

碩士學位論文

제주 북부지역 상수원수의
염소소독시 TOXs 생성특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

尹道賢

2001年 12月

제주 북부지역 상수원수의 염소소독시 TOXs 생성특성

指導教授 李 容 斗

尹 道 賢

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

2001 年 12 月

尹道賢의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 甘 相 奎 印

委 員 吳 潤 根 印

委 員 李 容 斗 印

濟州大學校 大學院

2001 年 12 月

The Characteristics of TOXs Formation
in Chlorination of Water Supply Sources
in North Jeju

Do-Hyun Yoon

(Supervised by professor Yong-Doo Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for
the degree of Master of Engineering

2001 . 12 .

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Youn-Keun Oh, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Yong-Doo Lee, Prof. of Environmental Engineering

December, 2001.

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary	1
I. 서론	3
II. 이론적 고찰	5
1. 염소소독	5
1) 수중의 염소화학	5
2) 염소소독 기작	8
3) 염소소독에서의 순수화합물의 염소함량 및 유효염소량	10
2. 소독부산물의 생성	12
1) 소독부산물 생성인자	12
2) 소독부산물 종류와 인체에의 영향	14
3) TOXs 생성특성	19
III. 재료 및 방법	22
1. 실험재료	22
2. 실험방법	24
IV. 결과 및 고찰	25
1. 원수의 수질 및 염소주입에 따른 TOXs 생성특성	25
1) 원수의 수질특성	25
2) 파괴점 염소주입후 잔류 염소량에 의한 TOXs 생성특성	26
3) Cl_2/NH_3 -N비에 따른 NH_3 -N제거와 TOXs 생성특성	28
4) Cl_2/TOC 비에 따른 TOXs 생성특성	31
2. 초기온도 변화에 따른 TOXs 생성특성	34
3. 염소주입량에 따른 TOXs 생성특성	37
4. 방치조건에 따른 TOXs 생성특성	39
V. 결론	42
VI. 참고문헌	44

List of Tables

Table 1. Actual and available chlorine of pure compounds	11
Table 2. Disinfection by-products formation and health effects by chlorination	18
Table 3. Water supply sites from source of water and water plants	23
Table 4. Analytical items and condition	23
Table 5. Residual chlorine dose added after break point	26
Table 6. Correlation(R^2) between TOXs formation and each of Cl_2/TOC ratio and the concentration of TOC removal	33

List of Figures

Fig. 1. Reaction scheme for the chlorination of phenol.	8
Fig. 2. Structural formulas for disinfection by-products.	17
Fig. 3. Sampling sites of water supply sources.	22
Fig. 4. Characteristics of raw water qualities.	26
Fig. 5. TOXs formation by residual chlorine dose after break-point at the sampling sites.	27
Fig. 6. NH ₃ -N removal according to Cl ₂ /NH ₃ -N ratio. [O-out, D-dark]	29
Fig. 7. TOXs formation according to Cl ₂ /NH ₃ -N ratio. [O-out, D-dark]	29
Fig. 8. TOXs formation according to TOC removal.	32
Fig. 9. TOXs formation according to Cl ₂ /TOC ratio. [O-out, D-dark]	33
Fig. 10. TOXs formation according to initial temperature in S. <top-Out, bottom-Dark situation>	35
Fig. 11. TOXs formation according to initial temperature in Y. <top-Out, bottom-Dark situation>	35
Fig. 12. TOXs formation according to initial temperature in E. <top-Out, bottom-Dark situation>	36
Fig. 13. TOXs formation according to initial temperature in H. <top-Out, bottom-Dark situation>	36
Fig. 14. TOXs formation according to chlorine dose in S. <top-Out, bottom-Dark situation>	37
Fig. 15. TOXs formation according to chlorine dose in Y. <top-Out, bottom-Dark situation>	37
Fig. 16. TOXs formation according to chlorine dose in E. <top-Out, bottom-Dark situation>	38

Fig. 17. TOXs formation according to chlorine dose in H. <top-Out, bottom-Dark situation>	38
Fig. 18. TOXs formation according to situation condition in S. [0-out, D-dark] <top-10℃, middle-20℃, bottom-30℃>	40
Fig. 19. TOXs formation according to situation condition in Y. [0-out, D-dark] <top-10℃, middle-20℃, bottom-30℃>	40
Fig. 20. TOXs formation according to situation condition in E. [0-out, D-dark] <top-10℃, middle-20℃, bottom-30℃>	41
Fig. 21. TOXs formation according to situation condition in H. [0-out, D-dark] <top-10℃, middle-20℃, bottom-30℃>	41

Summary

This study has shown the characteristics of TOXs formation appeared according to the initial temperature after chlorine is input, chlorine dose, and situation condition respectively in the subject of the source of water S, Y, E, and H, which are used as water supply sources in the north area of Jeju.

$\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, Cl^- , TOC in the source of water E, H were much more detected than those in S, Y, but there was no distinctive difference in the amount of the TOXs formation of the raw water before chlorination.

The feature was clearly seen that the more chlorine dose which was injected after break-point, the more the amount of the TOXs formation when the initial temperature was either 10°C or 20°C ; yet, there was little relevance as the initial temperature was 30°C and the amount of the TOXs formation in a dark room was larger than that in out of the room on the situation condition.

It can be inferred that all the $\text{NH}_3\text{-N}$ should disappear when the ratio of $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ was over 10 with no relation to the initial temperature, chlorine dose, situation condition, and the amount of the TOXs formation would be around $29.345\sim 65.919 \mu\text{gCl}/\ell$ when the ratio was 5 and below and would be $41.516\sim 94.520 \mu\text{gCl}/\ell$ when the ratio 7.32 was close to 7.6 which is generally used theoretical value in a actual water plant.

The correlation(R^2) of the amount of the TOXs formation to the factor of the simply removed TOC concentration was 0.53 out of the room on the average, 0.60 in a dark room, and the correlation ratio of the amount of the TOXs formation to the ratio of Cl_2/TOC was 0.89 out of the room on the average, 0.93 in a dark room, which shows a large relationship compared to the former. Based on this, it becomes clear that we can't tell what the characteristics of TOXs formation is like with only the factor of simply removed TOC concentration.

The amount of the TOXs formation was around 29.345~94.452 $\mu\text{gCl}/\ell$ when the ratio of Cl_2/TOC was 2.07 and below, and this research says that there was a kind of liner relation between the ratio of Cl_2/TOC and the amount of the TOXs formation.

The amount of the TOXs formation was getting larger according to the initial temperature. The increasing range of the amount of the TOXs formation was generally a lot larger, especially when the temperature went up from 20°C to 30°C compared that in the change from 10°C to 20°C. On each initial temperature condition, the formation of TOXs had not been changed at 10°C irrespective of chlorine dose, situation condition and had been inclined to increase when 0.8 ppm(as Cl_2) of chlorine dose was injected at 20°C with no relation to situation condition and had a tendency to increase corresponding to the increase of chlorine dose was injected at 30°C generally independent of situation condition.

We can generally judge that the amount of the TOXs formation was increased in relation to that of chlorine dose, and this tendency was clear out of the room more from a dark room when initial temperature was high.

The characteristics of TOXs formation according to situation condition was detected in order of a dark room, out of the room. This explains to us that the consumption of the injected chlorine which resulted from dissolved chlorine by light, activities of microbes, and formed algae to the reduction of the residual chlorine, and this had a effect on the amount of the TOXs formation.

I. 서론

인구증가, 산업화 및 도시화에 따라 도시지역의 급수량은 계속 증가하고, 수돗물의 수원인 하천, 호소 및 지하수 등은 산업폐수, 생활하수, 축산폐수 및 각종 폐기물 등에 의해 오염이 갈수록 심화되면서 조류의 번식, 악취발생, 암모니아성 질소의 증가 등의 문제가 매년 계속해서 발생하고 있는 실정이다. 뿐만 아니라, 우리가 매일 마시고 있는 음용수 또한 인체에 유해한 오염물질이 발견되고 있어 음용수의 안정성이 사회문제화 되고 있다.

이러한 오염 문제에 대처하기 위해 오래 전부터 전염소처리 및 여과이후 소독처리로써 후염소처리를 하고 있는데 이 염소처리는 수인성 전염병을 일으키는 세균의 살균, 암모니아성 질소의 제거, 조류의 사멸, 철·망간의 제거 및 급수관내에서는 일정량의 잔류염소를 유지시킴으로써 소독효과를 갖게 하여 수돗물을 안전하게 마실 수 있게 해 왔다. 하지만, 파괴점 염소주입을 위한 염소주입량은 점차 증가하고 있고, 과량의 염소주입으로 인한 염소계 소독부산물에 대한 우려도 또한 함께 증가하고 있다.

이 전염소처리에 의한 잔류염소와 수중의 Humic 물질 등 THM전구물질과 반응하여 발암성 물질인 Trihalomethanes(THM)이 생성되는 것은 많은 국내·외 연구자에 의해 알려져 왔는데, 상수의 염소소독시 생성되는 THM은 대부분 CHCl_3 으로 보고되었고(김 등, 1987), (정 등, 1989), (황과 박, 1990), (권 등, 1991), (김 등, 1995), 제주지역의 상수원수인 지하수와 용출수에 대한 THM 생성특성에 관한 연구도 또한 보고(송 등, 1997)되고 있으며, 그리고 국내 먹는물수질기준 중에 염소계 소독부산물(disinfection by-products, DBPs)로 규제하고 있는 화학물질은 THM이 있다.

염소에 의한 소독법은 THM, Total Organic Halides(TOXs)등 발암성과 변이원성이 있는 물질을 생성하는 원인이 되어 정수장과 수영장에 그 사용이 문제로 대두되고 있으며(Sigeru 와 Akira, 1999), 정수 및 여과수에서의 TOXs에 대한 THM의 질량비가 33~42%로 보고된 바가 있다(Singer 와 Chang, 1989).

염소의 사용결과로 생성되는 염소계 소독부산물은 100여개가 넘는 것으로 알려져 있고, THM 이외에도 현재까지 검출이 확인되고 규제를 고려중인 것만도 10여가지가 넘

고 있으며, 앞으로 분석기술이 발달됨에 따라 현재 밝혀진 것 외에 더 많은 새로운 물질이 검출될 것으로 예견된다. 하지만, 이러한 많은 염소계 소독부산물을 개개의 정수장에서 일일이 검출하고 확인하는 것은 어려울 뿐만 아니라 비용도 많이 드는데, 이에 대한 대안으로 총 염소계 소독부산물의 대용인자(Surrogate)로 TOXs에 대한 관심이 증대하고 있고(윤 등, 1998), 박 과 이(1997)에 의해 고도정수처리공정에서 용존 유기물의 분자량분포와 TOX 및 TOXFP의 변화에 대한 연구가 있었다.

하지만, 초기온도의 변화, 염소주입량의 변화, 방치조건을 고려한 연구는 거의 없는 실정이며, 제주지역에서 염소소독으로 인한 TOXs 생성특성에 대한 연구는 전혀 이루어진 바가 없다.

그리고, 외국과 국내 일부의 정수처리시설에서는 고도 정수처리공정이 검토·도입되고 있으나 제주지역의 정수처리시설에서는 염소소독 공정에만 의존하고 있는데, 이러한 제주지역의 수원지에서는 해수의 침입, 유기물부하의 증가, 질소화합물의 침투 등의 문제가 제기됨에 따라 소독부산물에 대한 우려가 증가되고 있다.

이에, 본 연구에서는 제주 북부지역의 상수원수로 이용되는 4개의 수원지를 대상으로 하여 염소주입시 초기온도, 염소주입량, 방치조건에 따른 TOXs의 생성특성을 파악하는데 그 목적을 두었다.

II. 이론적 고찰

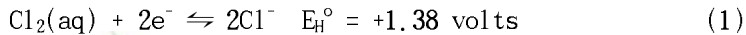
1. 염소소독

1) 수중의 염소화학

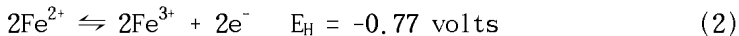
염소는 용수처리에서 있어서 강한 산화력과 수용액 상태에서 장기간 체류가 가능하다는 이유 때문에 소독제 및 산화제로 광범위하게 이용되고 있다.

다음의 염소화학은 Snoeyink 와 Jenkins(1980)의 접근방법을 이용한 것이다.

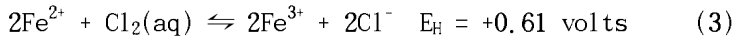
염소의 산화기능은 식 (1)과 같은 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 의 환원반응으로 설명되어진다.



이때 유기물 또는 Fe^{2+} 와 같은 적합한 전자공여체가 존재하면 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 는 Cl^- 로 되면서 전자공여체를 산화시킨다. 식(2)는 Fe^{2+} 의 산화반응을 그 예로 나타낸 것이다.

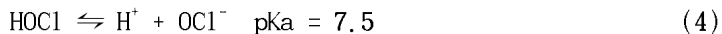


따라서 전체 산화환원반응은 식(1)과 (2)의 합산을 통해 알 수 있다.



식(3)에서 양으로 표시된 표준산화환원전위는 위의 반응이 열역학적으로 왼쪽에서 오른쪽으로 진행된다는 것을 의미한다.

한편, 염소가 물속에 첨가되면 물분자와 반응하여 차아염소산(HOCl)으로 산화된다. 차아염소산(HOCl)은 순수한 산-염기 반응을 통해 식(4)과 같이 이온화하여 차아염소산염 이온(OCl^-)을 만든다.



위 (4)식에서 pKa는 7.5이므로 일반적인 pH범위가 6.5-8.5인 상수원수의 pH에 따라 HOCl 과 OCl^- 의 분포비율이 매우 민감하게 변하는데, $\text{Cl}_2(\text{aq})$, HOCl , OCl^- 이들 3가지 화학종의 합을 유리잔류염소(free chlorine residual)로 일컫는다. $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 는 pH가 2.0 미만에서 존재율이 크며 OCl^- 는 pH가 8.0이상일 때 주종이 된다. 일반적인 음용

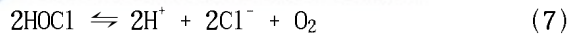
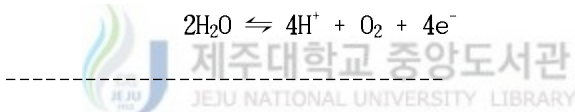
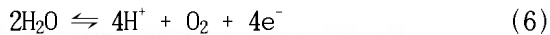
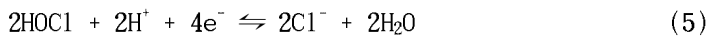
수에서는 HOCl과 OCl⁻가 대부분의 유리잔류염소로 존재하며 pH가 증가할수록 OCl⁻가 주종이 되어 pH 9이상에서는 HOCl이 거의 존재하지 않게 된다. 세가지 화학종의 분포율이 중요한 이유는 그 존재율에 따라 소독능력에 큰 차이를 보이기 때문이다.

