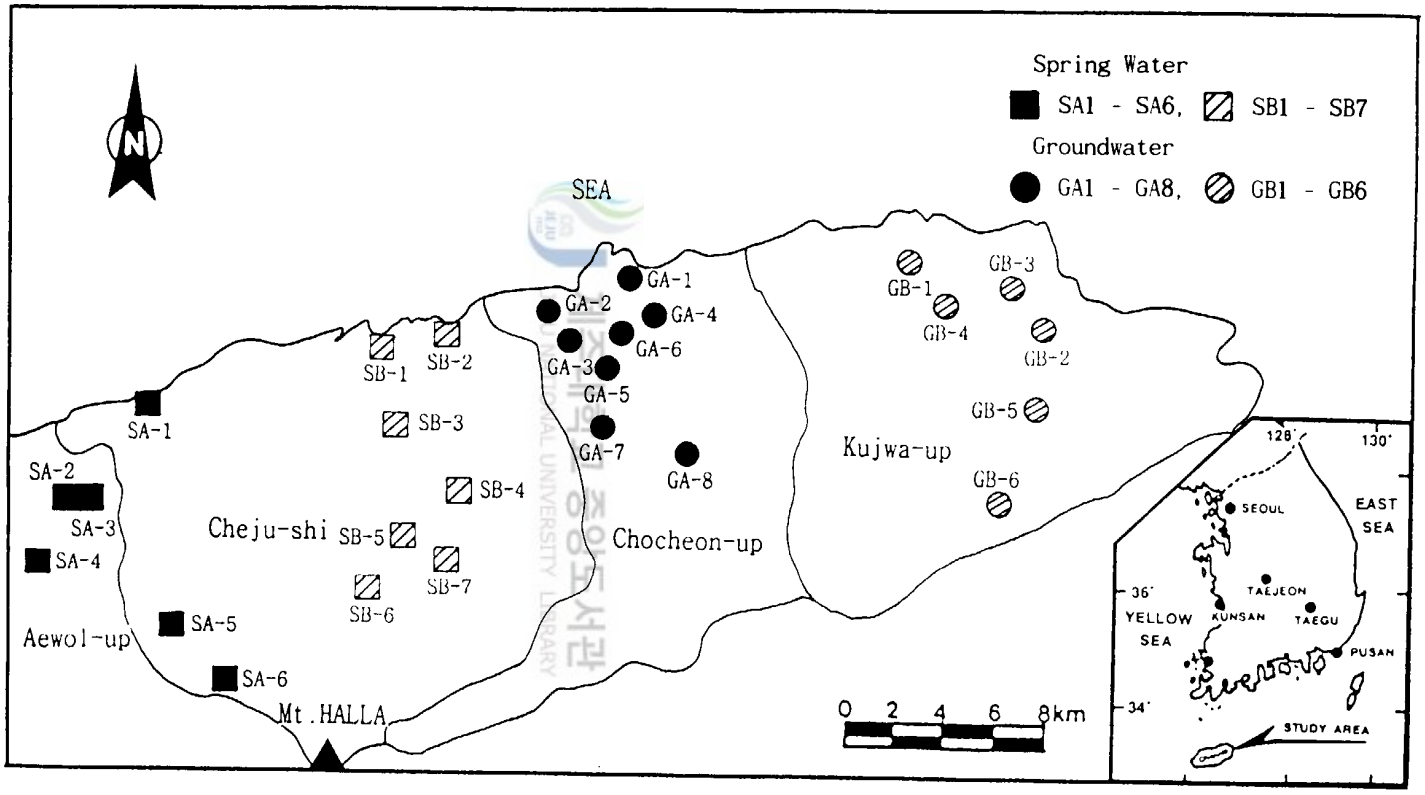


Fig. 4. Sampling sites for spring water and groundwater.

Table 3. The present situation of each sampling sites.

Regions		Sampling sites		Altitude(m)
Spring Water	SA	SA-1	Mackunmul	15.00
		SA-2	Jangsumul	115.00
		SA-3	Kuosimul	120.00
		SA-4	Usuam	220.00
		SA-5	Cheonwangsa	850.00
		SA-6	Eorimock	980.00
	SB	SB-1	Koumsan	10.00
		SB-2	Samyang	10.00
		SB-3	Kouncheon	130.00
		SB-4	Myoungdoam	310.00
		SB-5	Sancheondan	340.00
		SB-6	Koanumsa	600.00
		SB-7	Jeolmul	480.00
Ground water	GA	GA-1	Sinhuong	20.88
		GA-2	Sinchyon	20.38
		GA-3	Dongsudong	39.95
		GA-4	Eoksu	45.56
		GA-5	Yangcheondong	100.00
		GA-6	Sinandong	68.75
		GA-7	Deahuol	157.20
		GA-8	Whasan	195.00
	GB	GB-1	Weljeong	55.98
		GB-2	Pyoungdea	57.28
		GB-3	Handong	48.63
		GB-4	Hangweon	85.00
		GB-5	Sangdo	87.37
		GB-6	Horse affairs association	430.00

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2. 분석방법

용천수 및 지하수의 시료를 채수하여 4℃이하의 상태로 보관하고 운반하여 즉시 분석하였다.

브롬이온농도는 ion chromatograph(Dionex 500)을 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Table 4와 같다.

Total organic carbon(TOC)농도는 TOC analyzer(Dohrmann DC-180)로 total carbon(TC)농도와 inorganic carbon(IC)농도를 측정하여 그 차이로부터 구하였으며, 표준물질은 TC용으로 $C_6H_4(COOH)(COOK)$와 IC용으로 $NaHCO_3$를 사용하였다.

THM농도는 autosampler(Tekmar AQUATEK 50)를 부착한 purge & trap장치(Tekmar 3000)와 gas chromatograph(Varian Star 3400CX)-mass spectromater(Varian SATURN 3)를 이용하여 분석하였으며 THM분석 조건은 Table 5와 같다.

THM분석용 증류수는 초순수증류장치(RO system)를 통과시킨 후 염소를 주입하여 잔존해 있는 유기물질을 반응시키고, 이를 제거하기 위하여 끓이고 질소가스로 폭기시켜 유기물과 휘발성물질을 제거하여 사용하였다.

THM분석은 시료 40mL를 vail에 기포가 생기지 않도록 서서히 채운 다음 염소수를 투입하여 밀봉시키고, 일정한 온도를 유지하며 THM을 생성시키고, 일정 시간이 지난 후 THM생성을 억제시키기 위해 티오황산나트륨(0.5W/V %)용액을 5방울과 인산(1+10) 4방울을 가하여 사용하였다.

그리고 분석용 vail을 purge & trap autosampler에 장착시키며, vail 속의 시료를 5mL sample loop에 채우고 purge & trap sparge vessel로 이동시킨다. 이동된 시료는 30mL/min의 유량으로 11분 동안 purge를 하여 trap에 흡착시킨다. 흡착이 종료되면 trap을 190℃까지 급상승시켜 탈착시키

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

고, 이것이 GC로 주입되어 column을 통과하면서 분리되고 mass spectrometer에서 정성·정량분석을 하였다.

Table 4. The operating condition of ion chromatograph for bromide analysis

System Parts	Bromide Analysis
Column :	ANION AS12A(4mm)
Column flow :	1.5mL/min
Sample loop :	100 μL
Detector :	Conductivity
Range :	1.0 μS
Suppressor :	ASRS-I(4mm)
Suppressor voltage :	50mA
Pump :	IP20 Isocratic pump

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 5. The operating purge & trap apparatus, autosampler, gas chromatograph, and mass spectrometer

Purge & trap apparatus	
Purge time :	11min
Purge flow :	30mL/min
Sample mount :	30℃ at low
Sparge vessel :	5mL
Trap :	Tekmar #3
	Desorb 2min at 190℃
	Bake 12min at 220℃
Autosampler for purge & trap apparatus	
Sample loop :	5mL
Sample vail :	40mL
Gas chromatograph	
Collumn :	60 meter DB-624(JW-123136-40)
	0.32mm ID, 1.4㎛ film thickness
Flow rate :	1.5mL/min
Split ratio :	20 : 1
Split rate	30mL/min
Transfer line temperature :	220℃
Injector temperature :	125℃
Column program :	35℃, hold 2min; 4℃/min to 50℃;
	10℃/min to 220℃, hold 6.5min

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

(continue)

Mass spectrometer	
Manifold temperature :	135℃
Scan rate :	0.7sec/scan
Fil/Mult deley :	6min
Background mass :	46u for 6 min / 34u until run end
Mass range :	47u~260u for 6 min
	35u~260u until run end

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. THM생성에 미치는 영향인자

1) 유기물농도의 영향

THM생성에 주로 영향을 미치는 유기물로는 humic acid, fulvic acid, hymatomelanic acid, humin 등으로 구성되어 있는 humic substance(Oden, 1919)와 같은 고분자 유기물이고, 이중 자연수중에 대부분을 차지하고 있는 것이 humic acid와 fulvic acid이다(Smith와 Barks, 1986). 전자는 후자보다 염소와 반응성이 크므로 THM생성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있어(Rook, 1977; Peters 등, 1980) 본 연구에서는 유기물로서 humic acid를 사용하여 THM생성 특성을 검토하였다.

Humic acid의 농도변화가 THM생성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 25℃, 10mg/L의 염소농도에서 humic acid농도를 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2mg/L로 변화시킨 후 24시간 반응시켰을 때 THM생성량의 변화를 Fig. 5에 도시하였다. 그림에서 보여지는 바와 같이 humic acid농도가 증가함에 따라 THM생성량은 증가하였으며, 이때 생성되는 THM은 $CHCl_3$임을 알 수 있다. 즉 시료 중에 브롬이온이 존재하지 않을 경우에는 오직 $CHCl_3$형의 THM만이 생성됨을 나타내고 있다.

