

정수장에서 할로초산의 생성특성

민병섭 · 이동석 · 류재근** · 박선구*†

강원대학교 환경공학과, *국립환경연구원 수질검사와, **환경기술진흥원

Formation Characteristics of Haloacetic Acids in Water Treatment Plant

Byoung-Seob Min, Dong-Seok Rhee, Jae-Keun Ryu** and Sun-Ku Park*†

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

*National Institute of Environmental Research, Division of Drinking Water, Incheon 404-170, Korea

**Korea Institute of Environmental Science and Technology, Seoul 122-706, Korea

This study was carried out to investigate formation of HAAs (haloacetic acids) in raw water and finished water of WTP (water treatment plant). To investigate the influence factor on the formation of HAAs, it was dealt with pH, reaction time and bromide. HAAs was found as a high formation at pH 7 and low formation at pH 9. In the case of bromide, trichloroacetic acid and dichloroacetic acid was decreased with the increase of bromide concentration. On the other hand, bromoacetic acid was increased with the increase of bromide concentration. The results of HAAs formation efficiency in raw water were obtained with P-1, S-1, P-2 and A-1 Site. It was found in HAAFP (haloacetic acid formation potential) that S-1 site showed the highest value as 226.6 $\mu\text{g/L}$, while P-1 site showed the lowest value as 204.8 $\mu\text{g/L}$. For HAAFP yield, S-1 site showed the highest value as 80.4 $\mu\text{g/mg}$, while P-1 site showed the lowest value as 60.0 $\mu\text{g/mg}$. It was investigated the relationship between HAAs and organic matters which were described as DOC (dissolved organic compound) and UV₂₅₄. In both DOC and UV₂₅₄ versus HAAFP, S-1 and P-2 site showed the good correlation coefficients (r^2) with -0.43~0.95 and -0.03~0.84, respectively. For three WTP investigated, HAAs was shown the range of 15.1~20.4 $\mu\text{g/L}$. This result might be due to the different characteristic of organic matters in raw water and the difference of chlorine dosage for a water treatment.

Key words: haloacetic acids, haloacetic acid formation potential, dissolved organic compound.

1. 서 론

과학문명의 발달에 따라 생활수준 향상과 함께 편안하고 안락한 생활환경 여건 추구하고 건강에 대한 관심도 크게 높아짐에 따라 먹는 물에 대한 국민들의 관심이 급격히 증대하고 있다. 2001년에는 수도물중에 바이러스 검출과 관련하여 사회적으로 많은 논란의 대상이 되어 환경정책적으로 보다 안전하고 신뢰성 있는 수도물을 국민들에게 제공하기 위하여 우리나라특성에 맞도록 병원성 미생물을 효율적으로 관리하기 위한 미국 EPA를 근거로 여과공정 및 소독공정 등의 정수처리 규정을 마련하였다. 또한 소독공정 처리규정에 따라 부수적으로 발생되는 소독부산물을 효율적으로 관리하기 위

하여 할로초산류를 먹는 물 수질기준에 규정하였다.

USEPA에서는 소독제와 소독부산물에 관한 규정 (Disinfectant/Disinfection By-product(D/DBPs) rule)에 1단계로 1998년 12월 이후 THMs 80 $\mu\text{g/L}$, HAAs 60 $\mu\text{g/L}$ 를 규제하고 있다. 2003년 이후 2단계를 적용하여 THMs 40 $\mu\text{g/L}$, HAAs 30 $\mu\text{g/L}$ 로 강화할 예정이다.¹⁾ 국내의 경우 2000년 7월부터 Dichloroacetic acid (DCAA)와 Trichloroacetic acid(TCAA)를 감시항목²⁾으로 지정하여 모니터링하여 왔으며 소독규정 강화에 따라 정수장에서 병원성 미생물을 효율적으로 관리하기 위한 정수처리 규정이 마련되었으며 정수처리 규정 중 2002년 7월 1일부터 먹는 물 수질기준에 부수적으로 생성될 수 있는 소독부산물중 발암성이 강한 할로초산

†To whom correspondence should be addressed.

류인 DCAA(dichloroacetic acid)와 TCAA(trichloroacetic acid) 두 항목을 100 ppb로 농도를 규정하였다. 실제적으로 시설용량 1일 100,000톤 이상인 정수장은 2003년 1월 1일부터, 1일 100,000톤 미만인 정수장은 2004년 7월 1일 이후 시행할 예정이다.³⁾

지금까지 국내에서는 주로 염소소독시 소독부산물중 THMs에 대한 연구가 중점적으로 이루어져 왔으며 할로초산류에 대한 연구가 미흡하여 정수장에서의 염소소독시 소독부산물의 효율적 관리 뿐만 아니라 안전하고 신뢰성 있는 먹는 물 확보를 위해서 이들에 대한 보다 구체적이고 지속적인 조사연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 할로초산류의 생성특성 및 발생현황을 파악하기 위해서 HAAs(Haloacetic acids) 6 항목을 대상으로 상수원수 네 지점과 K정수장, P정수장, N정수장의 세 정수장에 대한 정수에서 소독부산물과 유기물 비교·분석을 하였다. 이러한 조사연구결과를 토대로 정수장에서 염소 소독공정시 발생하는 할로초산의 생성을 저감시킬 수 있는 기초자료로 활용하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 대상 시료

대상시료는 2002년 7월부터 2002년 11월에 걸쳐 한강의 상류 및 하류지역의 상수원수와 한강을 원수로 하는 인천지역 정수장의 정수에서 4회에 걸쳐 채취하였다. 상수원수의 경우 춘천 S-1 하류 200m 지점, P-1 및 서울지역의 A-1, P-2 지점에서 원수를 채취하였다. 정수장의 정수는 인천지역의 P정수장, N정수장, K정수장의 세 곳을 선택하여 시료를 채취하였다. 시료를 채취한 후 NH_4Cl 을 첨가하여 잔류염소에 의한 추가적인 HAAs 생성을 억제하였다.