염소가 물속에 가해지면 이와 같은 일련의 염소화학반응이 경쟁적으로 발생하게 되는데 이들 사이의 상대적인 반응속도는 pH, 온도 및 반응물의 농도와 반응성에 따라 다르게 나타난다. 어떤 형태의 염소든, 물에 일정량의 염소를 주입하고 일정 접촉시간이 지난 후에 잔류염소량을 측정해 보면 처음 주입한 양만큼 남아있지 않음을 알 수 있는데, 이것은 어떤 이유로든 주입된 염소의 일부가 소비되었음을 나타내고, 그 염소소모량을 염소요구량(chlorine demand)이라 한다.

이런 염소요구량의 원인은 대개 다음 4가지로 구분할 수 있다.

① 빛에 의한 분해

염소는 햇빛의 자외선 에너지에 의해 아래와 같이 물과 반응한다.



이 반응은 햇빛이 강한 여름철에 실제 정수장에서 전염소주입시, 염소주입량 시험에서 얻어지는 염소주입률에 따른 잔류염소요구량과 현장에서 실제 주입시의 잔류염소량의 차이로 나타난다. 이 와 박(1995)은 염소를 주입한 후 햇빛하에 방치한 것과 암소에 방치한 것을 비교하였는데, 햇빛에 방치한 것이 암소에 방치한 것보다 잔류염소가 현저히 낮게 나타났으며, 이것이 조류의 영향만은 아닌 것을 보여주었다.

② 무기물과의 반응

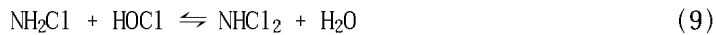
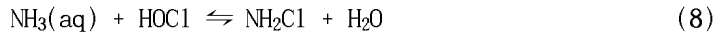
염소와 환원된 무기물, 즉 Mn²⁺, Fe²⁺, NO₂⁻, S²⁻과의 반응은 비교적 빠르게 일어난다. Fe²⁺가 있는 물에 염소가 가해지면 Fe²⁺는 Fe³⁺로 산화되는데, 이 반응은 중성이상의 pH에서 거의 순간적으로 일어난다. Mn²⁺, NO₂⁻, S²⁻과의 반응도 이와 유사하지만 Mn²⁺과의 반응은 pH8 이상에서만 일어난다.

③ 암모니아와의 반응

암모니아 또는 유기질소화합물과 염소와의 반응은 다른 유기, 무기물과의 반응과 크게 다르다. 염소는 암모니아와 반응하여 chloramine으로 통칭되는 일련의 염화암모늄

화합물들을 생성하고, 결국 암모니아를 질소가스나 염소를 포함하지 않는 질소를 함유한 여러 가지 생성물로 산화시킨다. 그 반응 메카니즘은 복잡하고, 완전히 알려져 있지 않으며, 생성물도 pH, Cl₂ 주입량, 암모니아의 존재, 접촉시간 등 여러 가지 조건에 따라 달라진다.

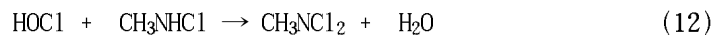
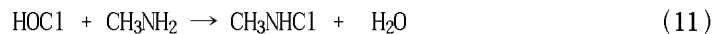
Chloramines의 생성은 아래와 같이 단계적으로 나타낼 수 있다.



음용수처리시 중요하게 여겨지는 또 다른 현상은 HOCl이 수중에 용존된 암모니아 NH₃(aq)와 반응하여 결합잔류염소(combined chlorine residual)로 일컬어지는 클로라민을 형성하는 것이다. 이때 NH₂Cl 및 NHCl₂ 내에 있는 염소분자는 HOCl에서와 마찬가지로 여전히 +1의 산화수를 갖고 있으므로 식(8)과 (9)는 HOCl의 산화능이 보존되는 치환반응을 나타내며 따라서 결합잔류염소도 산화능과 멸균력을 갖게 된다.

④ 유기물과의 반응

염소는 유기질소화합물 또는 페놀과 반응하여 수소를 치환함으로써 염소계 유기화합물들을 생성한다. 염소는 또한 어떤 분자에 첨가반응으로 포함될 수도 있고, 또는 어떤 분자에 첨가되지 않으면서 단순히 산화시키기도 한다. 염소와 유기질소화합물 반응의 전형적인 예로 메틸아민(CH₃NH₂)과 염소가 반응하여 일염화메틸아민(CH₃NHCl)과 이염화메틸아민(CH₃NCI₂)이 생성되는 반응이다.



또 염소는 산업폐수의 유입 또는 유기물의 자연분해에 의해 생성된 페놀 또는 페놀기를 가진 화합물에 대해 쉽게 치환반응을 하여 불쾌한 냄새를 내기도 한다. HOCl과 페놀의 전형적인 반응과정이 Fig. 1.이다.

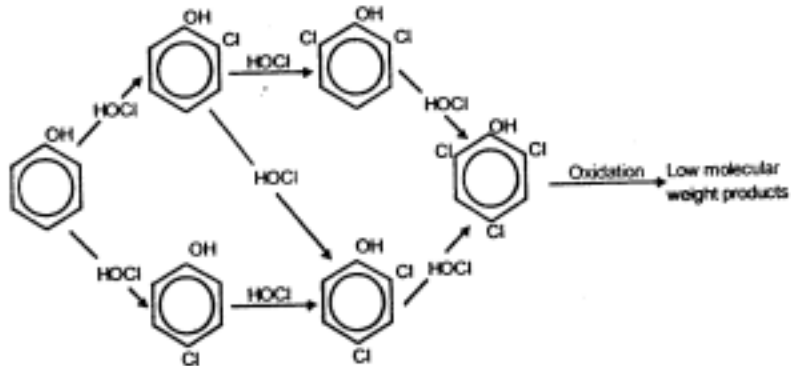


Fig. 1. Reaction scheme for the chlorination of phenol.

2) 염소소독 기작

소독의 목적은 병원균을 죽이는 것으로 대상 병원균은 세균(bacteria), 세균포자(spore), 원생동물(protozoa) 및 원생동물의 포자 등이다. 인류의 공중보건에 놀랄만한 진보를 이룰 수 있었던 것은 음용수 처리에 염소소독을 적용한 것과 직접적인 연관이 있을 것이다. 염소의 멸균력은 산화력과 밀접한 관련이 있으나 멸균시 미생물 세포를 불활성화하는 메카니즘은 정확히 밝혀지지 않고 있으며 미생물의 종류마다 작용 메카니즘이 다르게 된다. Camper 와 McFeter(1979)의 연구에 의하면 세포의 불활성화 메카니즘으로 가능한 것은 아래와 같다.

- ① 세포막에 결합되어 있는 효소를 산화시켜 운반 및 산화적 인산화 반응을 방해
- ② 세포막을 높은 투과성으로 통과하여 세포질내의 효소를 산화
- ③ 세포질내의 아미노산을 아질산 및 알데히드로 산화
- ④ 염소가 아미노산에 치환
- ⑤ DNA의 변성(mutation)
- ⑥ DNA의 영구적 손상
- ⑦ 핵산염기(nucleotied base)의 산화

여기서 ⑤와 ⑥의 기작은 모든 종류의 미생물에 적용이 가능한데 이는 모든 미생물

이 유전자 물질을 갖고 있기 때문이다. 기작 ①은 소독제가 세포질 내부로 투과할 필요가 없다는 면에서 유일하며 기작 ①, ②, ③, ④ 및 ⑦은 대사활동이 활발한 세포에서 일어날 수 있는 반면 포자나 바이러스에는 적용하기 어려운 면이 있다. 이와 더불어 세포벽 또는 세포막을 파괴시킴으로서 세포를 불활성화 시키는 것도 소독 기작의 하나로 인정할 수 있는데 세포구조의 파괴는 일반적으로 적용될 수 있는 메카니즘이다.

상수의 소독에 필요한 염소량은 미생물 세포의 생리적인 특성, 목표로 하는 제거율, 물의 온도와 pH, 염소의 형태, 염소와 미생물사이의 접촉시간 및 유기물 등의 방해물질의 존재여부에 따라 달라진다. Snead 등(1980)과 Haas(1980)에 의하면 pH가 낮을수록 온도가 높을수록 세균 및 바이러스에 대한 염소소독효과는 증가하며 유리염소(주로 HOCl)가 결합염소에 비해 100~10,000배 정도 더 빠르고 효과적으로 작용한다는 것은 잘 알려진 사실이다. 유기물질은 염소와 경쟁적으로 반응하여 염소소독 활성을 감소시킬 뿐 아니라 콜로이드 형태의 유기물질은 미생물 세포를 감싸으로써 일종의 보호층으로 작용하기도 한다. 일반적으로 바이러스와 포자는 살아있는 세균보다 염소에 대한 저항력이 더 크고 바이러스의 경우 크기가 매우 작아서 콜로이드 입자 위에 흡착되어 보호받기도 한다.

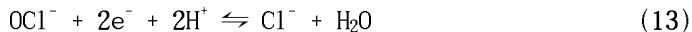
소독의 동력학은 매우 복잡하게 묘사되지만 간단하고도 단순한 소독효과의 평가는 미생물을 일정 퍼센트 사멸시키기 위해 필요한 Ct의 값으로 표시할 수가 있다. 여기서 C는 소독제의 농도이고 t는 소독에 필요한 접촉시간으로 Ct값이 클수록 해당 미생물은 소독제에 대한 저항능력이 상대적으로 더 크다는 것을 의미한다. 유기물 및 콜로이드가 없는 증류수에서 미생물 99.99%를 사멸시키는데 필요한 Ct값은 매우 작다.

예를 들면 10°C에서 1 mg/ℓ의 유리염소를 작용시켰을 때 Polio virus로부터 산출된 Ct값은 0.42 mg-min/ℓ로서 1 mg/ℓ의 유리염소 농도에서 이론적인 체류시간인 25초만 접촉시켜도 필요한 제거율을 얻을 수 있다는 것이다. 이와는 달리 실제상황에서는 Ct값이 훨씬 더 커지는데 극단적인 예로 질산화된 하수 처리수에서 99.99%의 대장균을 사멸시키는데 필요한 Ct값은 유리염소를 이용할 경우 46 mg-min/ℓ 이었고 결합염소에 대해서는 120 mg-min/ℓ로 나타났다. 따라서 대표적인 염소접촉시간을 30분으로 하면 유리염소의 경우 1.5 mg/ℓ를 그리고 결합염소를 이용할 경우는 4 mg/ℓ의 농도를 주입하여야 필요한 Ct값을 달성할 수 있게 된다.

미국의 경우 정수장에서 주입되는 유리염소 농도는 약 2~20 mg/l 인데 대부분의 정수장에서 병원균 사멸을 위해 필요한 농도 이상으로 염소를 주입하고 있다. 이와 같이 염소를 필요량 이상으로 과주입 하는 것이 관례화 되어 있는 이유는 단회로 (short-circuit) 등의 비이상적인 접촉을 보정해 주고 처리 및 배수관망을 통해 잔류 염소농도를 유지하기 위한 것이다. 이때 배수관망에 잔류염소를 유지하는 목적은 처리 후 오염(posttreatment contamination)에 대한 안전계수(safety factor)를 준 것으로 설명되지만 더 실제적인 이유는 생물학적 불안전성 물질을 함유한 처리수에서의 미생물 재성장을 제어하기 위한 것이다(주, 1996).

3) 염소소독에서의 순수화합물의 염소함량 및 유효염소량

염소는 액화염소, 차아염소산나트륨 용액 또는 고체 차아염소산칼슘의 형태가 소독제로 이용된다. 이 세 가지 형태는 용해되는 가스분자와 차아염소산 화합물의 용해도적 사이의 빠른 평형 때문에 화학적으로 동일하다. 염소분자 또는 차아염소산 이온으로 존재하는 염소의 상대적인 양은 “유효염소”로 표현된다. 차아염소산 이온의 농도는 그 화합물이 함유하고 있는 염소분자의 전기화학적 당량으로 표현된다.



(1)식에서 1몰의 염소분자는 2개의 전자와 반응하여 불활성의 염소이온이 되고, (13)식에서 1몰의 차아염소산 이온은 1몰의 염소분자와 전기화학적으로 동일하며, 70.91g의 유효염소를 함유한다.

차아염소산칼슘($\text{Ca}(\text{OCl})_2$)과 차아염소산나트륨(NaOCl)은 화학물질당 각각 2몰, 1몰의 차아염소산 이온을 함유하며, 각각 141.8 g, 70.91 g의 유효염소를 함유한다. 차아염소산칼슘 및 차아염소산나트륨의 분자량은 143 및 74.5이므로 두 화합물이 순수한 형태일 경우 각각 99.2 및 95.8%(중량단위) 유효염소를 함유한다. Table 1. 은 순수화합물의 염소함량 및 유효염소량을 나타낸 것이다.

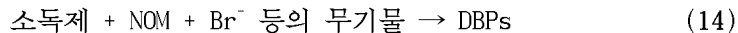
Table 1. Actual and available chlorine of pure compounds

Compound	Mol. Weight	Chlorine Equivalent (moles of Cl ₂)	Actual Chlorine(%)	Available Chlorine(%)
Cl ₂	71	1	100	100
Cl ₂ O	87	2	81.7	163.4
ClO ₂	67.5	2.5	52.5	260
NaOCl	74.5	1	47.7	95.4
CaClOCl	127	1	56	56
Ca(OCl) ₂	143	2	49.6	99.2
NaClO ₂	90.5	2	39.2	157
HOCl	52	1	67.7	135.4
NHCl ₂	86	2	82.5	165
NH ₂ Cl	51.5	1	69	138

2. 소독부산물의 생성

1) 소독부산물 생성인자

식(14)는 소독부산물 생성을 일반화하여 나타낸 식이다.



유기화학물질인 소독부산물이 생성되기 위해서는 소독제외에 소독제가 반응하기 위해 어떤 물질이 물 속에 존재하여야 하는데 이러한 물질이 휴믹 물질(Humic materials)이다. 따라서 물 속에 존재하는 소독부산물의 전구물질인 휴믹 물질의 특성을 밝히려는 연구가 활성화되었다.

휴믹 물질은 물 속에 유입되는 각종 동식물을 포함하는 유기성물질이 생물학적 분해 과정을 거쳐 잔존한 유기물질을 칭하며, 자연유기물질(natural organic matter, NOM)로 불리우기도 하고, 다른 생분해 산물에 비해 비교적 안정한 경향을 지닌다.

이외에, 자연적으로 형성되는 그 밖의 유기물질로는 친수성 산(Hydrophilic acids), 탄수화물, 카르복실산, 그리고 아미노산 등을 들 수 있으며, 카르복실산과 탄수화물은 아미노산과 친수성 산에 비하여 낮은 소독부산물 형성능을 보이고(Trehy 등, 1986), (Topudurti 등, 1991), (Thurman, 1986), 이러한 휴믹 물질은 전체 용존 유기탄소의 50~90%를 차지한다(Thurman, 1986).

휴믹 물질의 구분이 뚜렷한 화학 구조식에 의해 구분된 것은 아니지만, 몇 가지 일반적인 특징은 관찰되었다. 풀빅산은 휴믹산보다 낮은 분자량을 갖고 토양과 수환경에서 산소 원자를 많이 지니는 반면 질소 원소는 적게 함유하고 있다(Black 등, 1963). 휴믹 물질은 단일 화학물질의 구조를 가지지 못하며 페놀기, 수산기, 초산기와 같은 관능기를 갖는 복잡한 다중연결 분자구조를 갖는데, 복잡한 구조내의 특별한 화학그룹이 소독부산물을 형성하는 소독제와의 반응에 참여하는 것으로 생각된다(Rook, 1976), (Bpyce 등, 1983).