2) 브롬이온농도의 영향

수돗물을 염소처리시 $CHCl_3$ 이외에 brominated THM도 생성되는데, 이것은 수중에 존재하는 브롬이온이 염소에 의해 산화되어 브롬화합물을 생성시키기 때문이다(Francesc와 Josep, 1985).

Trussell과 Umphres(1978)는 TOC와 염소농도를 일정하게 유지하고 반응시간의 경과와 브롬이온농도 변화에 따른 THM생성을 검토한 결과, 브롬이

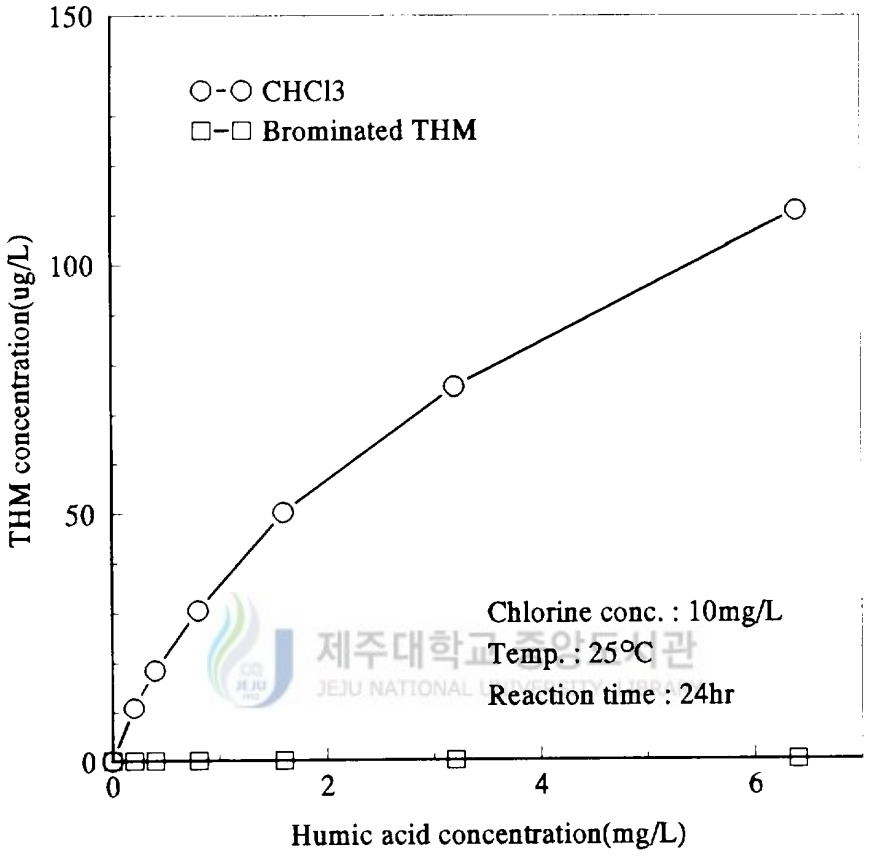


Fig. 5. Effect of humic acid concentration on THM formation.

온농도가 증가할수록 THM생성량이 증가한다고 하였다.

그리고, 황과 박(1990)은 해수의 영향을 받고 있는 시료에는 브롬이온농도가 높아 염소처리시 $CHBr_3$ > $CHBr_2Cl$ > $CHBrCl_2$ > $CHCl_3$의 순으로 감소하는 THM종류에 차이를 나타내었는데, 이것은 염소에 의해 브롬이온이 차아브롬산으로 산화되고 haloform 반응에 참여하여 brominated THM을 생성하기 때문인 것으로 보고하고 있다.

수중에 브롬이온이 존재할 경우 THM생성 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 반응온도 25℃, 브롬이온 1.0mg/L, 염소 10.0mg/L의 시료에 humic acid농도를 단계적으로 변화시키고 24시간 반응시켰을 때 총 THM생성량과 각 형의 THM생성량의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 브롬이온이 존재할 경우 humic acid농도가 증가함에 따라 THM생성량은 증가하고, 생성된 THM 중 $CHCl_3$의 양은 거의 비슷하나 brominated THM량은 증가하며, brominated THM 중에서도 $CHBr_3$ > $CHBr_2Cl$ > $CHBrCl_2$의 순으로 생성량이 감소됨을 알 수 있다.

각각의 humic acid농도에서 생성된 총 THM중 $CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CHBr_3$의 비율은 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 humic acid 각 농도에서 $CHBr_3$ > $CHBr_2Cl$ > $CHBrCl_2$ > $CHCl_3$로 감소되었고, humic acid농도가 증가함에 따라 $CHBr_3$형의 THM생성 비율은 증가하나 다른 형의 THM생성 비율은 감소함을 알 수 있었다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

브롬이온의 농도변화에 따른 THM생성 특성을 파악하기 위해 25℃에서 humic acid 5.0mg/L 존재하에 브롬이온 농도를 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2mg/L로 변화시킨 후 염소농도 10mg/L로 24시간 반응시켰을 때 각 브롬이온 농도에서 $CHCl_3$과 brominated THM생성량은 Fig. 8에 나타내었고, 각 형의 THM생성 비율은 Fig. 9에 나타내었다. 그림 8에서 보여지는 바와 같이 브롬이온농도가 증가할수록 $CHCl_3$는 감소하고 brominated THM은 증가하였으며, 전체 THM도 크게 증가하여 브롬이온이 THM생성에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다.

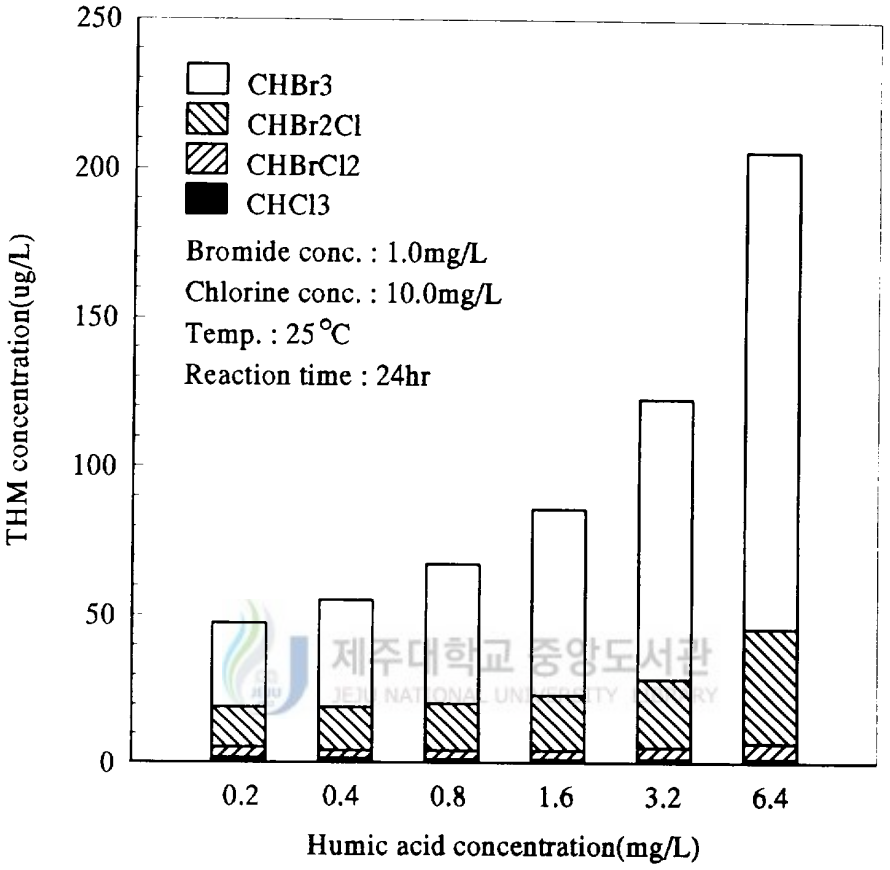


Fig. 6. Effect of humic acid concentration on THM formation in presence of bromide.

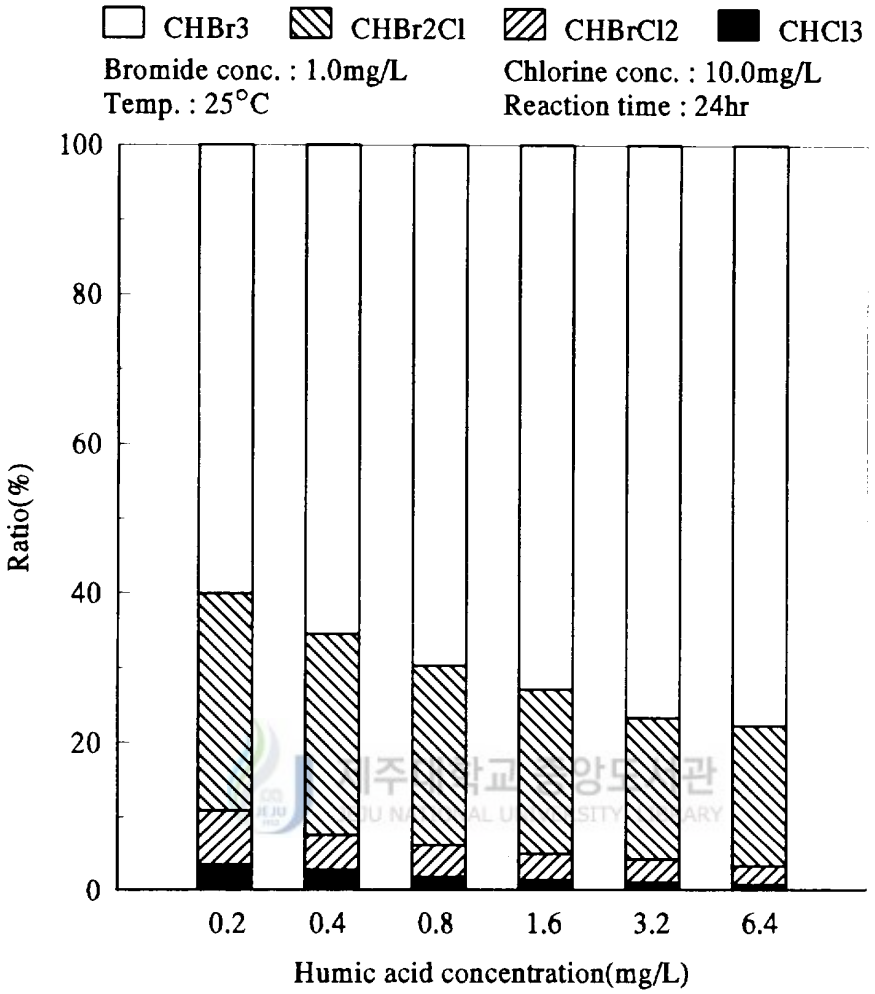


Fig. 7. The ratio of the formation of chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, and bromoform with humic acid concentration in the presence of bromide.