자연에서 휴믹 물질의 종류 역시 다양하다. 사용되는 추출용매의 비율에 따른 분석 방법에 근거하여 휴믹물질을 휴믹산(humic acid), 풀빅산(fulvic acid), 휴민그룹(humin group)으로 나눈다. 물질을 확인하는 방법에 따라 휴믹산은 알칼리 용액에서

는 용해되나 산성용액에서는 침전하는 유기물로 정의하고, 폴빅산은 알칼리 용액과 산성 용액에서의 용해도에 의해 특징 지워진다. 나머지 휴민그룹은 산성이나 알칼리 용액 모두에서 용해되지 않는다. 휴민그룹의 경우 낮은 용해도 때문에 휴민의 반응성은 아주 낮아 전구물질로서의 영향은 아주 작다. 이러한, 휴믹 물질 존재정도는 물속에 존재하는 용존 유기물질의 농도(DOC: dissolved organic carbon)로 표현되기도 한다.

어떠한 용존 유기물의 물리화학적 특징이 소독부산물 생성에 어떻게 영향을 미치는지는 꾸준히 새롭게 제기되는 소독부산물 종류에 따라 지속적으로 진행되어 왔다. Reckhow 와 Singer(1985)는 NOM이 조류나 음식물의 부식으로부터 생성되는 소수성(hydrophobic)과 친수성(hydrophilic)성분으로 구성되어 있으며, 할로젠 소독부산물의 생성은 NOM의 활성화된 방향족(aromatic)의 양과 함께 증가한다고, 휴믹 물질의 소수성과 친수성 물질의 성질과 분포는 수계에서 식물의 형태나 조류의 종에 의존하여 다르다고 보고하였다.

Reckhow(1985)는 포르지 연못(Forge pond)의 원수를 대상으로 유기물을 크게 두 가지인 친수성과 소수성 부분으로 분류하였고, 8가지 부분으로 나누어 염소를 주입하여 일정조건에서 생성될 수 있는 최대의 소독부산물을 측정하고 결과 소수성 부분 중에서 휴믹 산 성분에 의하여 용존 유기물 1 mg 당 대략 70 µg 정도의 THM이 생성된다고 보고하였다.

휴믹 물질 외에도 소독부산물의 생성에 크게 영향을 미치는 인자는 접촉시간, 반응 온도, pH, 브롬농도(Br⁻)등의 무기물이 있다.

염소와 천연유기물의 접촉시간이 증가할수록, 반응온도가 높아질수록 꾸준히 소독부산물의 양은 증가하지만, pH가 증가할수록 소독부산물의 한 종류인 THM은 증가하지만, 소독부산물 대용인자로써의 TOXs의 생성은 감소한다.

휴믹 물질적인 특성을 갖는 모델 화합물질을 이용한 소독부산물 생성 메커니즘 연구는 THM에 대하여 많이 진행되었다. Bellar와 Kroner(1974), Morris 등(1978)은 높은 pH에서 THM이 많이 생성되는 이유를 THM 생성반응이 염기 촉매 반응적인 특성을 가지는 할로폼 반응과 유사함을 제시하고 있다. 즉, methylketone과 할로젠이 수중에서 반응해서 haloform(chloroform, bromoform, iodoform)을 생성하는 반응이다.

또한 수중의 다른 halogens, 특히 브롬의 존재는 또한 중요하다. 브롬은 염소에 의

해 산화되어 hypobromous acid(HOBr)가 되어 염소 소독부산물의 브롬화된 유도체를 생성하게 되는데 bromoform은 브롬이 높은 농도로 존재하는 물에서 주가 되는 화학종이다. chloroform의 농도는 검출한계 이하에서부터 60 $\mu\text{g}/\ell$ 까지 널리 분포하는데 최대 500 $\mu\text{g}/\ell$ 까지 보고된 바 있고, 이와는 반대로 bromoform의 경우에는 10 $\mu\text{g}/\ell$ 이하의 수준으로 존재한다(강원대).

2) 소독부산물 종류와 인체에의 영향

수인성 질병과 이를 제어하기 위한 살균의 필요성은 오래 전부터 인식되어 왔으나 소독부산물의 위해성은 새로운 분석기법이 상수의 성분을 분석하기 위해 적용되기 시작한 1970년대에 파악되기 시작했다. 1974년에 수행된 두 연구에서 염소처리된 상수에서 소독부산물로 형성된 클로로포름이 암을 유발시킬 수 있는 물질 즉 Carcinogen임을 밝혀냈다(Rook, 1974), (Bellar 등, 1974). 이후 EPA 조사를 통해 전국의 수많은 상수공급시스템에서 클로로포름이 존재함을 발견했다(Symons 등, 1975), (Brass 등, 1977).

소독부산물은 간단한 한 개의 탄소로 구성된 화합물들로서 일반식은 CHX_3 (여기서 X는 halogen 원소로 Cl, Br, F, 또는 I)로 표현된다. 음용수에는 네 가지의 주된 소독부산물이 존재하는데 이들은 chloroform, bromodichloromethane(BDCM), dibromochloromethane(DBCM)과 bromoform이다. 이들은 원수와 염소로 소독된 물에서 발견되고, 모두 발암 가능성이 있는 화합물들로서 음용수에 존재할 때 바람직하지 않는 화합물들로 알려져 있다.

클로로포름은 메탄 분자내 수소 3개가 염소로 치환된 비교적 간단한 유기물 구조를 갖는다. 원수에 존재하는 또다른 할로겐 원소는 브롬인데 염소에 의해 산화되어 유기물과 반응함으로써 Fig. 2.에 나타난 다양한 소독부산물 종류의 일부분을 형성한다. 특히 세 개의 할로겐 원소가 메탄의 수소를 치환한 소독부산물을 일컬어 THM이라 하는데 상수 수질의 기준 항목으로 메탄의 치환체 4종류의 합 즉, Total THM(TTHM)을 0.1 mg/L로 정하고 있다.

HOCl 과 OCl^- 의 합인 유리잔류염소(free chlorine residual)가 물에 계속해서 존재하는 한 소독부산물의 생성은 지속되는데, 염소와 기질 농도의 비(존재하는 유기물의

양에 대해 첨가되는 염소의 양)는 어떠한 종류의 부산물이 생성되는지를 결정한다. 예를 들면, 낮은 염소의 용량에서는 악취를 내는 chlorophenol류의 화합물들을 생성하는 반면에 높은 용량에서는 맛을 내지 않는 염소화된 benzoquinone류의 화합물들을 생성한다.

1970년대 초 이래로 염소와 부식질 또는 아미노산과 같은 다른 유기화합물과의 반응에 의하여 생성되는 거대한 범위의 화합물들이 확인되었다(Table 2., Fig. 3.).

다른 흔히 발견되는 염소소독부산물은 dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, chloral, dichloroacetonitrile, chloropicrin, chlorinated acetones, 2-chloropropenal 및 브롬화된 유사화합물이다. 이들 중 많은 화합물들이 돌연변이를 유발하는 물질로 알려져 있지만, 일반적으로 $1 \mu\text{g}/\ell$ 이하의 매우 낮은 농도로 존재하고, 주된 화합물들인 chloroform, bromoform, dichloroacetic acid 및 trichloroacetic acid는 보통 $1\sim 50 \mu\text{g}/\ell$ 의 수준으로 존재한다. 그렇지만, 어떤 부산물들은 매우 강력한 변이원성 물질이다. 예를 들면, 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)furanone (일명 MX-mutagen X)을 들 수 있다. 이러한 MX는 음용수 중 아주 낮은 농도로 존재한다 할지라도 바람직하지 않다고 할 수 있다. MX는 영국의 음용수에서 $1\sim 60 \text{ ng}/\ell$ 의 농도 범위로 검출되었다. 일반적으로 MX는 물의 총 변이원성의 30~60%를 차지하는 것으로 보고 되었다.

THM와는 달리 dichloroacetonitrile(DCAN)과 같은 dihaloacetonitriles(DHANs)는 불안정하여 높은 온도와 pH에서 수중에서 쉽게 가수 분해되어 파괴되는데, 이는 물 시료의 저장 중이나 분석 중에 일어나게 된다. 가장 흔한 DHANs는 DCAN이고 브롬화된 유사물질인 bromochloroacetonitrile과 dibromoacetonitrile도 발견된다. 네덜란드에서 실시된 연구에 의하면 모든 염소처리된 음용수는 THM 뿐만 아니라 DHANs를 포함하는 것으로 알려져 있는데, DHANs는 훨씬 낮은 농도인 $0.04\sim 1.05 \mu\text{g}/\ell$ 의 범위에서 검출되었다. 또한, THM의 농도와 DHANs의 농도와는 상관관계가 있는 것으로 보였는데, 일반적으로 DHANs의 농도는 평균 THM 농도의 5% 정도 되는 것으로 보고되었다. 그렇지만, 네덜란드에서는 염소 주입량이 미국이나 캐나다(전형적으로 $0.2\sim 1.0 \text{ mg}/\ell$)보다 5배에서 10배 낮기 때문에, 북미에서 THM와 DHANs($1\sim 10 \mu\text{g}/\ell$)의 농도가 훨씬 더 높게 나타나게 되는 것으로 설명하고 있다(강원대).

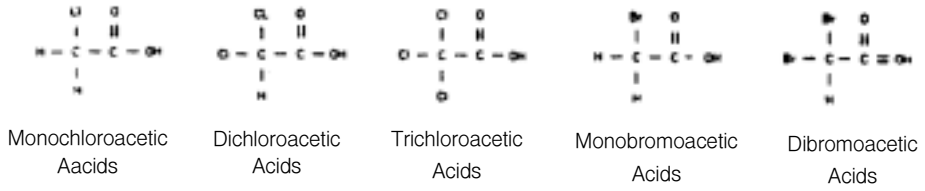
지금까지 TTHM의 농도 규제에 초점을 맞추어 왔으나 최근 Fig. 2.에 제시된 나머지

소독부산물 역시 발암물질로서 관심이 증대되고 있다. 따라서 The Safe Drinking Water Committee of the National Academy of Science에서는 염소소독시 형성되는 THM이외의 소독부산물과 대체소독제의 소독부산물에 대한 건강 위해성을 검토하였다(National Academy of Science, 1987). U.S EPA는 현재 상수에서의 소독제와 소독부산물을 규제하기 위한 새로운 법안을 준비하고 있고(Watson, 1993), 다음과 같은 소독부산물에 대해 새로운 Maximum Contaminant Levels(MCLs) 기준을 세울 것이다; total THM, total HAAs(DCAA, TCAA, MCAA, MBAA, DBAA, BCAA).

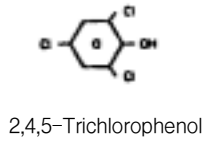
Table 2.는 염소소독으로 인한 소독부산물의 생성과 인체에의 영향에 대해 나타냈다.



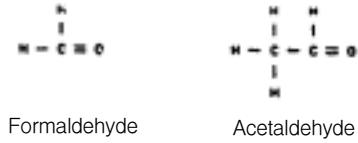
Haloacetic Acids



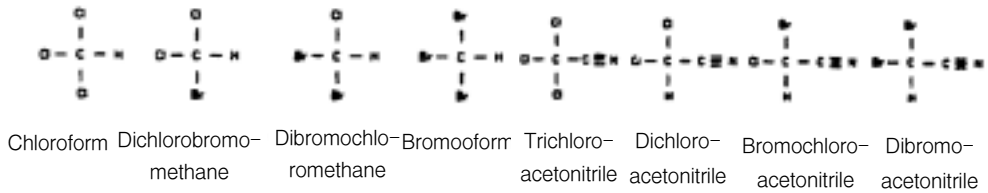
Chlorophenols



Aldehydes

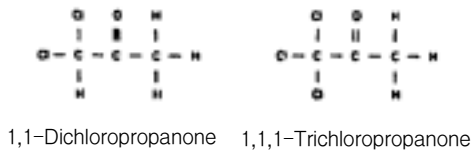


Trihalomethanes



Haloacetonitriles

Haloketones



Miscellaneous

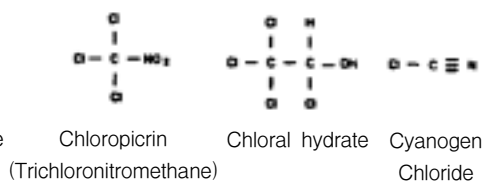


Fig. 2. Structural formulas for disinfection by-products.

Table 2. Disinfection by-products formation and health effects by chlorination

DBPs name	Chemical formula	Health effects
Chloroform	CHCl_3	Liver toxicity, Nephrotoxicity, Carcinogen
Bromodichloromethane	CHBrCl_2	Liver toxicity, Nephrotoxicity
Dibromochloromethane	CHBr_2Cl	Liver toxicity
Bromoform	CHBr_3	Liver toxicity
Chloroacetic acid	CH_2ClOOH	Liver hypertrophy
Dichloroacetic acid	CHCl_2COOH	Increase of glucose terteric acid in a serum, A lesion of spermatogenesis, Neurotoxicity, eye hazard
Trichloroacetic acid	CCl_3COOH	Peroxisome creation
1,1-Dichloropropane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	Liver hazard
Dichloroacetonitrile	CHCl_2CN	Mutagenesis, Clastogenesis
Dibromoacetonitrile	CHBr_2CN	Clastogenesis, Carcinogen
Bromochloroacetonitrile	CHBrClCN	Mutagenesis, Clastogenesis, Carcinogen
Trichloroacetonitrile	CHCl_3CN	Clastogenesis
Chlorocyan	CNCl	-
Chloropicrin	CCl_3NO_2	-
Trichloroacetoaldehyde	Cl_3CCHO	Mutagenesis
2-Chlorophenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	Embryo toxicity, Tumor promotor
2,4-Dichlorophenol	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	Embryo toxicity, Tumor promotor
2,4,6-Trichlorophenol	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$	Carcinogen
Formaldehyde	HCHO	Mutagenesis, Carcinogen
MX(3-Chloro-4-dichloromethylhydroxy-2(5H))		Mutagenesis

3) Total Organic Halides(TOXs) 생성특성

TOXs 생성량에 영향을 미치는 영향인자는 크게 네 가지로 구분할 수 있는데, 염소주입량과 그에 따른 수중에의 잔류염소량, 초기 암모니아농도와 유기물농도, 온도, pH 등이다.

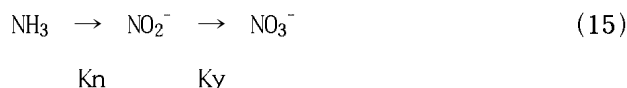
염소가 물속에 가해지면 식(1)~(12)와 같은 일련의 염소화학반응이 경쟁적으로 발생하게 되는데 이들 사이의 상대적인 반응속도는 pH, 온도 및 반응물의 농도와 반응성에 따라 다르게 나타난다(주, 1996).