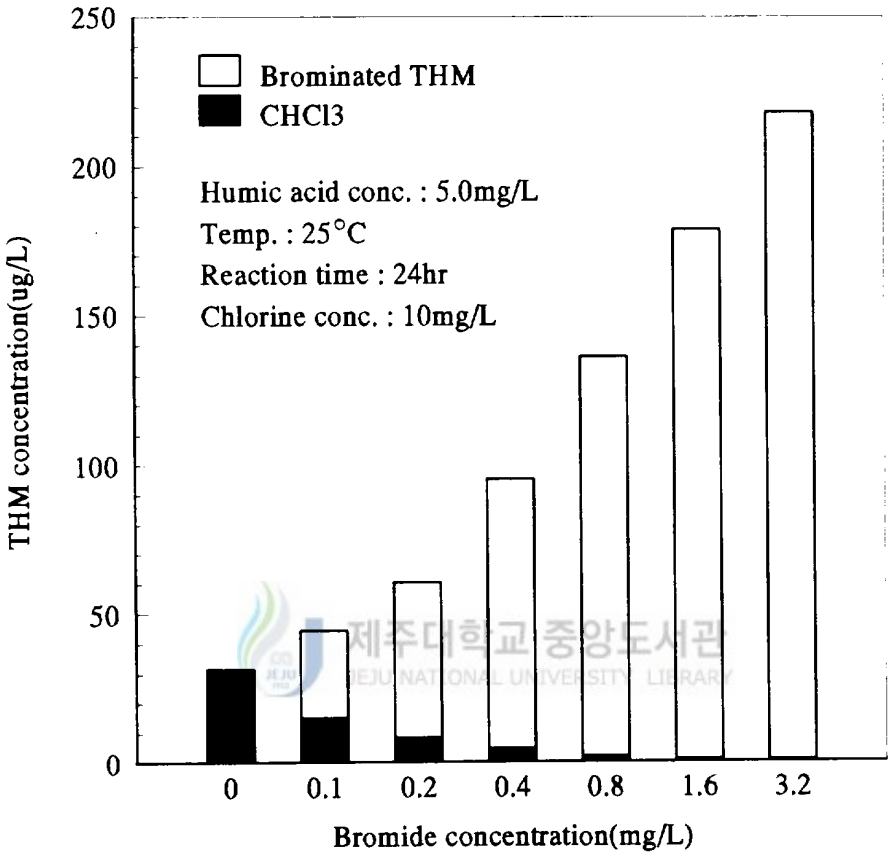


Fig. 8. Effect of bromide concentration on the formation of chloroform, and brominated THM.

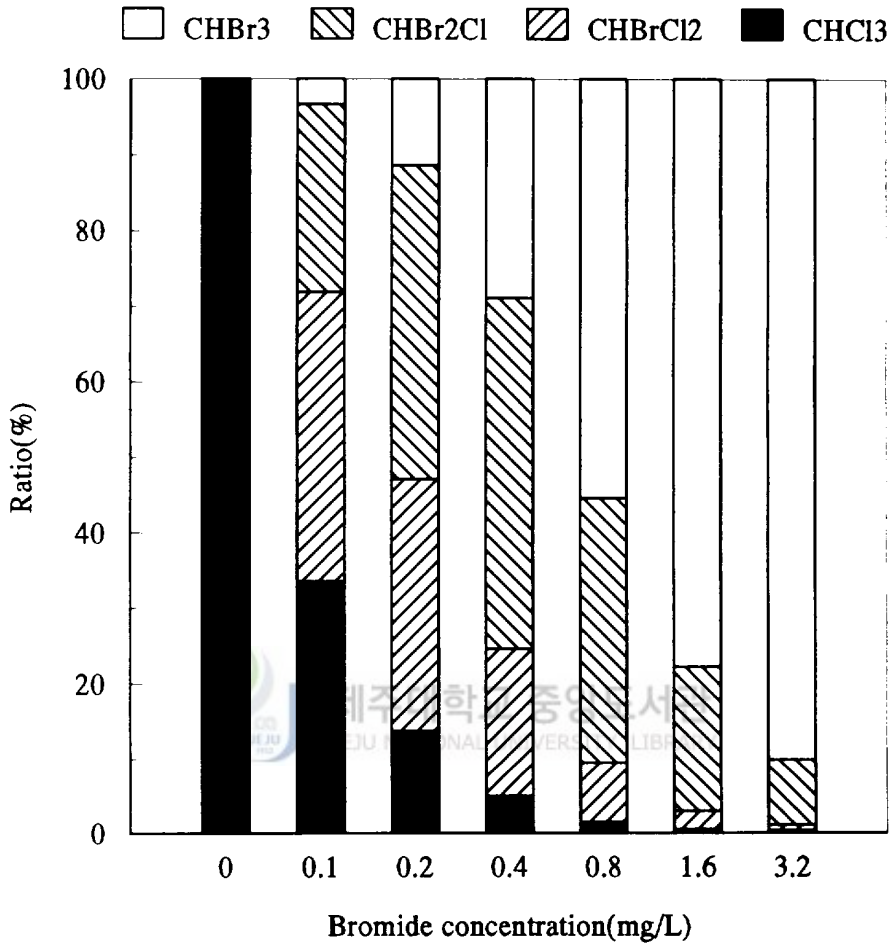


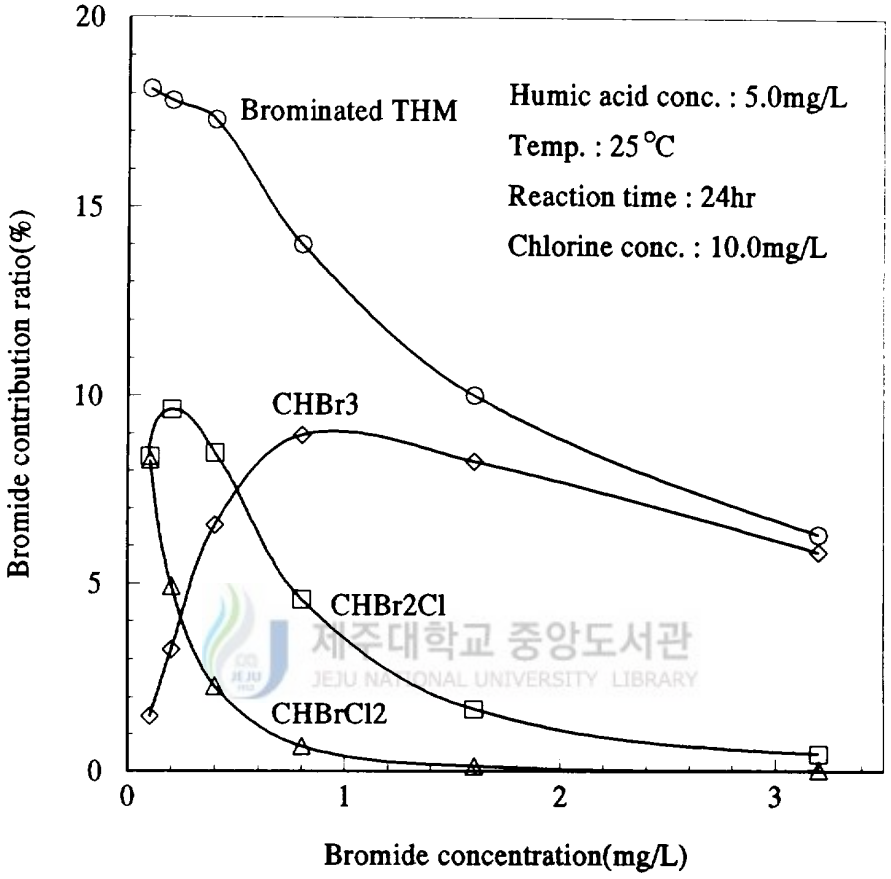
Fig. 9. The ratio of the formation of chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, and bromoform with bromide concentration in the presence of humic acid.

즉, 브롬이온농도 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2mg/L일 때 THM생성량은 각각 31.5, 44.2, 60.4, 95.2, 135.9, 178.6, 217.8mg/L로 브롬이온농도가 3.2mg/L 존재할 경우가 존재하지 않을 경우보다 약 7배의 THM생성량이 증가함을 알 수 있다. 각 브롬이온농도에서 brominated THM생성비율은 0, 66.5%, 86.3%, 95.1%, 98.6%, 99.5%, 99.7%로 브롬이온이 증가함에 따라 생성되는 THM은 대부분 brominated THM임을 알 수 있다.