수중에 존재하는 여러 가지 물질들 중에서 염소와 반응하는 물질들은 크게 유기물(DOC)과 암모니아로 나눌 수 있다(구 등, 1997).

그 중에서도 암모니아는 염소요구량에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(구 등, 1997). 건강상의 직접적인 영향은 없으나, 분변성 오염의 지표로 사용되기 때문에 주목받는 수질인자이고, 취수원 상류의 광범위한 도시인구의 존재, 농축산 활동, 하수관망 및 하수처리장의 부실과 밀접하게 연관되어 있으며, 계절적 특성으로 겨울을 제외한 시기는 수계에서의 질산화 작용으로 상수원수의 기준을 만족하는데 어려움이 없다. 이러한 상수원수에 존재하는 암모니아는 염소소독을 하였을 경우에 맛과 냄새의 문제, 소독효능의 감소 등의 문제를 일으킬 수 있다(김 등, 1998).

수중의 암모니아는 염소가 주입되면 순간적으로 반응하므로 단기간 염소요구량에 대하여 지배적인 영향을 미치고(구 등, 1997), 중성 pH의 수용액상에서 염소는 암모니아와 반응하여 몇 초 이내에 Inorganic Chloramine을 형성한다(White, 1986).

암모니아는 수온이 10℃이하인 겨울철 수온저하에 의한 암모니아를 분해시키는 미생물의 활동이 저조하기 때문에 높게 검출되는데, 수온이 높은 하절기에는 검출되지 않았다(이 등, 1996)고 하였고, Garland(1978)는 Trent 강의 질산화에 관한 연구에서 암모니아가 다음과 같이 변화할 때,



평소 수온이 약 9℃일 때, 암모니아 분해계수인 Kn이 0.44/day인 반면, 평균수온이 약 30℃일 때는 Kn은 2.99/day으로 보고하고 있다.

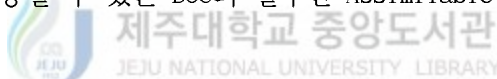
유리잔류염소가 수중에 계속해서 존재하는 한 소독부산물의 생성은 지속되는데,

Cl₂/NH₃-N비가 염소 파괴점 이후에서는 잔류염소는 거의 모두가 유리잔류염소이며(윤 등, 1998), 유리잔류염소농도와 TOXs농도의 상관계수는 r=0.928이었고, 유리잔류염소가 많이 검출될수록 TOXs의 생성량은 많아지는 경향이 있다고 보고 되었다(Shigeru 와 Akira, 1999).

여름철 원수에는 수온상승에 따라 암모니아성질소가 잘 분해되어 거의 없는 반면, 조류가 다량 발생하는 것이 계절적 특징이다. 전염소처리는 조류에 의해 많이 소비되고 기타 다른 원인으로 인해 이론적인 잔류염소치보다 상당히 낮게 나온다.

이렇게 초기 암모니아농도 주입된 염소를 소비하면서 수중의 잔류염소량에 크게 영향을 미치며 TOXs 생성을 제어하는 하나의 인자이다.

수중에서 염소와 반응하는 TOXs를 생성하는 또 다른 원인물질로 유기물을 들 수 있는데, 상수내 탄소량을 측정하는 방법으로 3가지가 있다. 수중에 존재하는 용해성과 비용해성 유기탄소화합물의 총량을 나타내는 Total Organic Carbon(TOC), TOC 중의 용해성 화합물의 양을 나타내는 Dissolved Organic Carbon(DOC), 그리고 수중의 미생물 성장에 쉽게 사용할 수 있는 DOC의 일부인 Assimilable Organic Carbon(AOC)로 구분된다(주, 1996).



Korshin(1997)은 최근 자연 유기물질의 chlorination에 의한 UV₂₇₂ 흡광도의 감소량은 TOXs 생성량과 직선적인 관계에 있고, 그 상관관계는 R²=0.99로 나타나며, 모든 Cl-DOC의 반응이 UV₂₇₂ 흡광도를 감소시키고 TOXs를 형성한다고 하였다.

Reckhow(1985)는 염소와 천연유기물의 접촉시간 증가에 따라 꾸준히 증가된다고 하였고, Urano 와 Takemasa(1986)는 다양한 조건에 TOXs의 생성이 고려된다고 하면서 다음의 식(16)을 제안하였는데, 식(16)과 같이 유기물농도는 TOXs 생성에 대해 선형적인 관계를 가지고 있다고 하였다.

$$[\text{TOXs}] = 3.88e^{(-1.26 \times 103/T)} [\text{TOC}] [\text{Cl}_2]^{0.28/0.13} \quad (16)$$

박과 이(1997)는 낮은 pH(pH4)에서는 온도가 증가함(4, 20, 40℃)에 따라 TOXs 생성량이 각각 20, 30% 증가하였는데, 중성의 pH(pH7)에서는 이런 증가폭은 약간씩 둔화되었다고 하였고, Steven(1985)은 pH가 낮을수록, 온도가 높을수록 TOXs 생성량이 많아진다고 보고하였으며, Korshin(1997)은 높은 pH에서는 온도에 상관없이 거의 유사한 값을 나타낸다고 하였다.

Singer 와 Chang(1989)은 하천수의 응집·침전, 여과를 거친 물에 대해 TOXs:TTHM이

3.4:1로 나타난다고 하고, 상수원수의 TOC, THMP, TOXFP의 약 50%가 재래식 응집·침전공정에 의해 제거된다고 하였고, Korshin(1997), 박과 이(1997)는 7일 후 생성되는 TOXs의 약 50%는 처음 1시간 동안의 반응으로 생성되었다고 하면서, 약 85%는 24시간 내에 생성되고, 7일 동안의 반응으로 생성되는 TOXs의 약 20%는 처음 30초 동안의 반응에서 생성된 것이라 하였다. 마지막 4일 동안의 반응에서는 약 4% 정도의 TOXs만이 증가하였는데, 이러한 것은 실질적으로 그 시간까지 유기물과 염소와의 반응이 완료되었음을 의미한다고 하였다.



III. 재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용된 시료는 제주도 북부지역 일부의 주요 상수원으로 이용되고 있는 제주시, 북제주군지역 정수장 수원지인 S, Y, E, H의 원수를 채수하였으며, 시료채취 지점의 원수는 정수장을 거쳐 인근 주민들의 먹는 물로 사용되고 있다(Table 3.).

수원지의 원수를 대상원수로 하여 시료채수 후 4℃에 냉장 보관하였고, 냉장 보관한 시료를 실험전 염소주입시 초기온도 조건에 맞게 올린 후 실험원수로 사용하였다.

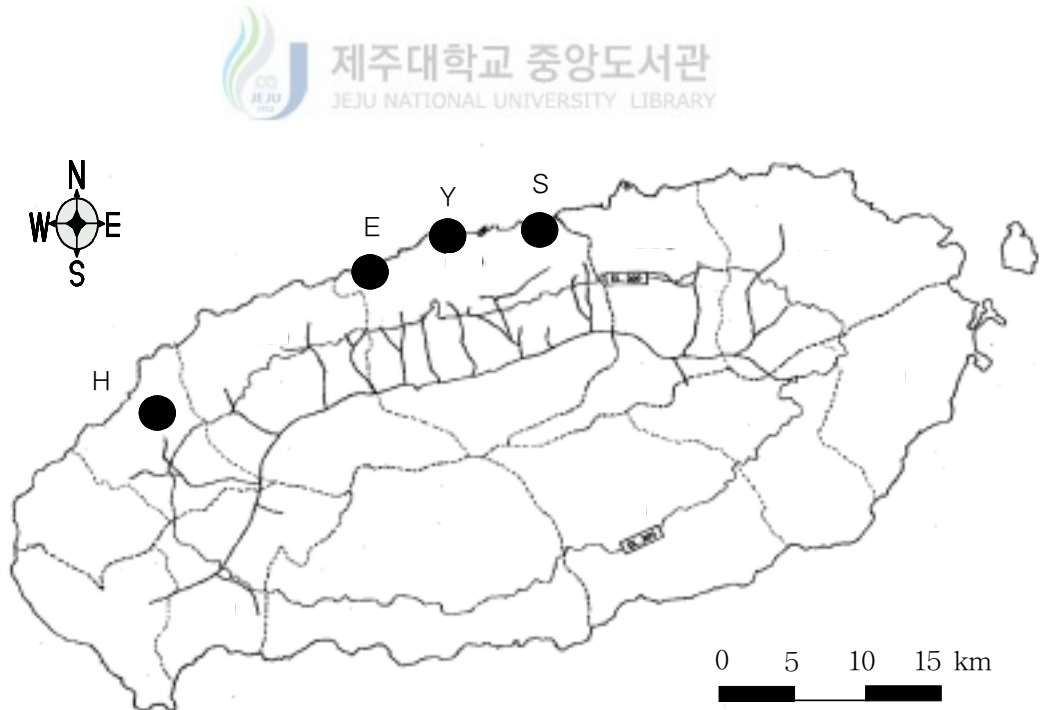


Fig. 3. Sampling sites of water supply sources.

Table 3. Water supply sites from the source of water and water plants

Source of water	Water plants	Water supply sites
S	Byoldobong	Ildo2, Ido1, Samdo2, Hwabuk, Samyang
Y	Ora	Yongdam1.2, Samdo, Ora, New-jeju area
E	Wolsan	Yeondong, Ora, Nohyeong, Oedo, Dodu, Iho2, Samdo1
H	Hanrim	Hanrim, Aeweol, Hangeong et al. 3 eup 37 ri

Table 4. Analytical items and condition

Item	Analytical condition
DX 500 Ion Chromatography analyzer	Column : IonPac AS4A-SC, Column flow : 2 ml/min, Eluent : 1.8 mM Na ₂ CO ₃ + 1.7mM NaHCO ₃ /2 l , Suppressor voltage : 50 mA, Injection volume : 100 μl, Detector : conductivity, Pump pressure : 5000 PSI
TOC-5000A analyzer	Method : Combustion, Combustion temperature : 680°C, Measuring range : 4 ppb to 4,000 ppm Sample injection volume : 4 to 250 μl
DX 2000 TOXs analyzer	Prepacked TOXs column : 2 mm ID, Fill rate : 33.0 ml/min, Sample adsorption volume : 10 ml, Adsorption rate : 1 ml/min, Nitrate wash volume : 3 ml, Nitrate wash rate : 3 ml/min, Range : 4~1,000 μg/ l , Combustion temperature : 25~1100°C, cell voltage : 248±2 mV, Cell check solution : NaCl 200 ngCl/μl, CO ₂ gas : 99.999%, 45 PSIG, O ₂ gas : 99.999%, 30 PSIG, Recovery factor : 90~110%, Colum type : Top Only Gain table : medium

2. 실험방법 및 분석조건

증류수와 원수 100 ml를 먼저 incubator 안에서 염소주입시 초기온도가 10, 20, 30°C가 되도록 하고, 실제 정수장에서 이용되고 있는 차아염소산칼슘($\text{Ca}(\text{OCl})_2$)을 단계적으로 주입(0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ppm as Cl_2)한 후, 일광시 실외(Out) 및 암실(Dark)에서 마개 없이 1시간 동안 실온에서 방치한 후 암모니아성질소($\text{NH}_3\text{-N}$)는 먹는 물공정시험방법으로, 총유기탄소(TOC)는 TOC-5000A analyzer(Shimadzu Corporation)를 이용해서 total carbon(TC)와 inorganic carbon(IC)농도를 측정하고 그 차이로부터 산출하였다.

TOXs 분석을 하기 위해서 시료를 유리병에 채취한 후, 잔류염소에 의한 TOXs의 추가적인 생성을 막기 위해 sodium sulfite를 소량 가해 밀전하여 AOX/TOXs by column법으로 GAC column에 유기물을 흡착시킨후 nitrate 용액으로 inorganic halides를 씻어 주고 나서 DX 2000 TOXs analyzer(Dohrmann)를 이용하여 TOXs($\mu\text{gCl}/\ell$)를 측정하였다.

원수분석에 있어서 DX 500 Ion Chromatography analyzer를 이용하여 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)는 질산이온(NO_3^-)으로써, 그리고 염소이온(Cl^-)을 분석하였다.

모든 실험은 특급시약과 초순수 증류수를 이용하였고, DX 500 Ion Chromatography analyzer, TOC-5000A analyzer, DX 2000 TOXs analyzer(Dohrmann)의 분석조건은 Table 4.에 나타내었다.

본 연구에서의 염소주입후의 pH의 변화는 7 ± 0.45 이었고, 실험기간내의 일광시 기온은 24~27°C, 1시간 방치후 수온의 변화는 실외·암실조건 모두 동일하게 초기온도 10°C, 20°C인 경우 23~24°C, 초기온도 30°C인 경우 26~27°C로 나타났다.

IV. 결과 및 고찰

1. 원수의 수질 및 염소주입 따른 TOXs 생성특성

염소주입량에 따른 TOXs 생성과 관련된 인자는 암모니아성질소, TOC이다. 이에 따라 파괴점 염소주입후 첨가된 염소주입량이, 원수의 암모니아성질소에 대한 염소주입량의 비인 Cl_2/NH_3-N 비가, 그리고 원수의 TOC 농도에 대한 염소주입량의 비인 Cl_2/TOC 비가 TOXs의 생성량에 어떠한 영향을 미치는 가를 검토하였다.

1) 원수의 수질특성

Fig. 4. 에서 보면 TOXs 생성의 제어와 밀접한 관계가 있는 암모니아성질소의 농도는 S, Y 수원지인 경우 36~40 ppb이었고, E, H 수원지인 경우는 73~83 ppb이었다. 또한 염소와 직접적으로 반응하여 TOXs를 생성하는 TOC 농도의 경우에도 S, Y 수원지인 경우 184~209 ppb, E, H 수원지인 경우 266~290 ppb로 나타났다.

S, Y 수원지에서 질산성질소의 경우 2.592~2.822 ppm, 염소이온의 경우 8.721~11.997 ppm이었으며, E, H 수원지에서는 질산성질소의 경우 4.322~5.266 ppm, 염소이온의 경우 12.546~15.583 ppm이었다.

이처럼 수원지 E, H의 경우 암모니아성질소, TOC, 질산성질소, 염소이온 모두 수원지 S, Y보다 상대적으로 높게 나타났는데, 이는 수원지 가까운 곳에 농업, 축산업 지역이 인접하였기 때문이라 판단된다.