그림 9에서 알 수 있는 바와 같이 브롬이온농도에 따라 각 형의 THM생성비율은 각각 다르며, 농도가 증가할수록 $CHBr_3$형의 brominated THM 비율이 증가함을 알 수 있다. 브롬이온농도 0.1, 0.2, 0.4 및 0.8mg/L이상에서 각 형의 brominated THM생성 비율은 각각 $CHBrCl_2$ > $CHCl_3$ > $CHBr_2Cl$ > $CHBr_3$, $CHBr_2Cl$ > $CHBrCl_2$ > $CHCl_3$ > $CHBr_3$, $CHBr_2Cl$ > $CHBr_3$ > $CHBrCl_2$ > $CHCl_3$, $CHBr_3$ > $CHBr_2Cl$ > $CHBrCl_2$ > $CHCl_3$의 순으로 감소하고 있다. 즉 브롬이온이 증가함에 따라 총 THM생성량은 증가하였지만 $CHCl_3$생성량은 감소하고, $CHBrCl_2$와 $CHBr_2Cl$생성량은 증가하다가 감소하였으며, $CHBr_3$생성량은 빠른 속도로 증가함을 알 수 있다.

Fig. 10은 브롬이온농도에 따른 brominated THM 생성에 대한 브롬이온의 기여율(각 브롬이온농도에서 각 형의 brominated THM 생성량에 각 형의 분자식에 포함되어 있는 브롬비율을 곱하고, 이를 합하여 각 브롬이온 농도로 나눈 것)을 나타낸 것으로, 브롬이온농도 증가에 따라 생성된 brominated THM에 대한 브롬이온의 기여율은 낮아짐을 알 수 있다. 또한 각 brominated THM생성에 대한 브롬이온의 기여율을 살펴보면, 브롬이온농도 증가에 따라 $CHBrCl_2$는 감소하며, $CHBr_2Cl$은 브롬이온농도가 0.2mg/L까지는 증가하나 그 이상의 농도에서는 감소되고, $CHBr_3$은 브롬이온농도가 0.8mg/L까지는 증가하나 그 이상의 농도에서는 감소됨을 알 수 있다. $CHBrCl_2$와 $CHBr_2Cl$의 생성에 대한 브롬이온의 기여율이 농도 증가에 따라 감소하는 것은 브롬이온이 $CHBr_3$생성에 크게 기여를 하기 때문으로 사료된다. 또한 브롬이온농도가 0.8mg/L이상에서 $CHBr_3$의 생성에 대한 브롬이온

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 10. Bromide contribution ratio for the formation of total and each brominated THM with bromide concentration.

의 기여율이 감소하는 것은 수중에 포함되어 있는 유기물 즉 humic acid농도는 일정한 반면, 브롬이온농도의 증가로 humic acid에 대한 높은 농도의 브롬이온이 경쟁적인 상호작용에 의해 기여율이 감소되는 것으로 생각되어진다.

3) 반응온도 및 반응시간에 따른 영향

반응온도 및 반응시간에 따른 THM생성량을 검토하기 위하여 humic acid 5.0mg/L, 브롬이온 1.0mg/L, 염소 10.0mg/L의 조건하에 반응온도 5℃, 20℃, 40℃로 변화시키고 반응시간에 따른 THM생성량은 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 반응온도와 반응시간의 증가함에 따라 THM생성량은 증가함을 알 수 있다. 이것은 humic acid가 다양한 화합물의 복합체이므로 가수분해 반응과 haloform반응 등을 통한 THM생성 반응에서 반응온도가 높을수록 반응속도가 빠르게 되어 THM생성량이 증가(Peters 등, 1980; 市橋 등, 1992)되는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Brett와 Calverly(1979)가 정수장으로부터 연결된 급수관내의 THM생성량 변화에 대한 연구에서 수돗물이 급수관내에 오래 머물수록 THM생성량은 증가하며, 정수장으로부터 거리가 멀어질수록 THM생성량이 증가한다는 결과와 일치하는데 이것은 수중의 유기물과 염소와의 반응시간이 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

4) pH의 영향

용액의 pH가 THM생성에 미치는 영향을 검토하기 위해 humic acid 5.0mg/L, 브롬이온 1.0mg/L, 반응온도 25℃, 염소 10.0mg/L, pH 4, 7, 10에서 24시간 반응시켰을 때 THM생성량의 변화는 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 pH가 증가할수록 THM생성량은 증가하며, $CHBr_3$형의

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

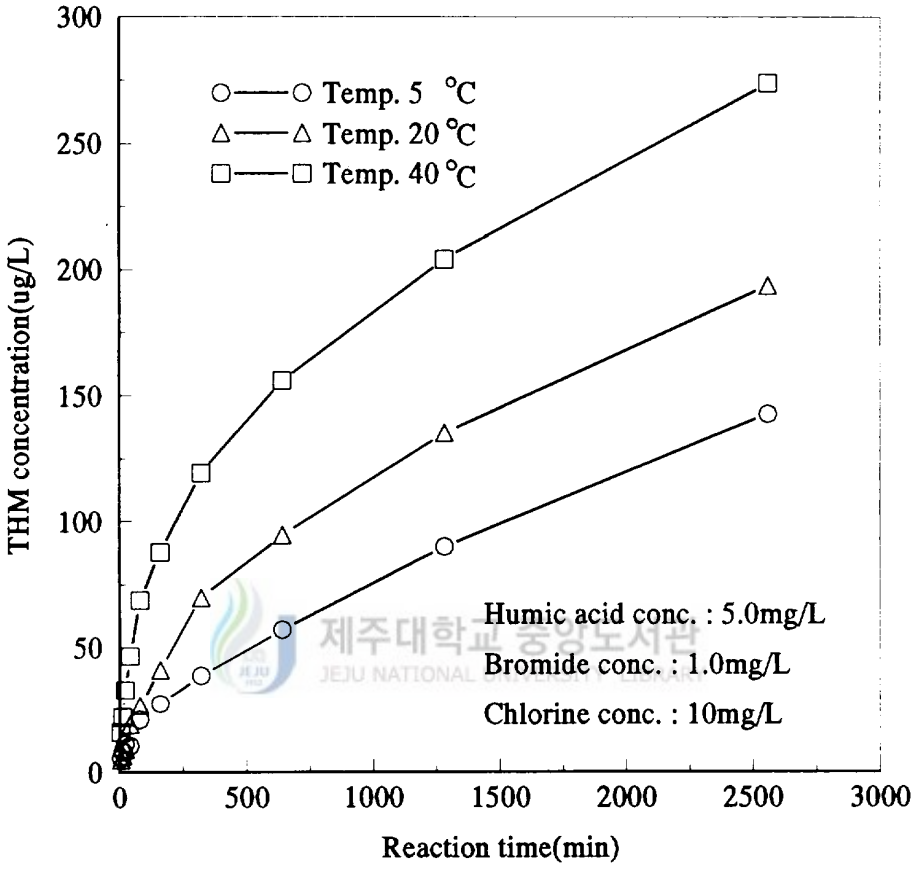


Fig. 11. Effect of reaction temperature and time on THM formation.

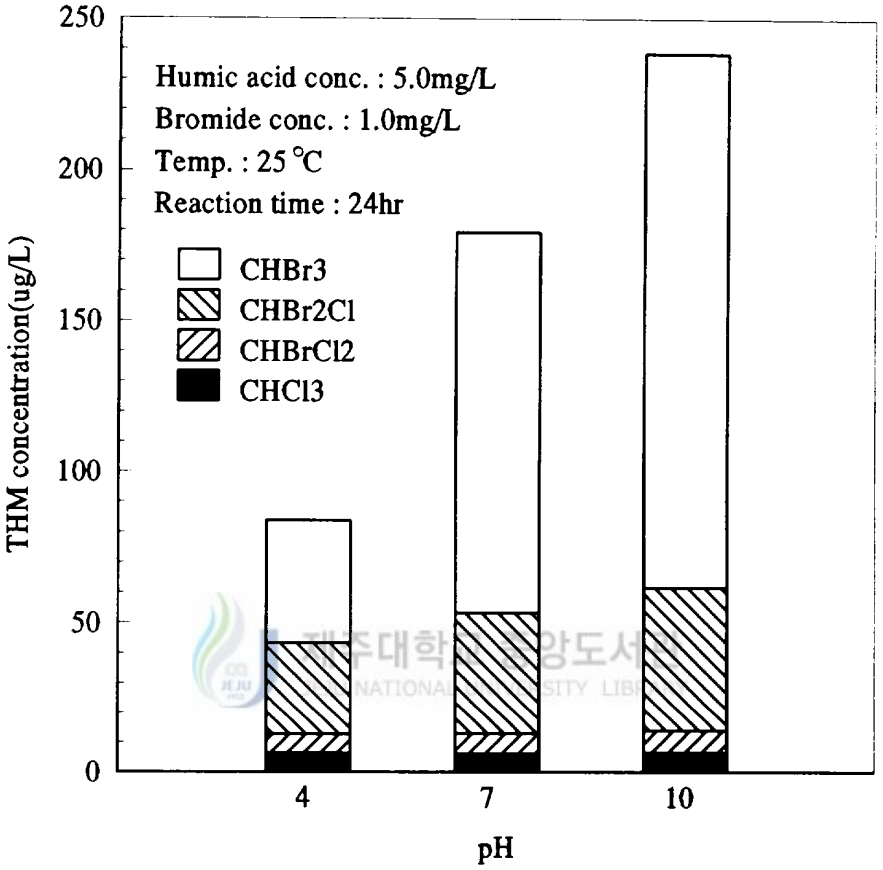


Fig. 12. Effect of pH on THM formation.

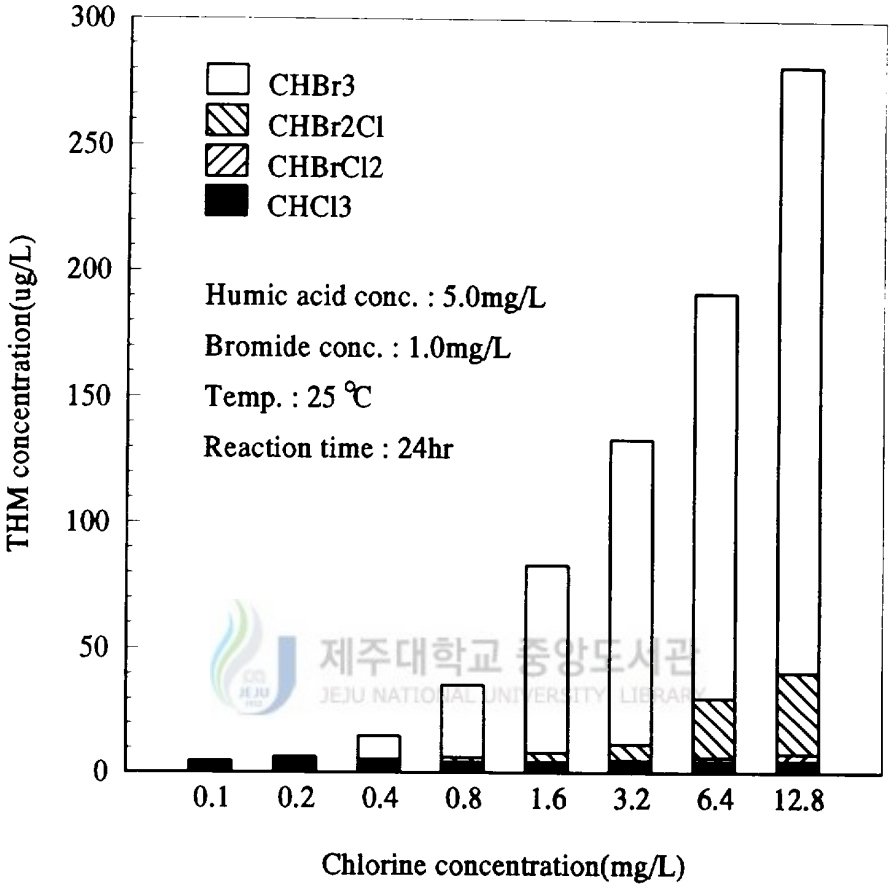
THM이 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 pH가 증가함에 따라 이온화된 humic acid농도가 증가하여 haloform 반응속도가 증가하거나(Peters 등, 1980; 권 등, 1991) 수산이온 농도가 높으므로 가수분해 반응이 빠른 속도로 진행됨(浦野, 1981)에 따른 결과라고 보여진다. 이러한 결과는 pH가 증가함에 따라 브롬이온이 THM생성 반응속도에 크게 영향을 미치고 있음을 나타내고 있다.

5) 염소농도에 따른 영향

염소는 가격이 저렴하고 살균력이 뛰어나며, 잔류효과도 있어 오래전부터 정수처리제로 사용되어 왔는데, THM에 대한 문제가 제기된 이후 소독제로서 염소의 사용 여부에 문제가 제기되고 있다(황과 박, 1990). 그러나 염소처리로 인한 이러한 문제에도 불구하고 염소처리는 그 처리효능이나 경제적인 면에서 여전히 유용한 처리법으로 대부분의 정수장에서 이용되고 있다.

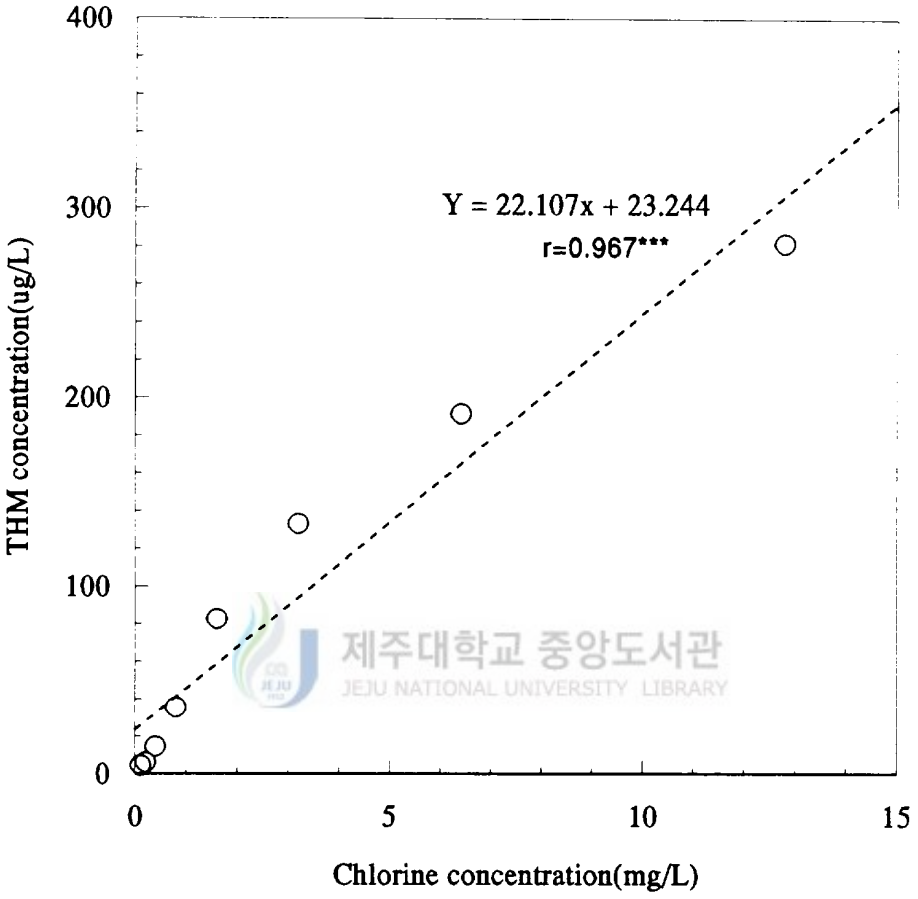
염소농도가 THM생성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 25℃, humic acid 5.0mg/L, 브롬이온 1.0mg/L의 조건에서 염소농도를 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4, 12.8mg/L로 변화시키면서 24시간 반응시켰을 때 염소이온 농도와 각 형의 THM생성량은 Fig. 13에 나타내었고, 총 THM과의 상관계수는 Fig. 14에 도시하였다. 그림 13에서 보여지는 바와 같이 염소농도가 증가함에 따라 $CHCl_3$생성량은 거의 비슷하지만, brominated THM 생성량은 증가하므로 염소농도의 증가는 brominated THM생성에 크게 기여함을 알 수 있다. 그림 14를 살펴보면, 염소농도와 THM생성량과의 상관계수는 0.967로 높은 상관성을 보임을 알 수 있고, 相澤과 眞柄(1981)의 염소투입량에 따른 THM생성량의 상관계수 0.962의 결과와 거의 일치하고, Tuthill과 Moore(1980)에 의한 상관계수 0.818보다 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 결과는 Trussell과 Umphres(1978), Kavanaugh 등(1980)의 보고에서 염소주입량에 따른 THM생성량은 비례적으로 증가하는 결과와 유사하다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 13. Effect of chlorine concentration on THM formation.



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Fig. 14. The relationship between the concentration of chlorine and THM formation.

2. 용천수 및 지하수의 THM생성 특성

1) TOC와 브롬이온농도

용천수는 지표면에 위치하고 있어 지상오염물질의 영향을 직접 받을 수 있다. 그리고 표고가 낮은 200m이하에서는 취락지와 경작지가 밀집되어 인위적인 유기오염물질에 의한 영향을 많이 받을 수 있고, 또한 해안과 인접한 지역의 용천수는 주변 지질 특성에 따라 해수의 침입으로 브롬이온 등이 유입될 수 있다. 표고가 높은 200m이상에서는 대부분 산림지역으로 humic substance의 원인물질인 식물의 썩은 부엽토의 영향을 받을 수 있다.

지하수에 영향을 미치는 지상 유기오염물질은 토양과 암반층을 통과하면서 이들의 여과기능에 의해 제거될 수 있으며, 지하수면은 Ghyben-Herzberg의 원리(山本, 1983)에 의해 해수면 이하에 존재하여 해수침입에 의한 영향을 직접적으로 받을 수 있는 것으로 알려져 있다.

따라서, 용천수와 지하수의 수질 중 THM생성에 미치는 영향인자로는 크게 humic substance 등의 유기물 농도와 브롬이온농도로 나눌 수 있다. 용천수와 지하수에는 humic substance 등의 유기물이 대부분 미량으로 존재하여 흡광광도법(신 등, 1993 ; Kam 등, 1997) 등으로 직접 측정하기는 매우 어렵다. 따라서 이 농도의 간접적인 지표로서 TOC가 이용되고 있다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

(1) 용천수의 지역별, 표고별에 따른 TOC와 브롬이온농도 변화

용천수의 지역별, 표고별에 따른 TOC와 브롬이온의 농도변화를 파악하기 위하여 그림 4와 표 3에서 보여지는 바와 같이 제주시와 애월읍 인접지역(SA)과 제주시 지역(SB)에 위치하고 있는 용천수에 대해 해안으로부터 표고별에 따라 시료를 채수하여 TOC농도와 브롬이온농도를 측정한 결과는 Table 6과 같다. 표에서 보여지는 바와 같이 표고별에 따른 TOC농도 분포는 SA지역이 50m이하, 100~200m, 200m이상의 표고에서 각각 0.924mg/L,

0.723mg/L, 0.652mg/L이고, SB지역에서는 0.744mg/L, 0.704mg/L, 0.610mg/L로 용천수가 표고가 높을수록 TOC농도가 감소하고 있고, SA지역이 SB지역보다 높음을 알 수 있다. 표고가 낮을수록 TOC농도가 높은 것은 이 지역에 위치하고 있는 취락지 및 경작지 등의 인위적인 오염물질에 의한 것으로 사료된다. 그리고 박(1996)에 의하면 SA지역에 위치한 SA-2, SA-3, SA-4지점은 인근 축산단지나 경작지 등에서 유래되는 유기물질이 토양미생물에 의해 산화되어 질산성질소가 높게 나타났다고 보고하여 SA지역이 인위적인 유기오염물질에 의해 SB지역보다 TOC농도가 높게 나타난 것으로 사료된다.