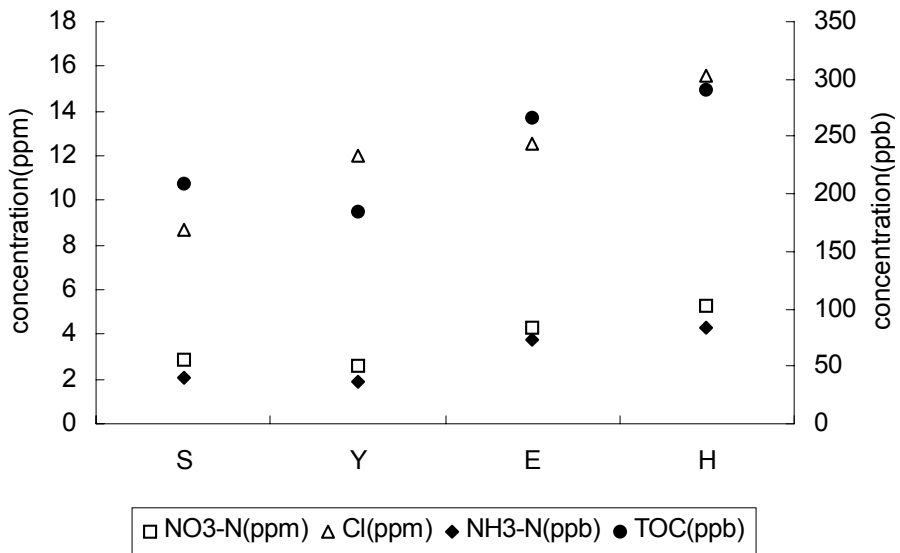


Fig. 4. Characteristics of raw water qualities.



Table 5. Residual chlorine dose added after break-point

Sampling sites	Residual chlorine dose (ppm as Cl ₂)
S	0.6
Y	
E	0.2
H	

2) 파괴점 염소주입후 잔류 염소량에 의한 TOXs 생성특성

염소주입량이 증가되면 잔류 암모니아성질소의 농도는 감소되고 이때, 염소 소독부산물들의 생성률이 전체적으로 매우 낮고, 암모니아가 거의 파괴되어 없어지는 염소주입 부근에서는 TOXs 생성률이 전체적으로 증가된다(윤 등, 1998).

Table 5.는 각 수원지의 원수를 대상으로 하여 상온, 암실에서 파괴점 염소주입 실험을 한 결과, 0.8 ppm(as Cl₂)의 염소를 주입하였을 때 파괴점 염소주입 후 더 첨가된 염소량을 나타내었다.

S, Y수원지인 경우는 파괴점 염소주입 후 0.6 ppm(as Cl₂)의 염소가 더 첨가되었고, E, H수원지인 경우는 0.2 ppm(as Cl₂)의 염소가 더 첨가되었다.

파괴점 염소주입 이후에서는 잔류염소는 거의 모두가 유리잔류염소로 나타난다(윤 등, 1998)는 보고에서와 같이, 파괴점 염소주입후 첨가된 염소량은 잔류염소의 양에 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는데, 각 수원지에서 파괴점 염소주입 후 잔류하는 염소량에 의한 TOXs 생성특성을 Fig. 5.에 나타냈다.

Fig. 5.에서 나타난 바와 같이, 잔류염소량에 의해 S, Y수원지의 경우 각각 80.913, 81.977 $\mu\text{gCl}/\ell$ 의 TOXs가 생성되었고, E, H수원지의 경우 각각 25.486, 19.994 $\mu\text{gCl}/\ell$ 의 TOXs가 생성되었는데, 파괴점 이후 잔류염소량이 많을수록 TOXs 생성량이 많다는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과는 유리잔류염소가 많이 검출될수록 TOXs의 생성량은 많아지는 경향이 있다는 Shigeru 와 Akira(1999)의 보고와 일치하였다.

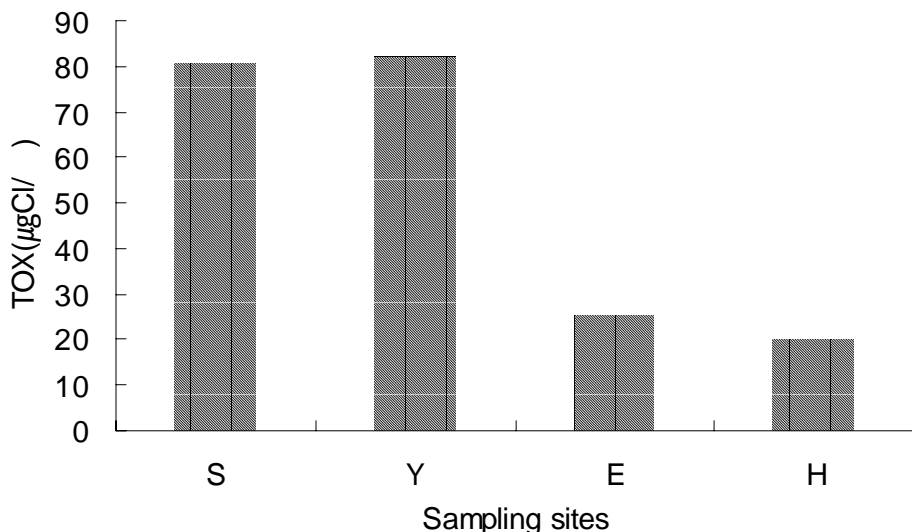


Fig. 5. TOXs formation by residual chlorine dose after break-point at the sampling sites.

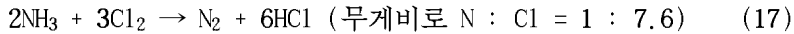
또한 원수의 암모니아성질소가 높은 E, H수원지인 경우가 TOXs 생성량이 S, Y 보다 적게 나타났는데, 이와 같은 결과는 Sigeru 와 Akira(1999)의 보고처럼 암모니아가 TOXs 생성을 제어하는 효과를 가진 것으로 판단된다.

이는 암모니아성질소가 잔류할 때에는 주입된 염소가 클로라민으로 바뀌고 이로 인해 염소 소독부산물들의 생성이 억제되나 염소파괴점 이후에 유리잔류염소의 농도가 증가되면서 염소 소독부산물들의 생성량이 증가되는 것으로 예상할 수 있다.

3) Cl_2/NH_3 -N비에 따른 NH_3 -N 제거와 TOXs 생성특성

(1) Cl_2/NH_3 -N비와 NH_3 -N 제거

암모니아에 대한 염소의 몰비가 1.5 근처에서 일어나는 현상인 파괴점 염소주입은 화학당량을 이용하여,



즉, 암모니아 제거를 위하여 화학양론적으로 암모니아성질소에 대해 7.6배의 염소주입량을 사용하며, 일반적으로 7.6~15배 정도의 염소주입으로 다양하게 보고되고 있다(강 등, 1996).

각 수원지의 암모니아성질소 농도에 대한 염소주입비(Cl_2/NH_3 -N)에 따른 암모니아성질소의 제거량을 Fig. 6. 에 나타내었다.

S, Y수원지에서 Cl_2/NH_3 -N비가 5이상이면, E수원지에서 초기온도 10, 20℃일 때는 Cl_2/NH_3 -N비가 8.22이상이면, 초기온도 30℃일 때는 Cl_2/NH_3 -N비가 5.48이상이면, H수원지에서 초기온도 20, 30℃일 때는 Cl_2/NH_3 -N비가 7.32이상이면 방치조건에 상관없이 암모니아성질소는 모두 제거되었고, H수원지에서 초기온도 10℃, 암실조건에서는 Cl_2/NH_3 -N비가 7.32이상이면 암모니아성질소는 모두 제거되었지만, 초기온도 10℃, 실외조건에서는 염소주입량이 0.8 ppm(as Cl_2)이었어도 암모니아성질소는 제거되지 않았다.

그러나 Fig. 6. 을 보면, 모든 수원지에서 Cl_2/NH_3 -N비가 10이상에서는 초기온도, 염소주입량, 방치조건에 상관없이 모든 암모니아성질소가 제거되리라고 판단된다.

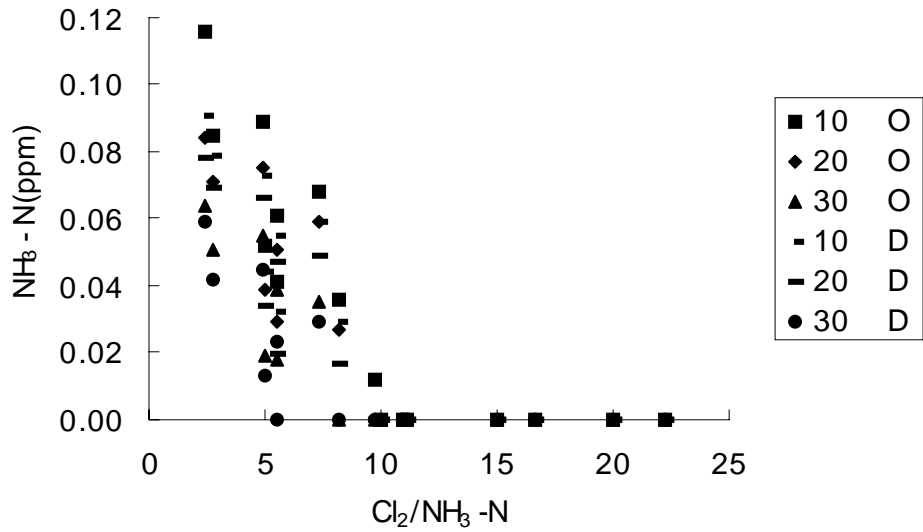


Fig. 6. NH₃-N removal according to Cl₂/NH₃-N ratio. [O-out, D-dark]

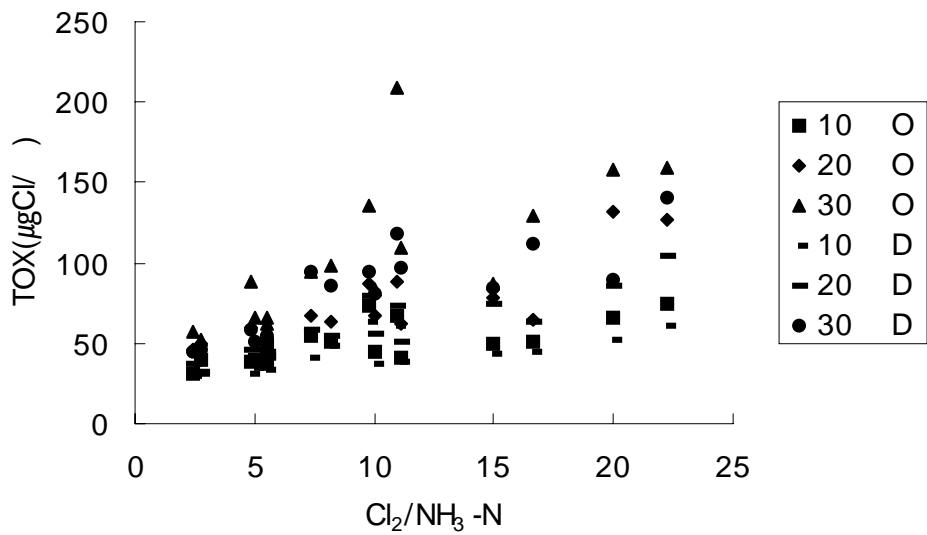


Fig. 7. TOXs formation according to Cl₂/NH₃-N ratio. [O-out, D-dark]

(2) Cl_2/NH_3 -비와 TOXs 생성특성

Fig. 7.은 각 수원지의 암모니아성질소 농도에 대한 염소주입비(Cl_2/NH_3-N)에 따른 TOXs 생성량을 나타낸 것이다.

윤 등(1998)이 금강 정수장 원수에서 Cl_2/NH_3 -비가 5이하인 영역에서 TOXs의 생성량은 7~90 $\mu g/l$ 정도이고, Cl_2/NH_3 -비가 7.6이상인 영역에서 상수원수가 상대적으로 좋은 원수일 경우 80~190 $\mu g/l$, 150~260 $\mu g/l$ 정도를 나타냈다고 하였는데, 본 연구에서는 Fig. 7.에 나타난 바와 같이 Cl_2/NH_3 비가 5이하인 영역에서의 TOXs 생성량은 29.345~65.919 $\mu gCl/l$ 이며, 일반적으로 실제 정수장에서 널리 이용되고 있고 이론적인 값인 7.6에 가장 가까운 실험값인 7.32인 경우에는 41.516~94.520 $\mu gCl/l$ 이고, 7.6이상인 경우에는 36.902~209.114 $\mu gCl/l$ 이었다.

윤 등(1998)은 절대적인 염소주입량은 암모니아의 존재를 고려하지 않고는 THM 생성을 예측하기 어려울 정도이고, 동일한 염소주입량에 따른 THM 생성농도는 큰 차이를 보였기 때문에 절대적인 염소주입량이 THM 생성결과를 일반화하는데 부적절하고, 실제 정수장에서 고려하는 영역, 즉 Cl_2/NH_3 -비가 10이하에서는 Cl_2/NH_3 -비에 따른 염소주입이 어느 정도의 THM을 생성시키는 일반적인 경향을 보여주고 있다고 하였다. 하지만, TOXs의 생성특성을 파악하는데 있어 절대적인 염소주입량보다는 Cl_2/NH_3 -비로 표현되는 것이 적합하다고는 볼 수 있으나, THM 생성특성에서 볼 수 있었던 정도로 뚜렷하게 나타나고 있지는 못하다고 하였다.

하지만, 본 연구에서는 윤 등(1998)의 결과에 비해 Cl_2/NH_3 -비와 TOXs 생성량과의 관계가 보다 선형적으로 나타났으며, 금강 정수장 원수에 비해 TOXs 생성량이 보다 적게 나타났다.

반면, Cl_2/NH_3 -비가 5이상이며 7.6이하에서의 염소주입은 실제적인 공정운영상에서 갖는 의미는 적다. 왜냐하면 이러한 영역에서 염소주입을 하는 경우 잔류염소 중에 다량의 dichloramine이 형성되는데 dichloramine은 처리수에 맛과 냄새에 부정적인 영향을 미치기 때문이다. 이런 비율로 염소주입을 할 경우 소독부산물의 생성이 매우 낮다는 것은 새로운 사실이 아니며 이러한 특성을 이용하여 염소소독부산물을 제어하는 것을 Chloramination Process이라고 한다(윤 등, 1998), (Yoon 과 Jensen, 1993).

4) Cl_2/TOC 비에 따른 TOXs 생성특성

온도가 증가하고 염소주입량이 증가함에 따라 암모니아는 제거되고, 그 후 주입된 염소는 TOC를 제거하게 된다. 이처럼 TOC의 제거된 양이 소독부산물로써 TOXs 생성량에 영향을 미치는데, Fig. 8.은 각각의 염소주입량(0.2~0.8 ppm as Cl_2)에서 TOC 제거량에 대한 TOXs의 생성량을 나타낸 것이다.

Fig. 8.에서 보여지는 바와 같이 초기온도 10°C에서는 TOC 제거량에 따른 TOXs의 생성량이 큰 변화를 보이지는 않으나, 20°C, 30°C로 초기온도의 증가에 따라서 제거되는 TOC의 양은 많아지고, 그에 따라 TOXs의 생성량 또한 많아졌다. 이처럼 TOC 제거량은 TOXs 생성에 아주 중요한 인자라고 판단된다.

하지만, Table 6.에 나타난 바와 같이 S, Y, E, H수원지별로 단순하게 제거된 TOC 농도 인자에 대한 TOXs 생성량의 상관관계(R^2)는 실외에서 평균 0.53, 암실에서 평균 0.60이었고, 원수의 TOC 농도에 대한 염소주입량(Cl_2/TOC)비와 TOXs 생성량의 상관관계(R^2)는 실외에서 평균 0.89, 암실에서 평균 0.93으로 전자에 비해 상관관계가 매우 높게 나타났다. 이것으로 보아 단순하게 제거된 TOC 농도 인자만 가지고는 TOXs 생성 특성을 나타내는 것은 부적합하다고 판단된다.