Table 6. The concentration of TOC and bromide of spring water with region and altitude

(unit : mg/L)

Altitude (m)	SA		SB	
	TOC	Bromide	TOC	bromide
< 50	0.924	0.361	0.744	0.115
50 -100	-	-	-	-
100 - 200	0.723	0.102	0.704	0.090
200 <	0.652	0.022	0.610	0.040

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

브롬이온의 농도분포는 SA지역에서 50m이하, 100~200m 및 200m이상의 표고에서 각각 0.361mg/L, 0.102mg/L, 0.022mg/L이고, SB지역에서는 각각

0.115mg/L, 0.090mg/L, 0.040mg/L로 브롬이온농도는 표고가 높을수록 감소하고 있으며, SA지역이 SB보다 높음을 알 수 있다. 표고가 낮은 지역에서 브롬이온농도가 높은 것은 표고가 낮아지면서 해안과 가까워져 해양에서 발생한 해염입자가 해풍에 의해 육상으로 이동하여 용천수에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그리고 SA지역이 SB지역보다 브롬이온농도가 높은 것은 표고 50m이하에 위치한 SA-1지점이 해안과 인접하여 해수침입에 의한 직접적인 영향으로 사료된다.

(2) 지하수의 지역별, 표고별에 따른 TOC와 브롬이온의 농도변화

지하수의 지역별, 표고별에 따른 지하수의 TOC농도와 브롬이온농도 변화를 파악하기 위해 조천지역(GA)과 해수의 직접적인 영향을 받는 것으로 알려져 있는 구좌지역(GB, 김 등, 1993; 윤, 1986)에 대해 해안으로부터 표고별에 따라 측정한 결과는 Table 7과 같다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 TOC농도는 GA지역의 표고 50m이하, 50~100m, 100~200m에서 각각 0.695mg/L, 0.531mg/L, 0.475mg/L로 지하수관정의 표고가 높아질수록 감소하고 있고, GB지역도 표고 50m이하, 50~100m, 200m이상에서 각각 0.395mg/L, 0.231mg/L, 0.175mg/L로 표고가 높아지면서 GA지역과 같은 현상으로 TOC농도가 감소함을 알 수 있으며, GA지역과 비교해보면 낮은 농도를 보임을 알 수 있다. 이것은 GA지역이 GB지역보다 채소 재배지와 과수원 등의 밀집지역으로 유기질 비료를 많이 사용하여 TOC농도가 높게 나타난 것으로 사료된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

브롬이온이 농도분포는 GA지역이 표고 50m이하, 50~100m, 100~200m에서 각각 0.084mg/L, 0.050mg/L, 0.022mg/L로 표고가 높아질 수 록 감소하고 있고, GB지역은 표고 50m이하, 50~100m, 200m이상에서 각각 0.279mg/L, 0.270mg/L, 0.020mg/L로 표고가 높아지면서 감소하고 있다. 특히 GB지역보다 GA지역에서 브롬이온농도가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 GB지역이 타 지역보다 지하수 유동체의 동수구배가 가장 완만하여 해수

와 지하수면이 접해있는 점이대층이 내륙쪽으로 확산됨으로써 upcornig에 의한 해수침입현상이 일어나는 것으로(윤, 1986; 고 등, 1992) 인위적인 오염원보다 해수에 의한 직접적인 영향으로 사료되며, 이러한 현상이 표고 100m까지 일어나고 있음을 알 수 있다.

Table 7. The concentration of TOC and bromide in groundwater with resion and altitude

(unit : mg/L)

Altitude (m)	GA		GB	
	TOC	bromide	TOC	bromide
< 50	0.695	0.084	0.395	0.279
50 - 100	0.531	0.050	0.231	0.270
100 - 200	0.475	0.022	-	-
200 <	-	-	0.175	0.020

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2) THM생성 특성

(1) 용천수의 지역별, 표고별에 따른 THM생성 특성

용천수 SA지역과 SB지역의 표고별에 따라 시료를 채수하여 염소처리시 생성된 THM농도 변화는 Table 8에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 SA지역의 표고 50m이하, 100-200m, 200m이상에서 $CHCl_3$은 각각 6.066㎍

/L, 10.095㎍/L, 12.625㎍/L로 표고가 높아지면서 증가하고 있지만, brominated THM은 16.441㎍/L, 10.171㎍/L, 5.081㎍/L로 감소하고 있으며, 총 THM도 감소함을 알 수 있다.

Table 8. THM formation in the chlorination of spring water with region and altitude

(unit : ㎍/L)

Altitude (m)	SA		SB	
	$CHCl_3$	brominated THM	$CHCl_3$	brominated THM
< 50	6.066	16.441	10.053	10.423
50 - 100	-	-	-	-
100 - 200	10.095	10.171	10.533	9.573
200 <	12.625	5.081	12.012	5.111

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

표 6에서 서술한 바와 같이 표고가 낮아질수록 TOC와 브롬이온농도는 증가하고 있으며, $CHCl_3$생성량이 낮은 것은 높은 농도로 존재하는 브롬이온에 의한 영향으로 시료 중 TOC는 brominated THM을 생성하는데 이용되기 때문이고, 표고가 높을수록 $CHCl_3$생성량이 높은 것은 브롬이온의 농도가 낮기 때문에 시료 중 TOC농도는 brominated THM생성 반응보다 $CHCl_3$생성 반응에 이용되기 때문인 것으로 사료된다.

이것은 브롬이온이 THM생성에 미치는 영향에서 언급한 바와 같이 시료

중 브롬이온이 높을수록 brominated THM생성량은 증가하고, $CHCl_3$생성량은 감소하며, 총 THM생성량은 증가한다는 결과와 일치한다. 이러한 것은 표고가 낮아지면서 브롬이온농도가 많이 함유된 것에 의한 영향임을 알 수 있다.

SB지역은 표고 50m이하, 50-100m, 200m이상에서 $CHCl_3$는 10.053㎍/L, 10.533㎍/L, 12.012㎍/L로 표고가 높아지면서 증가하고 있으며, brominated THM은 10.423㎍/L, 9.573㎍/L, 5.111㎍/L로 표고가 증가함에 따라 감소하고 있어 SA지역과 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서 브롬이온 농도가 높은 지역에서 생성되는 THM은 $CHCl_3$보다 brominated THM이 높음을 알 수 있다.

(2) 지하수의 지역별, 표고별에 따른 THM생성 특성

지하수 GA지역과 GB지역의 표고별에 따라 시료를 채수하여 염소처리시 생성된 THM농도 변화는 Table 9에 나타내었다.

GA지역은 표고 50m이하, 50-100m, 100-200m에서 $CHCl_3$생성량은 각각 10.043㎍/L, 8.728㎍/L, 7.356㎍/L이고, brominated THM생성량은 각각 9.214㎍/L, 6.041㎍/L, 3.052㎍/L로 표고가 높아지면서 감소하고 있음을 나타내고 있다. 이 지역의 표고 50m이하를 다른 지역과 비교하여 보면, brominated THM생성량이 $CHCl_3$보다 낮게 나타났으며, 이것은 비교적 저농도의 브롬이온을 함유하고 있어 brominated THM생성 반응에 크게 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 사료된다.

GB지역에서는 표고 50m이하, 50-100m, 200m이상에서 $CHCl_3$생성량은 각각 5.488㎍/L, 3.881㎍/L, 8.016㎍/L로 표고가 높아지면서 전체적으로 증가하고 있고, brominated THM은 10.716㎍/L, 9.720㎍/L, 4.157㎍/L로 감소하고 있음을 알 수 있다. 표고 50m이하에서 $CHCl_3$생성량이 50-100m보다 높은 것은 브롬이온이 0.279mg/L와 0.270mg/L로 비슷한 농도를 보이고 있는 반면, TOC농도는 0.395mg/L와 0.231mg/L로 약 2배정도 큰 차이를 보이고 있어 높

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

게 생성된 것으로 사료된다. 이 지역과 SA지역을 비교하여 보면 표 7에서 보여지는 바와 같이 100m이하의 표고에서 TOC농도는 1/2~1/3배 정도이나 해수침입의 영향으로 브롬이온농도가 3~5배정도 높으므로 TOC농도의 대부분이 brominated THM생성 반응에 이용되어 brominated THM이 높은 것으로 판단된다.

Table 9. THM formation in the chlorination of groundwater with region and altitude

(unit : ㎍/L)

Atitude (m)	GA		GB	
	$CHCl_3$	brominated THM	$CHCl_3$	brominated THM
< 50	10.043	9.214	5.488	10.716
50 - 100	8.728	6.041	3.881	9.720
100 - 200	7.356	3.052	-	-
200 <	-	-	8.016	4.157

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3) 용천수와 지하수의 THM생성특성 비교

용천수와 지하수의 염소처리시 총 THM생성량 및 각 형의 THM생성량을 표고별에 따라 각 지역을 비교한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 용천수가 지하수보다 인위적인 오염에 의한 가능성이 크므로 높은 THM생성량을 보임을 알 수 있다. 표고별에 따라 살펴보면, 50m

게 생성된 것으로 사료된다. 이 지역과 SA지역을 비교하여 보면 표 7에서 보여지는 바와 같이 100m이하의 표고에서 TOC농도는 1/2~1/3배 정도이나 해수침입의 영향으로 브롬이온농도가 3~5배정도 높으므로 TOC농도의 대부분이 brominated THM생성 반응에 이용되어 brominated THM이 높은 것으로 판단된다.

Table 9. THM formation in the chlorination of groundwater with region and altitude

(unit : ㎍/L)

Atitude (m)	GA		GB	
	$CHCl_3$	brominated THM	$CHCl_3$	brominated THM
< 50	10.043	9.214	5.488	10.716
50 - 100	8.728	6.041	3.881	9.720
100 - 200	7.356	3.052	-	-
200 <	-	-	8.016	4.157

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3) 용천수와 지하수의 THM생성특성 비교

용천수와 지하수의 염소처리시 총 THM생성량 및 각 형의 THM생성량을 표고별에 따라 각 지역을 비교한 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 용천수가 지하수보다 인위적인 오염에 의한 가능성이 크므로 높은 THM생성량을 보임을 알 수 있다. 표고별에 따라 살펴보면, 50m

이하 지역에서는 SA지역이 다른 지역에 비해 TOC농도(0.924mg/L)와 브롬이온농도(0.361mg/L)가 높기 때문에 생성되는 THM 및 brominated THM생성량이 가장 높음을 알 수 있다. GB지역은 TOC농도는 낮으나 브롬이온농도는 높으므로 생성되는 THM은 역시 대부분 brominated THM임을 알 수 있다. 그 외의 지역에서는 $CHCl_3$과 brominated THM이 거의 같은 비율로 생성되었다. 생성되는 brominated THM 중에서도 브롬이온농도가 높은 SA와 GB지역은 $CHBr_2Cl$과 $CHBr_3$가 높은 비율을 차지하고, 브롬이온농도가 낮은 SB와 GA지역에서는 $CHBrCl_2$와 $CHBr_2Cl$이 대부분임을 알 수 있다. 총 THM생성량은 SA > SB > GA > GB의 순으로 감소됨을 알 수 있다.

표고 100~200m에서 THM생성량은 용천수가 지하수보다 높으며, 용천수는 $CHCl_3$과 brominated THM이 비슷한 비율로 생성되나 브롬이온농도가 매우 낮은 지하수에서는 대부분이 $CHCl_3$임을 알 수 있다. 또한 이 표고에서는 브롬이온농도가 대부분 0.1mg/L이하로 낮게 나타나므로 생성되는 brominated THM도 $CHBrCl_2$와 $CHBr_3Cl$이고, $CHBr_3$은 거의 생성되지 않음을 알 수 있다.

표고 200m이상에서 용천수지역의 THM생성량은 거의 비슷하나 지하수는 매우 낮음을 알 수 있고, 이 표고에서는 브롬이온농도가 0.04mg/L이하로 매우 낮아 생성되는 THM은 대부분 $CHCl_3$이고, brominated THM에서도 대부분 $CHBrCl_2$임을 나타내고 있다. 이것은 시료채취 지점이 해안과의 거리가 멀리 떨어져 브롬이온이 적게 함유된 것에 의한 원인으로 사료된다.

위의 결과를 정리하면 대체적으로 브롬이온농도가 0.1mg/L이하에서는 $CHCl_3$이고, 그 이상에서는 brominated THM이 많이 생성되는 것으로 사료된다.

제주대학교 중앙도서관

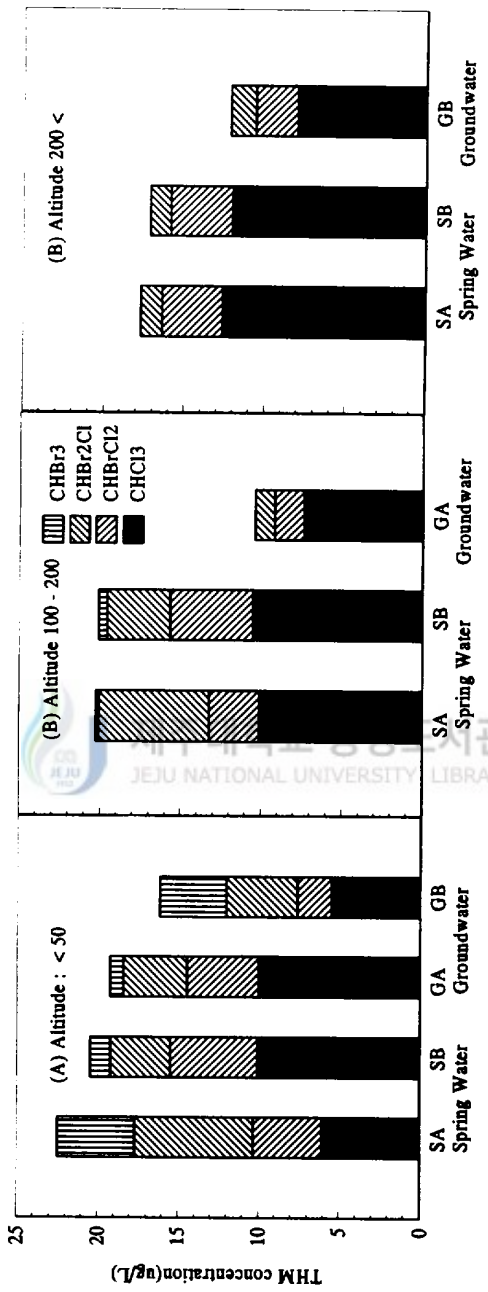


Fig. 15. Comparison of THM formation in the chlorination of spring water and groundwater with region and altitude.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

3. 타 지역과의 THM생성 특성 비교

본 연구와 타 지역과의 THM생성 특성에 관한 비교는 이미 보고된 서울(김 등, 1987)과 부산(김 등, 1995) 등의 자료를 사용하였으며, 이들 지역의 THM생성에 관한 보고는 대부분 하천수에 의한 것이고, 지하수에 대해 보고된 바 없다. 그러나 이들 지역은 하천수를, 제주도는 지하수를 상수원으로 사용한다는 차이는 있으나 주민에게 수돗물로 공급한다는 차원에서 음용자의 인체에 미치는 영향은 같은 것으로 사료되어 상호간의 THM생성 특성을 비교하였다. 제주도와 서울, 부산 등의 THM생성 특성에 대한 비교는 Table 10에 나타내었다.

김 등(1995)에 의한 부산시 3개 정수장의 각 THM 성분별 구성비는 $CHCl_3$가 전체 THM생성량의 71.2%이상이며, brominated THM은 28.8%의 비율로 생성되었고, $CHBr_3$는 검출되지 않았다고 보고하였다. 그리고 김 등(1987)은 한강수를 조사한 결과 THM의 4가지 화합물 중 $CHCl_3$는 THM생성량의 93.3%를 차지한다고 보고하고 있다. 또한 본 연구에서의 THM생성 구성비는 $CHCl_3$ 48.3%, brominated THM은 51.7%로 나타났다.

따라서, 서울과 부산인 경우 $CHCl_3$는 93.3%, 71.2%로 총 THM의 대부분을 차지하고 있으나, 제주도는 brominated THM이 약간 높은 51.7%로 지역적인 THM생성 특성을 알 수 있다. 이것은 제주도가 사면이 바다로 둘러 싸여 있는 지역적인 특성상 해수에 의한 직·간접적인 영향으로 brominated THM생성 비율이 높은 것으로 사료된다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Table 10. Comparison of THM formation between Cheju Island and other areas

(Unit : $\mu g/L$)

Area		$CHCl_3$	Brominated THM	THM	Reference
Cheju	Range	2.2-20.9	1.9-31.6	6.7-39.0	-
	Average	8.5(48.3%)	9.1(51.7%)	17.6	
Pusan	Range	13.6-19.5	4.8-9.2	18.4-28.6	김 등, 1995
	Average	16.8(71.2%)	6.8(28.8%)	23.6	
Seoul	Range	33.2-65.0	2.3-4.7	44.7-71.1	김 등, 1987
	Average	49.1(93.3%)	3.5(6.7%)	52.6	

제주대학교 중앙도서관

V. 결 론

제주도 지하수의 염소처리에 따른 THM생성 특성을 파악하기 위해 THM생성에 영향을 미치는 인자들을 살펴보고, 실제로 제주도에서 상수원으로 사용되고 있는 북제주군 애월읍과 제주시 인접지역(SA) 및 제주시 지역(SB)의 용천수와 북제주군 조천읍(GA) 및 구좌읍(GB)지역의 지하수를 표고별에 따라 1997. 8~9월까지 2회에 걸쳐 채수하여 유기물농도, 브롬이온농도의 수질을 파악하고 염소처리시 THM생성 특성을 검토하였으며, 또한 타 지역에서의 THM생성 특성과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Humic acid농도, 브롬이온농도, pH, 반응온도, 반응시간, 염소농도가 증가함에 따라 THM생성량은 증가하였으며, 브롬이온이 존재하지 않을 경우에는 $CHCl_3$만이 생성되었다.
2. 브롬이온 농도가 증가함에 따라 총 THM과 brominated THM생성량은 크게 증가하였으며 $CHCl_3$생성량은 감소하였고, brominated THM중에서도 $CHBr_3$의 생성량은 크게 증가하였다. 그러나 브롬이온농도가 증가에 따라 brominated THM생성량에 대한 브롬이온의 기여율은 감소하였다.
3. 용천수와 지하수에 대한 TOC와 브롬이온농도는 표고가 낮을수록 증가하였으며, 특히 표고 50m이하에 위치하고 있는 SA지역의 용천수는 높은 농도를 보였고, GB지역은 해수 침입의 영향으로 브롬이온농도가 높게 나타났다.
4. 용천수와 지하수의 THM생성량은 TOC농도가 상대적으로 높은 용천수가 지하수보다 높았으며, 표고에 관계없이 SA > SB > GA > GB의 순으로 감소하였다.
5. 표고 50m 이하에서 SA지역은 brominated THM생성량이 가장 높아 총 THM도 높았으며, GB지역의 THM은 대부분 brominated THM였고, 그 외의 지역은 $CHCl_3$과 brominated THM이 비슷한 비율로 생성되었다. 또한 생성

되는 brominated THM 중에서도 브롬이온 농도가 높은 SA와 GB지역은 $CHBr_2Cl$과 $CHBr_3$가 높은 비율을 차지하고, 브롬이온 농도가 낮은 SB와 GA지역에서는 $CHBrCl_2$와 $CHBr_2Cl$이 대부분 생성되었다.