이에 따라 S, Y, E, H 수원지의 원수농도에 대한 염소의 주입량의 비인 Cl_2/TOC 비에 대한 TOXs 생성량을 Fig. 9.에 나타냈는데, Cl_2/TOC 비가 2.07이하인 영역에서 TOXs의 생성량은 29.345~94.452 $\mu gCl/l$ 정도로 나타났으며, 본 연구에서의 Cl_2/TOC 비와 TOXs 생성량 사이에는 높은 상관성이 있음을 알 수 있었다.

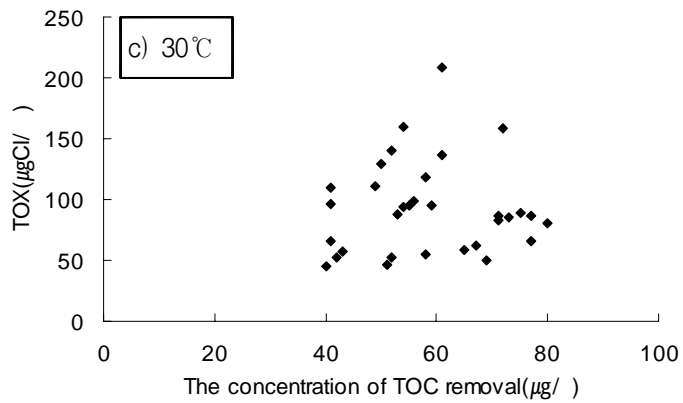
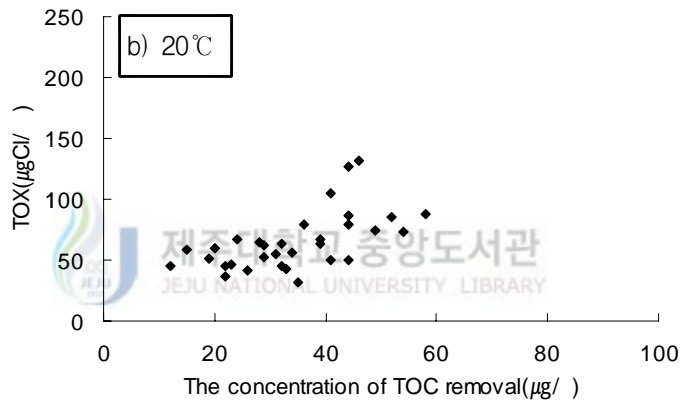
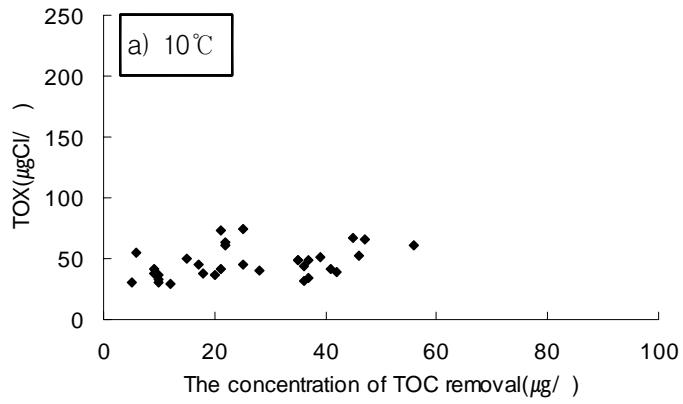


Fig. 8. TOXs formation according to TOC removal.

※ chlorine dose : 0.2~0.8 ppm as Cl₂

Table 6. Correlations(R^2) between TOXs formation and each of Cl_2/TOC ratio and the concentration of TOC removal

Item		TOXs vs. Cl_2/TOC ratio		TOXs vs. TOC removal	
Initial Temp. ($^{\circ}C$)	Situation	Out	Dark	Out	Dark
	Sample				
10	S	0.89	0.96	0.45	0.27
	Y	0.88	0.93	0.73	0.56
	E	0.90	0.99	0.71	0.92
	H	0.97	0.86	0.74	0.48
20	S	0.88	0.99	0.98	0.31
	Y	0.80	0.86	0.37	0.99
	E	0.86	0.99	0.55	0.65
	H	0.97	0.96	0.41	0.97
30	S	0.79	0.77	0.45	0.28
	Y	0.98	0.96	0.67	0.79
	E	0.83	0.95	0.17	0.03
	H	0.93	0.90	0.18	0.94
Average		0.89	0.93	0.53	0.60

※ at different sample sites, initial temperatures, situation condition

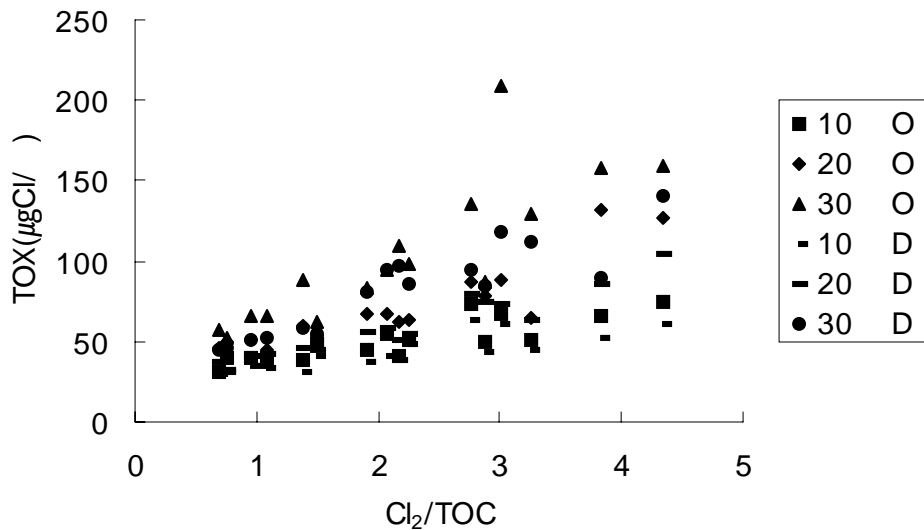


Fig. 9. TOXs formation according to Cl_2/TOC ratio. [O-out, D-dark]

2. 초기온도 변화에 따른 TOXs 생성특성

Fig. 10. ~Fig. 13.은 초기온도 변화에 따른 TOXs의 생성특성을 나타낸 것이다.

본 연구에서의 초기온도의 변화에 따른 수원지별 TOXs의 생성특성을 살펴보면, S(Fig. 10.), Y(Fig. 11.), E(Fig. 12.), H(Fig. 13.) 수원지 모두 초기온도의 증가에 따라 TOXs 생성량이 증가되었다. 특히, TOXs 생성량의 증가폭은 초기온도가 10°C에서 20°C로 변화할 때보다 20°C에서 30°C로 변화할 때 전반적으로 크게 나타났다.

그리고, 각각의 초기온도 조건별로 TOXs의 생성특성을 살펴보면, 10°C에서는 염소주입량과 방치조건에 상관없이 거의 일정하였고, 20°C에서는 방치조건에 상관없이 0.8 ppm(as Cl₂)의 염소가 주입될 때 상승하는 경향이 있었고, 30°C에서는 방치조건에 상관없이 염소주입량이 증가할수록 생성량이 증가되는 것을 볼 수 있었다.

박과 이(1997)의 연구에서 7일 동안 생성되는 TOXs의 약 20%가 처음 30초 동안의 반응에서 생성된다고 하였는데, 이런 연구결과에 비춰 볼 때 염소주입시점에서의 초기 온도도 또한 TOXs 생성량에 아주 중요한 영향을 미친다고 판단된다.

이러한 온도변화에 가장 민감한 인자로 암모니아를 들 수 있다. 암모니아는 단기간 염소요구량에 대하여 지배적인 영향을 미치고(구 등, 1997). 중성의 pH의 수용액상에서 염소와 반응하여 몇 초 이내에 Inorganic Chloramine을 형성하게 된다(White, 1986).

온도의 변화가 암모니아의 생성에 영향을 미치고, 암모니아는 또한 잔류염소량에 크게 영향을 미치기 때문에, 온도변화에 따른 초기 암모니아의 농도 차이가 TOXs 생성량에 큰 영향을 나타낼 것으로 판단된다.

한편, 여름철 수온이 높을 때 암모니아가 검출되지 않는 특성으로 보아, 염소주입량이 많다면 TOXs 생성량이 많을 것으로 예상할 수 있다.

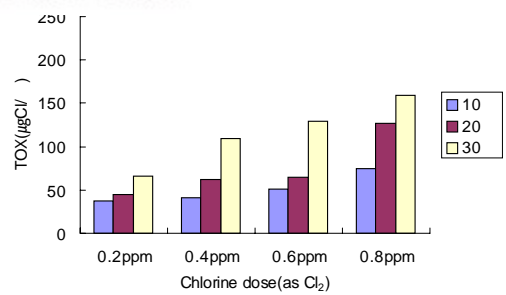
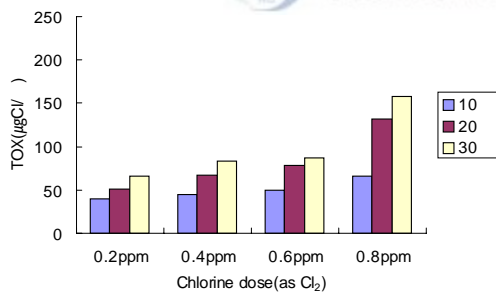
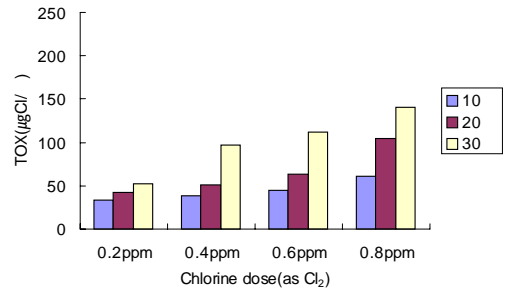
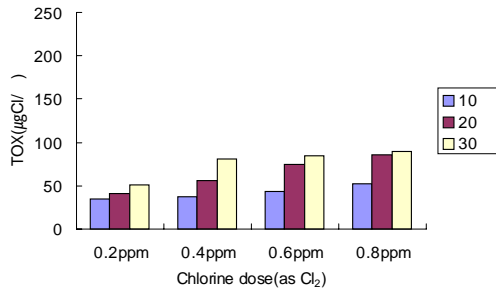


Fig. 10. TOXs formation according to initial temperature in S.

< top-Out, bottom-Dark situation >

Fig. 11. TOXs formation according to initial temperature in Y.

< top-Out, bottom-Dark situation >

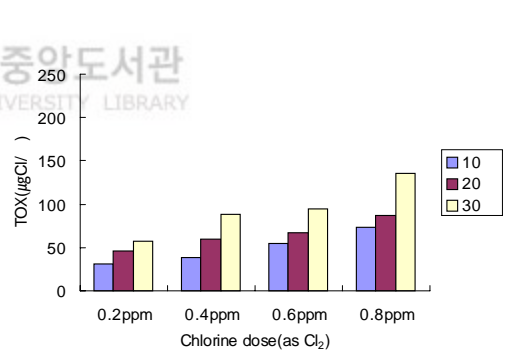
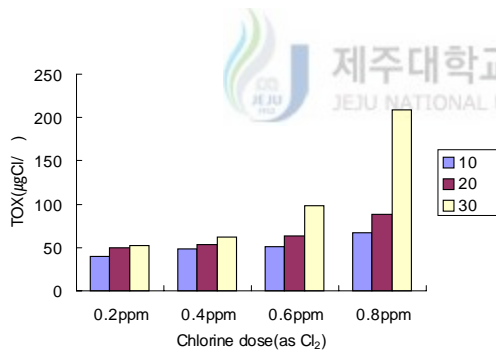
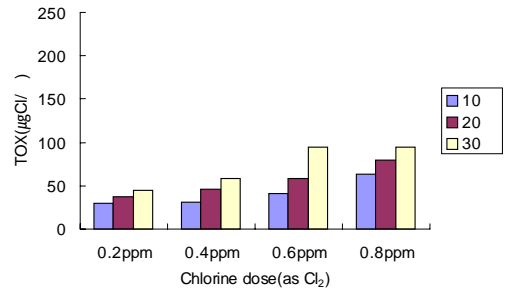
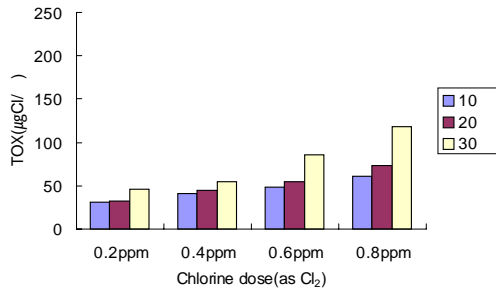


Fig. 12. TOXs formation according to initial temperature in E.
 < top-Out, bottom-Dark situation >

Fig. 13. TOXs formation according to initial temperature in H.
 < top-Out, bottom-Dark situation >

3. 염소주입량에 따른 TOXs 생성특성

Fig. 14. ~Fig. 17.은 염소주입량에 따른 TOXs의 생성특성을 나타낸 것이다.

본 연구에서의 염소주입량에 따른 수원지별 TOXs의 생성특성을 살펴보면, S(Fig. 14.), Y(Fig. 15.), E(Fig. 16.), H(Fig. 17.) 수원지 모두 염소주입량 증가에 따라 TOXs 생성량이 증가되었다.

초기온도가 높은 온도일수록 TOXs 생성량 증가폭이 염소주입량 증가에 따라 커졌으며, 실외 방치조건보다는 암실 방치조건에서 염소주입량의 변화에 민감하게 반응하였다.

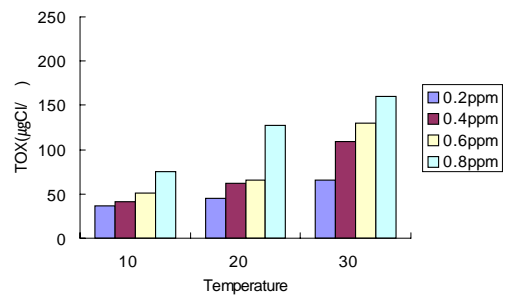
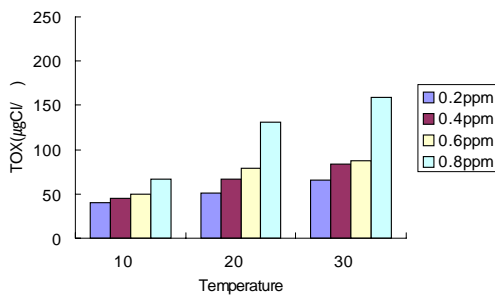
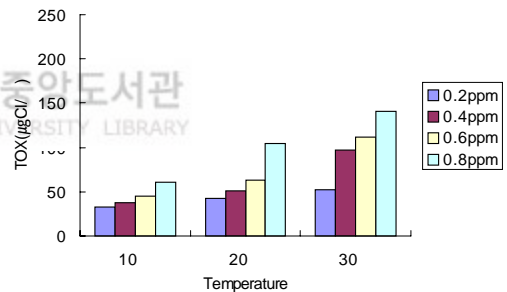
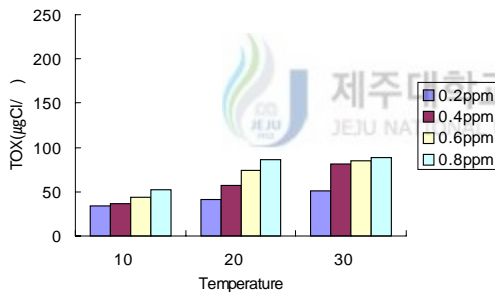


Fig. 14. TOXs formation according to chlorine dose in S.