6. 표고 100~200m에서의 용천수는 $CHCl_3$과 brominated THM이 비슷한 비율로 생성되었으나, 브롬이온 농도가 매우 낮은 지하수에서 생성되는 THM은 대부분 $CHCl_3$였다. 또한 생성되는 brominated THM은 대부분 $CHBrCl_2$와 $CHBr_2Cl$이고 $CHBr_3$는 거의 생성되지 않았다.
7. 표고 200m이상에서의 THM생성량은 용천수가 지하수보다 높게 나타났으며, 생성되는 THM은 대부분 $CHCl_3$였다.
8. 제주도의 용천수와 지하수로부터 생성되는 THM 중 brominated THM의 구성비가 51.7%로 서울, 부산지역의 6.7%, 28.8%보다 매우 높았다.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Ⅵ. 참고문헌

Arguello M. D., C. D. Chriswell, J. S. Fritz, L. D. Kissinger, K. W. Lee, J. J. Richard, and H. J. Svec, 1979. Trihalomethanes in Water : A Report on the Occurrence, Seasonal Variation in Concentrations, and Precursors of Trihalomethanes. J. AWWA, 71 : 504-508.

Brett R. W. and R. A. Calverley, 1979. A One-Year Survey of Trihalomethane Concentration Changes Within a Distribution System, J. AWWA, 71 : 515-520.

Glaze W. H. and R. Rawley, 1979. A Preliminary Survey of Trihalomethane Levels in Selected East Texas Water Supplies, J. AWWA, 71 : 509-515.

Josephson J., 1982. Humic Substances. Environ, Sci. Technol., 16(1) : 20A.

Kam, S. K., L. S. An, and M. G. Lee, 1997. Comparison of Flocculation-spectrophotometry and streeming current detector method to the control of flocculants for the removal of humic acid, Proc. of 1997 Environ. Sci. Autumn Meeting, Kimhea, November, 71-75.

Kavanaugh M. C., 1978. Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors, J. AWWA, 70 : 613-620.

Kavanaugh M. C., A.R. Trussell, J. Cromer, and R. R. Trussell, 1980. An Empirical Kinetic Model of Trihalomethane Formation : Applications to Meet the Proposed THM Standard, J. AWWA, 72 : 578-582.

제주대학교 중앙도서관 JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Lange A. L. and E. Kawczynski, 1978. Controlling Organics : The Contra Costa County Water District Experience, J. AWWA, 70 : 653-660.

Morris J. and B. Baum, 1979. Precursors and Mechanisms of Haloformation in the Chlorination of Water Supplies.

Oden. S., 1919. Humic acid, Kolloid Chem. Beihefte, 11 : 75.

Oliver B. G. and D. B. Shindler, 1980. Trihalomethanes from the Chlorination of Aquatic Algae, Envir. Sci. & Tech, 14(12) : 1502-1505.

Peters C. J., R. J. Young, and R. Perry, 1980. Factors Influencing the Formation of Haloforms in the Chlorination of Humic Materials, Envir. Sci. & Tech, 14(11) : 1391-1395.

Rebhum M. and J. Manka, 1971. Classification of Organics in Secondary Effluents, Environ. Sci. Technol, 5 : 606.

Rebhun M., J. Manka, and A. Zilverman, 1988. Trihalomethane Formation in High-Bromide Lake Galilee Water, 80(6) : 84-89.

Rook J. J., 1974. Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters, Water Treatmant and Examination, 23 : 234-243.

Rook J. J., 1976. Haloform in Drinking Water, J. AWWA, 68 : 168-172.

Rook, J. J., 1977. Chlorination Reactions of Fulvic Acids in Natural Waters, Envir. Sci. & Tech, 11(5) : 478-482.

Smith, P. G., and P. I. Banks, 1986. Some aspects of natural water supplies, with particular reference to the Ord Burn water supply, Helmsdale The Public Health Engineer, 23-31.

Stevens A. A., C. J. Slocum, D. R. Seeger, and G.G. Robeck, 1976. Chlorination of Organics in Drinking Water, 68 : 615-620.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Symons J. M., T. A. Bellar, J. K. Carswell, J. DeMarco, K. L. Kropp, G. G. Robeck, D. R. Seeger, C. J. Slocum, B. L. Smith, and A. A. Stevens, 1975. National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics, J. AWWA, 67 : 634-648.

Tardiff R. G., 1977. Health Effects of Organics: Risk and Hazard Assessment of Ingested Chloroform, J. AWWA, 69 : 658-661.

Trussell A. R. and M. D. Umphres, 1978. An Overview of the Analysis of Trace Organics in Water, J. AWWA, 70 : 595-603.

Trussell R. R. and M. D. Umphres, 1978. The Formation of Trihalomethanes, J. AWWA, 70 : 604-610.

Tuthill R. W. and G. S. Moore, 1980. Drinking Water Chlorination : A Practice Unrelated to Cancer Mortality, J. AWWA, 72 : 570-573.

Veenstra J. N. and J. L. Schnoor, 1980. Seasonal Variations in Trihalomethane Levels in an Iowa River Water Supply, J. AWWA, 72 : 583-590.

丹保憲仁, 堤 行彦, トリハロメタン生成能に關する研究(Ⅰ)-有機成分の紫外部吸收とトリハロメタン生成能-, 日本水道協會雜誌, 51(7) : 21-32.

丹保憲仁, 1981. 水道水中のトリハロメタン問題, 日本用水と廢水, 23(8) : 3-10.

富田基郎, 1981. トリハロメタン毒性, 日本用水と廢水, 23(8) : 11-18.

山本莊毅, 1983. 新版地下水調査法, 古今書院, 694-708.

相澤貴子, 眞柄泰基, 1981. トリハロメタン生成能による淨水處理プロセスの評價(Ⅰ)-11炭地浸出水のトリハロメタン生成特性-, 日本水道協會雜誌, 557 : 25-34.

石川哲也, 小瀨洋喜外, 1978. し尿處理放流水の鹽素處理による有機鹽素

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

化合物の生成, 衛生化學, 24 : 235.

日本藥學會, 1990. 衛生試驗法・註解, (42) 底比點有機ハロゲン化合物, 1000-1003.

浦野紘平, 和田 洋, 1980. 米國におげる水道水のトリハロメタン規制(III) -トリハロメタン類の分析方法-, 日本水道協會雜誌, 550 : 43-51.

浦野紘平, 1981. トリハロメタンの生成反應, 用水の廢水, 23(8) : 19-26.

고기원, 고용구, 김성홍, 오상실, 박원배, 윤선, 1992. 제주도 동부지역의 지하수 지질구조와 지하수위 변동 및 수질특성에 관한 연구, 제주도보건환경연구원보, 3 : 15-43.

권숙표, 정용, 조희재, 1991. 상수중 Trihalomethane 생성에 관한 연구, 환경공해연구, 7(3) : 133-140.

김교붕, 박성배, 정용, 권숙표, 1987. 상수오염에 따른 Trihalomethane 생성능에 관한 연구 -한강수와 도시하수천수를 중심으로-, 대한수질보전학회지, 3(2) : 44-52.

김성홍, 오상실, 송영철, 오순미, 고용구 등, 1993. 제주도 지하수의 염분변화에 대한 고찰, 대한위생학회지, 8(1) : 67-80.

김영진, 이상원, 송미정, 류병순, 1995. 상수계통의 THM생성에 관한 연구, 부산광역시상수도연구보, 21-53.

대한상하수도학회지 편집부, 1989. 트리할로메탄에 관한 대책에 대해서, 대한상하수도학회지, 1 : 80-95.

박상훈, 1996. 제주도 용천수의 이화학적 특성, 제주대학교 석사학위논문

신성교, 김종구, 박청길, 1993. Humic acid 제거를 위한 국산 입상활성탄의 흡착성능 평가에 관한 연구, 한국환경과학회지, 2(1) : 73-81.

윤정수, 1986. 제주도 동부지역 지하수의 고염도 요인에 관한 연구, 제주도연구, 3 : 309-326.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

정용, 권숙표, 신동천 등 11명, 1989. 음용수중 Trihalomethane오염과 그 위해성에 관한 조사연구 -14개 도시를 중심으로 (1988.9-1989.2)-, 연세대학교 환경공해연구소, 1-82.

정용, 신동천, 장재연, 이보영, 조성준, 1991. 음용수중 유독성 미량유기오염물질의 오염도와 그 위해성, 환경공해연구 수질편Ⅰ, 377-388.

한국과학기술연구원 도핌콘트롤센터, 1992. 음용수에서의 미량유해물질 분석 및 함유실태 조사 연구, 9-19.

한국과학기술연구원, 1997. 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사, 5 : 1-7.

황선진, 박충현, 1990. 수처리시 발생하는 Trihalomethane(THM)의 발생특성 및 저감방안, 대한상하수도학회지, 1 : 25-31.

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 지도와 편달을 아끼지 않으신 오윤근 교수님, 이용두 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 아울러 바쁘신 와중에서도 미흡한 논문이 완성되기까지 세심하게 다듬어 주시느라 밤을 지세우신 감상규 교수님께 진심으로 감사의 말을 전합니다. 그리고 항상 깊은 관심과 따뜻한 조언을 아끼지 않으셨던 허 목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

업무에 바쁜 와중에서도 저의 학업에 시간과 배려를 아끼지 않으신 고용구 원장님, 임희웅 부장님, 부두성 사무장님께 감사드리고, 학업에 열중하도록 아낌없이 성원을 해주신 김성홍 과장님, 그리고 오순미, 김길성, 김태헌, 김세라, 김현준, 김민건 선생님을 비롯한 전직원 여러분에게 진심으로 감사드립니다.

학업의 어려움 속에서도 서로 도와주고 밀어준 고인범 선생과 논문수정을 하느라 같이 밤을 지세운 김경훈, 류성필 선생에게도 깊은 감사를 드리고, 대학원생 여러분에게도 감사의 말씀을 전합니다.

또한, 지금까지 아무말 없이 지켜보느라 마음 고생한 아내 승민과 내 귀엽고 사랑스런 딸 인하와 이 기쁨을 나누고 싶습니다.

제주대학교 중앙도서관