< top-Out, bottom-Dark situation >

Fig. 15. TOXs formation according to chlorine dose in Y.

< top-Out, bottom-Dark situation >

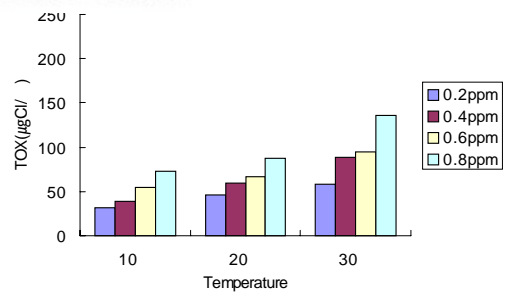
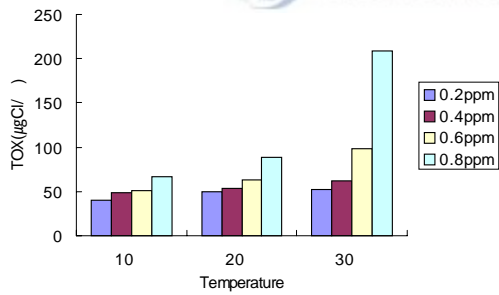
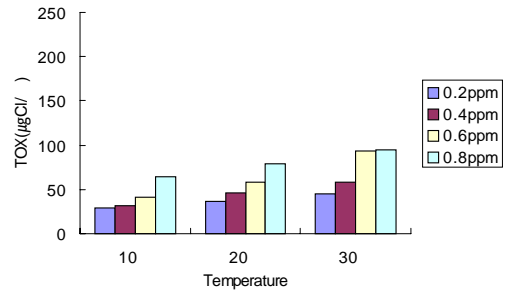
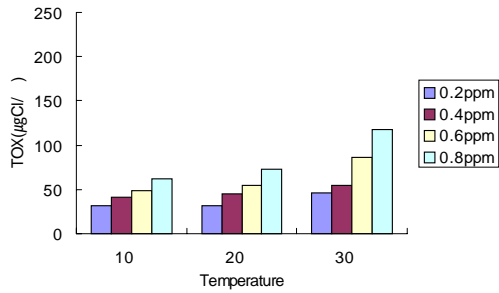


Fig. 16. TOXs formation according to chlorine dose in E.

< top-Out, bottom-Dark situation >

Fig. 17. TOXs formation according to chlorine dose in H.

< top-Out, bottom-Dark situation >

4. 방치조건에 따른 TOXs 생성특성

이와 박(1995)은 염소주입량이 일정하여도 낮과 밤의 잔류염소치는 차이가 많이 난다고 하였으며, 햇빛에 방치한 것이 방치시간에 상관없이 잔류염소가 낮게 나왔고, 방치시간에 따른 변화를 보면 방치한 시간이 길수록 잔류염소 분석치는 낮았으며, 햇빛에서 방치한 것이 암소에 비해 현저하게 차이가 나타난다고 하였다. 그리고 염소소 비율은 햇빛에 방치했을 때가 21.9% 더 소비되는데 햇빛의 영향으로 볼 수 있다고 하였고, 일단 전처리 염소가 주입된 후에는 햇빛에 의해 조류는 크게 활성화되지 않는 것으로 생각된다고 하였다.

Fig. 18. ~Fig. 21.은 방치조건에 따른 TOXs의 생성특성을 나타낸 것이다.

본 연구에서의 방치조건에 따른 수원지별 TOXs의 생성특성을 살펴보면, S(Fig. 18), Y(Fig. 19.), E(Fig. 20.), H(Fig. 21.)수원지 모두 암실이 실외보다 TOXs 생성량이 많음을 알 수 있었다.

특히 초기온도가 증가할수록, 염소주입량이 증가할수록 방치조건에 따른 TOXs의 생성특성은 좀더 명확하게 나타났다. 이는 방치조건에 따라 빛에 의한 염소의 분해, 미생물 활동, 조류발생에 의한 주입염소의 소비로 잔류염소가 감소되어 TOXs 생성량에 영향을 미친 것으로 판단되는데, 이는 이와 박의 연구결과와 같이 잔류염소의 차이가 TOXs 생성에 큰 영향을 미친 것으로 판단된다.

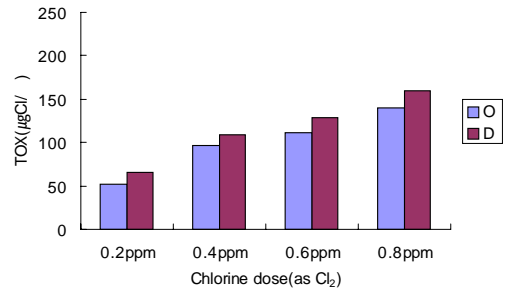
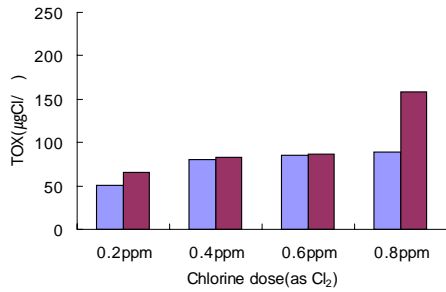
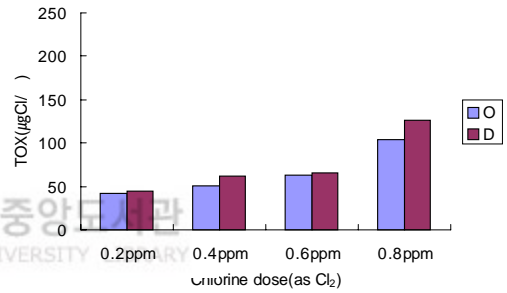
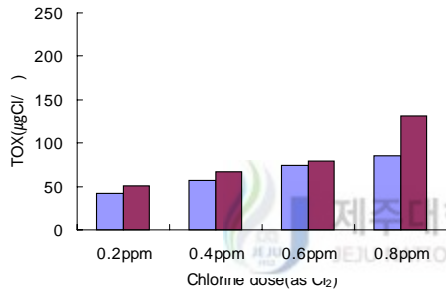
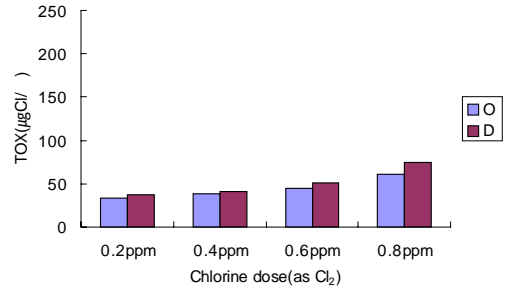
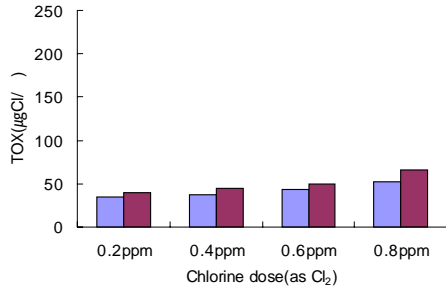


Fig. 18. TOXs formation according to situation condition in S. [O-out, D-dark] < top-10°C, middle-20°C, bottom-30°C >

Fig. 19. TOXs formation according to situation condition in Y. [O-out, D-dark] < top-10°C, middle-20°C, bottom-30°C >

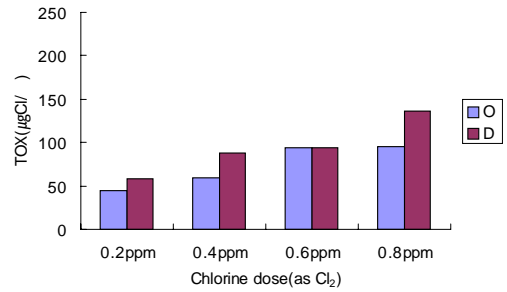
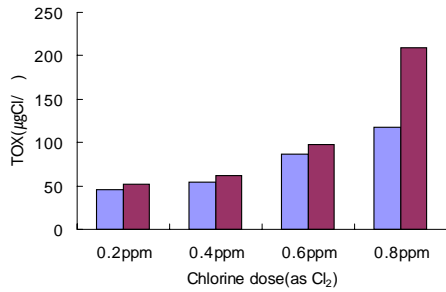
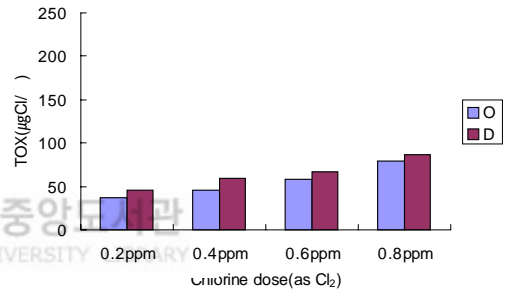
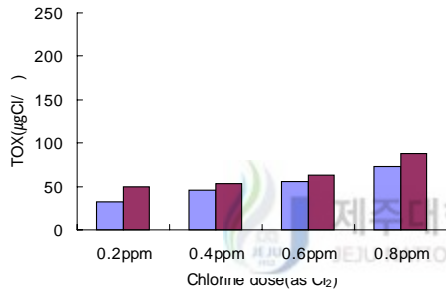
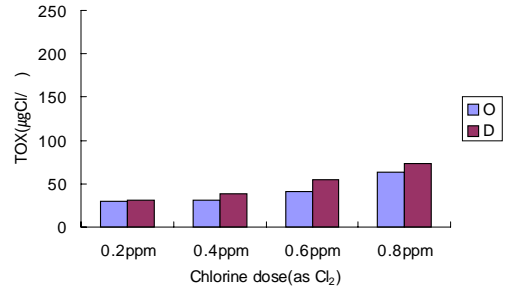
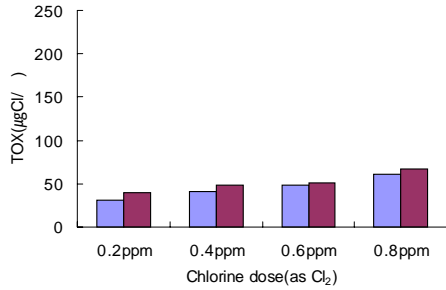


Fig. 20. TOXs formation according to situation condition in E. [O-out, D-dark] < top-10°C, middle-20°C, bottom-30°C >

Fig. 21. TOXs formation according to situation condition in H. [O-out, D-dark] < top-10°C, middle-20°C, bottom-30°C >

V. 결론

본 연구에서는 제주 북부지역의 상수원수로 이용되는 S, Y, E, H 수원지를 대상으로 하여 염소주입시 초기온도, 염소주입량, 방치조건에 따른 TOXs의 생성특성에 대해 알아보았다.

1. 수원지 E, H의 경우 암모니아성질소, TOC, 질산성질소, 염소이온 모두 수원지 S, Y보다 높게 검출되었는데, 이는 수원지 가까운 곳에 농업, 축산업 지역이 인접하였기 때문이라 판단된다.
 - (1) 파괴점 염소주입 후 잔류염소량에 의한 TOXs 생성특성을 살펴보면, S, Y수원지인 경우는 파괴점 염소주입 후 0.6 ppm(as Cl₂)의 염소가 더 첨가되었고, E, H수원지인 경우는 0.2 ppm(as Cl₂)의 염소가 더 첨가되었다. 파괴점 염소주입 후 첨가된 염소량은 잔류염소의 양에 큰 영향을 미치는 것으로 예상되는데, 이 파괴점 이후 잔류염소량이 많을수록 TOXs 생성량이 많다는 것을 알 수 있었다.
 - (2) 모든 수원지에서 Cl₂/NH₃-N비가 10이상에서는 초기온도, 염소주입량, 방치조건에 상관없이 모든 NH₃-N은 제거되리라고 판단되며, Cl₂/NH₃비가 5이하인 영역에서의 TOXs 생성량은 29.345~65.919 µgCl/ℓ 정도이며, 일반적으로 실제 정수장에서 널리 이용되고 있고 이론적인 값인 Cl₂/NH₃비가 7.6에 가장 가까운 실험 값인 7.32인 경우에는 41.516~94.520 µgCl/ℓ 고, 7.6이상인 경우에는 36.902~209.114 µgCl/ℓ 이었다.
 - (3) 단순하게 제거된 TOC 농도 인자에 대한 TOXs 생성량의 상관관계(R²)는 실외에서 평균 0.53, 암실에서 평균 0.60이었고, Cl₂/TOC비와 TOXs 생성량의 상관관계(R²)는 실외에서 평균 0.89, 암실에서 평균 0.93으로 전자에 비해 상관관계가 매우 높게 나타났다. 이것으로 보아 단순하게 제거된 TOC 농도 인자만 가지고는 TOXs 생성특성을 나타내는데는 부적합하다고 판단되는데, Cl₂/TOC비가 2.07이하인 영역에서 TOXs의 생성량은 29.345~94.452 µgCl/ℓ 정도로 나타났으며, 본 연구에서의 Cl₂/TOC비와 TOXs 생성량 사이에는 높은 상관성이 있음을

알 수 있었다.

2. 초기온도의 증가에 따라 TOXs 생성량이 증가되었는데, 특히 TOXs 생성량의 증가폭은 초기온도가 10℃에서 20℃로 변화할 때보다 20℃에서 30℃로 변화할 때 전반적으로 크게 나타났다. 그리고, 각각의 초기온도 조건별로 TOXs의 생성특성을 살펴보면, 10℃에서는 염소주입량과 방치조건에 상관없이 거의 일정하였고, 20℃에서는 방치조건에 상관없이 0.8 ppm(as Cl₂)의 염소가 주입될 때 상승하는 경향이 있었고, 30℃에서는 방치조건에 상관없이 염소주입량이 증가할수록 생성량이 증가되는 것을 볼 수 있었다. 이런 연구결과에 비춰 볼 때 염소주입시점에서의 초기온도도 또한 TOXs 생성량에 아주 중요한 영향을 미친다고 판단된다.
3. 염소주입량 증가에 따라 TOXs 생성량이 증가하였고, 초기온도가 높은 온도일수록 TOXs 생성량 증가폭이 염소주입량 증가에 따라 커졌으며, 실외 방치조건보다는 암실 방치조건에서 염소주입량의 변화에 민감하게 반응하였다.
4. 방치조건에 따른 TOXs의 생성특성을 보면 S, Y, E, H수원지 모두 암실이 실외보다 TOXs 생성량이 많음을 알 수 있었다. 특히, 초기온도가 증가할수록, 염소주입량이 증가할수록 방치조건에 따른 TOXs의 생성특성은 좀더 명확하게 나타났다. 이는 방치조건에 따라 빛에 의한 염소의 분해, 미생물 활동, 조류발생에 의한 주입 염소의 소비로 잔류염소가 감소되어 TOXs 생성량에 영향을 미친 것으로 판단된다.

VI. 참고문헌

- Baker, R. J., R. H. Barg, R. E. Kjellman, L. J. Carroll, H. A. Faber, and E. J. Laubusch, 1973, Water chlorination principles and practices, *J. AWWA*, 20
- Bellar, T. A. and R. C. Kroner, 1974, The Occurrence of Organic Halides in Chlorinated Drinking Water, *J. AWWA*, 703-706
- Black, A. P. and R. F. Christman, 1963, Chemical characteristics of fulvic acids, *J. AWWA* 55(7), 897-912
- Bpyce, S. D. and J. F. Horing, 1983, Reaction pathways of trihalomethane formation from the halogenation of dihydroxyaromatic model compounds for humic acid, *J. Environ. Sci. Technol.* 17, 202
- Brass, H. J., 1977, The National Organic Monitoring Survey : Samplings and analyses for purgeable organic compounds. In Drinking water enhancement through source protection, Pojasek, R. B. ed. Ann Arbor, MI : An Arbor Science Publishers, Inc., pp. 393-416
- Camper, A. K. and G. A. McFeters, 1979, Chlorine injury and the enumeration of waterborne coliform bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 633
- Christan, R. F., D. L. Norwood, and D. S. Millington, 1983, Identification and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination, *J. Environ. Sci. Technol.* 17, 625-628
- Dietrich, A. M., 1992, Tastes and Odors Associated with Chlorine Dioxide, *J. AWWA* 92(6), 82-88
- Environment Committee Water Management Group, 1980, Control of Organochlorided Compounds in Drinking Water, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris 98th
- From Formation Potentials to Finished Water Concentrations, *J. AWWA*, 173-180
- Garland, J. H. N., 1978, Nitrification in the River Trent, Mathematical models

- in water pollution control, John Wiley & Sons, pp. 168~191
- Glaze, W. H., 1993, Determining Health Risk Associated with Disinfectants and Disinfection by-products: Research Needs, *J. AWWA* 85(3), 53-56
- Glaze, W. H. and G. R. Reyton, 1978, Soluble Organic Constituents of Natural Waters and Wastewaters before and after Chlorination, Water chlorination environmental impact and health effects, Vol. 2, pp. 3-14
- Griffin, A. E. and N. S. Chamberlin, 1941, Some chemical aspects of break-point chlorination, *J. New. England Water Works Assoc.*, 55(371), As found in : White, 1986
- Haas, C. N., 1980, A mechanistic model for chlorine disinfection, *J. Environ. Sci. Technol.* 14, 339
- Johnson, J. D. and J. N. Jensen, 1986, THMs and TOXs Formation: Routes, Rates and Precursors, *J. AWWA*, 151-161
- Korshin, G. V., C. W. Li, and M. M. Benjamin, 1997, The Decrease of UV Absorbance as an Indicator of TOXs Formation, *J. Wat. Res.* 31(4), 946-949
- Lee, C. H., 1996, Chlorination by-Products and the Characteristic of NH₃-N in the Nakdong River. *J. Kor. Soc. Envir. Engin.* 18(8), 983
- Lieu, I. L., 1993, Optimizing Chloramine Disinfection for the Control of Nitrification. *J. AWWA* 85(2), 84
- Morris, J. C. and B. Baum, 1978, Precursors and Mechanisms of Halform Formation in the Chlorination of Water Supplies, Chapter in Water Chlorination, Vol.2
- Montgomery Watson, 1993, Disinfection/disinfection by-products Database and Model Project, Montgomery Watson Consulting Engineers, Inc.
- Müller, B. M., 1992, Adsorbable Organic Halogens in Textile Effluents, *Rev. Prog. Coloration* 22, 14-21
- National Academy of Science, 1987, Drinking water and health, Vol. 7 : Disinfectants and disinfection by-products. Washington, DC : National Academy Press
- Page, H. and M. Dutoit, 1930, Studies on the Carbon and Nitrogen Cycles in

- Soil, III. The Formation of Natural Humic Matter. *J. Agr. Sci.* 20, 478
- Prevost, M., 1991, Chlorine Demand Removal by Biological Treatment in *Cold Water*. *J. Environ. Technol.* 12, 569-580
- Puranik, S. D., 1992, Quantification of Inorganic Monochloramine in presence of Organic Chloramines, Master thesis, *State University of New York, Buffalo*
- Rhodes T. R., 1983, The formation of Trihalomethanes, *J. AWWA*, 532-536
- Reckhow, D. A., 1990, Chlorination of Humic Materials: by-products Formation and Chemical Interpretations, *J. Environ. Sci. Technol.* 24(11), 655-1664
- Reckhow, D. A. and P. C. Singer, 1985, Mechanisms of Organic Halide Formation During Fulvic Acid Chlorination and Implications With Respect to Preozonation, *Water Chlorination : Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, Vol. 5, (R. L. Jolley et al, editors), Lewis Publ. Inc., Chelsea, Mich.
- Rook, J. J., 1974, Formation of Haloform During Chlorination of Natural Water, *J. Water Treat. Exam.* 23(2), 234-243
- Rook, J. J., 1976, Haloforms in drinking water, *J. AWWA* 68(3), 168-172
- Shigeru, T and Akira, I, 1999, 生活排水処理施設から排出される塩素消毒処理水中のトリハロメタンおよび全有機ハロゲン - 実態調査および保守管理面からみた影響要因 -, *水環境學會誌* 第22巻 第6号, 472-478
- Shigeru, T., A. Hiroko. and I. Keisuke, 2000, 生活排水の 塩素処理 副生成物の 高度処理による 低減効果, *水環境學會誌* 第23巻 第3号, 155-160
- Singer, P. C., 1994, Control of Disinfection By-Products in Drinking Water, *J. Environmental. Engineering.* 120(25), 727-741
- Singer, P. C. and S. D. Chang, 1989, Correlations Between Trihalomethanes and Total Organic Halides Formed During Water Treatment. *J. AWWA*, 61-65
- Snead, M. C., 1980, The effectiveness of chlorine residuals in inactivation of bacteria and viruses introduced by post-treatment contamination, *Water Res.* 14, 403
- Snoeyink, V. L. and D. Jenkins, 1980, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New

York

- Sontheimer, H. and C. Hubele, 1987, The Use of Ozone and Granular Activated Carbon in Drinking Water Treatment, Proceeding of the Second National Conference on Drinking Water, Edmonton, Alberta, Canada, pp. 45-66
- Steven, A. A., R. C. Dressman, R. K. Sorrell, and H. J. Brass, 1985, Organic Halogen Measurements : Current Uses and Future Prospects, *J. AWWA*, 146-154
- Symons, J. M., 1975, Natural organics reconnaissance survey for halogenated organics, *J. AWWA*, 67(11), 634-647
- Thurman, E. M., 1986, Dissolved organic compounds in natural waters. In organic carcinogens in drinking water, N. M Rametal, ed. New York : John Wiley, pp. 55-92
- Topudurti, K. V. and C. N. Haas, 1991, THM formation by transfer of active chloric from monochloramine to phloroacetophenone. *J. AWWA* 83(5), 62-66
- Trehy, M. L., 1986, Chlorination by-products of amino acids in natural waters, *J. Environ. Sci. Technol.* 20, 1117-1122
- Urano, K. and T. Takemasa, 1986, Formation Equation of Halogenated Organic Compounds when Water is Chlorinated, *Water Research* 20(12), 1555-1560
- White, G. C., 1986, The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, Van Nostrand Reinhold 3rd Ed
- Yoon, J. and N. J. Jensen, 1993, Distribution of Aqueous Chlorine with Nitrogenous Compounds: Chlorine Transfer from Organic Chloramine to Ammonia, *J. Environ. Sci. Technol.* 27(2), 403-409
- Huixian, Z., 1997, Formation of POX and NPOX with Chlorination of Fulvic acid in Water : Empirical Models, *Water Research* 31(6), 1536-1541
- 金子光美編著, 1996, 水質衛生學, 技報堂出版, 東京
- 相澤貴子, 1993, 塩素処理による消毒副生成物の生成特性, 水環境學會誌 16(12), 830-835
- 相澤貴子, 1993, 塩素処理による消毒副生成物の生成特性, 水環境學會誌 16(12), 830-835

- 石川哲也, 1982, 自然界に存在するトリハロメタン生成原因物質, 衛生化學 28, pp. 10-15
- 강원대학교 cyber 강좌, 수돗물의 염소소독
- 강재형, 이철희, 박영규, 이순진, 1996, 낙동강 수계의 NH₃-N 검출특성과 염소처리 부산물, 대한환경공학회지 18(8), 983-990
- 권속표, 1996, 먹는물과 건강, 연세대학교 환경공해연구소
- 권속표, 정용, 신동천, 조희재, 1991, 상수 중 유독 염소계 화합물의 생성과 독성에 관한 연구, 환경공해, 수질편 II, 연세대 환경공해연구소, pp. 53-132
- 권속표, 정용, 조희, 1991, 상수 중 Trihalomethane 생성에 관한 연구, 환경공해연구, 7(3), pp. 133-140
- 구이경, 황덕홍, 이상봉, 김동윤, 1997, 고도정수처리공정별 암모니아와 용존성 유기 물질에 대한 염소요구량의 변화에 관한 연구, 한국수질보전학회지 13(4)
- 김교봉, 박성배, 정용, 권속표, 1987, 상수오염에 따른 Trihalomethane 생성능에 관한 연구-한강수와 도시하천수를 중심으로-, 대한수질보전학회지 3(2), 44-52
- 김영진, 이상원, 송미정, 류병순, 1995, 상수계통의 THM 생성에 관한 연구, 부산광역시상수도연구보, pp. 21-53
- 김준환, 김창수, 김정화, 김현구, 정동환, 최은숙, 임은숙, 김평청, 유재근, 1998, 먹는물 수질관기법개발에 관한 연구(II), 국립환경연구원, NIER, NO. 98. pp. 13-528
- 김태호, 1996, 하수의 염소소독과 THMs 생성에 관한 연구, 건국대학교 산업대원 환경공학과, 석사학위논문
- 박성배, 1987, 상수오염에 따른 Trihalomethane 생성능에 관한 연구-한강수와 도시하천수를 중심으로-, 서울시 보건환경연구소, *J. KSMPRC Sep.*, 44-52
- 박영규, 이진경, 1997, 고도정수처리공정에서 용존 유기물의 분자량분포와 TOX 및 TOXFP의 변화, 영남대학교 석사학위논문
- 송영철, 1997, 제주도 지하수의 염소처리시 Trihalomethane의 생성특성에 관한 연구, 제주대학교 환경공학과, 석사학위논문
- 신동천, 정용, 최윤희, 김준성, 박연신, 금희정, 1997, 우리나라 6대도시 상수의 소독부산물 발생현황에 관한 연구, 한국수질보전학회 추계학술발표회, 259-262

- 신효상, 박치후, 1999, 암모니아가 염소소독력 및 소독부산물 생성에 미치는 영향, 한국물환경학회지 15(4)
- 윤제용, 1995, 수처리공정에서 염소 사용시 암모니아 및 유기계 질소화합물의 중요성, 대한환경공학회지 17(9), 835-844
- 윤제용, 변석중, 이상덕, 1998, 금강 정수장 원수에서 Cl_2/NH_3 에 따른 THMs 및 TOXs 생성특성에 관한 연구, 한국물환경학회지 14(4), 521-528
- 윤제용, 조순행, 김해심, 2000, 국내 정수장 정수 수질자료의 특성분석(1994년-1998년까지 5년간 자료를 중심으로), 한국물환경학회지 16(4), 431-443
- 윤제용, 1998, 최적염소처리 및 소독부산물 제어기법 연구, 환경부 G7 보고서
- 윤제용, 변석중, 1999, 먹는물에서 소독부산물 생성과 제어, 대한화학회, 연중기획/환경(6)
- 이준환, 박민숙, 1995, 하절기 염소주입후 방치조건에 따른 잔류염소에 관한 연구, 수도 22(1), 17-81
- 이준환, 최영선, 이명숙, 1995, 염소가 수처리에 미치는 영향에 관한 연구, 수도 22(1), 44-59
- 이철희, 박영규, 강재형, 이순진, 1996, 낙동강 수계의 NH_3-N 검출특성과 염소처리 부산물, 대한환경공학회지 18(8), 983-990
- 정용, 신동천, 최윤희, 김준성, 박연신, 금희정, 1997, 상수를 염소처리시 생성되는 소독부산물(Disinfection by-products)의 생성능에 관한 연구, 한국수질보전학회 추계학술발표회, 255-258
- 정용, 권숙표, 신동천, 1989, 음용수중 Trihalomethane 오염과 그 위해성에 관한 조사연구-14개 도시를 중심으로(1988.9-1989.2)-, 연세대학교 환경공해연구소, pp. 1-82
- 정팔진, 임봉수, 김영철, 김영규, 1992, 상수원수 중의 THM 전구물질과 상수중의 THM 제거에 관한 연구, 전북대학교 환경공학과, 대전대학교 환경공학과, *J. KSW/PRC Feb.*, 8-14
- 주대성, 1996, 상수관로내 수질인자에 따른 잔류염소농도 변화, 한국과학기술원 석사학위논문
- 주대성, 박노석, 박희경, 오정우, 1998, 상수관망내 잔류염소농도 분포 예측, 대한상

하수도학회지 12(3)

한무영 역, 1999, WHO 음용수 수질 가이드라인

황선진, 박충현, 1990, 수처리시 발생하는 Trihalomethane(THM)의 발생특성 및 저감
방안, 대한상하수도학회지 1, 25-31



감사의 글

본 논문이 완성되기까지 늘 따뜻한 관심과 격려, 지속적인 지도를 해주신 이용두 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고, 미흡한 저의 논문을 세심하게 다듬어 주신 오윤근 교수님과 감상규 교수님께 진심으로 감사드리며, 항상 관심과 조언을 아끼지 않으셨던 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 조은일 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

바쁜 와중에도 저의 논문에 조언을 아끼지 않았던 김창영 교수님과 김현희 선생님께 고마움을 전하며, 석사과정 동안 충고를 아끼지 않았던 박용이 선생님, 강봉래 선생님, 류성필 선생님, 한지용 선생님, 문상희 선생님, 고병철 선생님, 김병현 선생님, 송희경 선생님께도 고마움을 전합니다.

논문 실험기간 동안 손을 다쳤을 때, 같이 실험을 도와주었던 김광진, 홍정연 선생님께 지면을 빌어 깊은 고마움을 전하며, 앞으로 좋은 연구 결과가 있기를 기원합니다.

마지막으로, 사랑과 정성으로 이 자리에 있기까지 이끌어 주신 부모님께 감사드립니다.