2.2. 분석 방법

채취한 시료는 4°C에서 냉장보관하여 실험을 하였으며, 0.45 μm membrane filter(nitro cellulose, Millipore)로 여과 후 Dissolved Organic Compound(DOC)와 254 nm에서의 UV흡광도를 측정하였다. DOC의 경우 TOC-Analyzer(TOC 5000, Shimadzu, Japan) 측정하였고, UV_{254} 는 10 mm 석영 셀을 이용하여 UV-VIS spectrophotometer(UVICON 943, BIO-TEK KONTRON Instruments)로 분석하였다. SUVA(Specific ultraviolet absorbance)는 USEPA의 National primary drinking

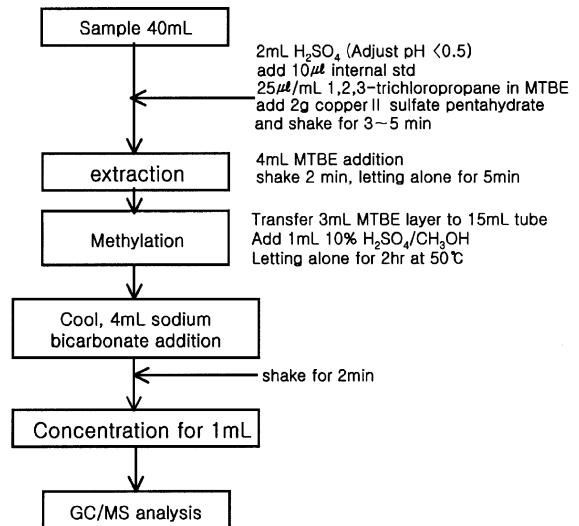


Fig. 1. Schematic diagram of HAAs analytical method.

water regulation에 제시된 방법을 이용하여 SUVA 값을 정하였다. 시료의 흡광도값(파장-254 nm)을 DOC(Dissolved organic carbon)값으로 나눈 후 100을 곱하여 사용하였다.⁴⁾ pH는 이온전극법에 따라 pH meter(Orion 940)을 사용하였고 KMnO_4 소비량과 경도는 먹는 물 공정시험법에 따라 실험하였다.⁵⁾ 잔류염소농도 측정에는 DPD 방법을 사용하여 Colorimeter(HACH 46700)으로 분석하였고 암모니아성 질소는 인도페놀법으로 분석하였다. 또한 탁도는 Turbidimeter(HACH 2100N)을 사용하여 분석하였다.

Haloacetic acids(HAAs)분석은 GC/MSD를 사용하여 액체-액체 추출법으로 산성조건에서 추출한 후 황산/메탄올 용액으로 메틸 유도체화하는 EPA Method 552.2

Table 1. Analytical condition of GC/MS for haloacetic acids

Item	Condition
Injection mode	Splitless, 2 μl
Carrier gas	99.999% He (1.0 mL/min)
Column	Ultra-2 (Cross-linked 5% phenylmethylsilicon, 25m \times 0.2 mm I.D. \times 0.33 μm film thickness)
Gas chromatographic	HP 5890
Injector temperature	200°C
Transferline temp.	250°C
Sim mode solvent delay	3 min
Oven temperature	Init.: 7 min at 40°C 10°C/min to 150°C 15°C/min to 300°C

법⁶⁾에 따라 분석을 하였다. HAAs 분석방법과 분석조건은 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

상수원수에서 할로초산 생성 영향인자인 pH, 반응시간, bromide에 의한 생성특성 실험은 pH는 5, 7, 9의 조건에서 각각 5 mg/L로 염소를 주입하여 6 hr, 12 hr, 24 hr, 48 hr의 시간으로 반응시켰고 bromide 주입량은 0, 0.5, 1.0, 2.0 mg/L로 하였으며 20±2°C의 항온조건에서 실험하였다. 상수원수의 할로초산 생성능(Haloacetic acid Formation Potential) 측정은 25±2°C의 항온조건에서 phosphate buffer를 이용하여 pH 7.0의 조건에서 DOC 농도의 4배에 해당하는 염소를 주입⁷⁾한 후 반응시간을 7일로 하여 실험을 수행하였다.⁸⁾

3. 실험결과 및 토의

3.1. 영향인자에 따른 할로초산의 생성특성

3.1.1. pH에 따른 할로초산의 생성

할로초산의 생성량은 pH 7인 중성조건에서 93.16 µg/L로 높게 생성되었고 알칼리성에서 74.28 µg/L로 낮게 생성되었다(Fig. 2). TCAA(trichloroacetic acid)는 pH 5와 pH 7에서 비슷하게 생성되었으나 pH 9에서는 20.8 µg/L로 상대적으로 적게 생성되었다. DCAA(dichloroacetic acid)는 pH 5일 때 25.17 µg/L, pH 7일 때 31.71 µg/L, pH 9일 때 40.98 µg/L로 pH의 증가에 따라 생성농도가 증가하는 경향을 보였다. BCAA(bromochloroacetic acid)는 pH가 높아짐에 따라서 높게 생성되었으며 DBAA(Dibromoacetic acid)는 pH가 증가함에 따라 1.49 µg/L, 1.32 µg/L, 1.85 µg/L가 생성되었다. MCAA(monochloroacetic acid)는 pH가 증가함에 따라서 생성량이 감소하는 경향을 보였으나 MBAA(monobromoacetic acid)는 pH 7에서만 생성되었다(Fig. 3).

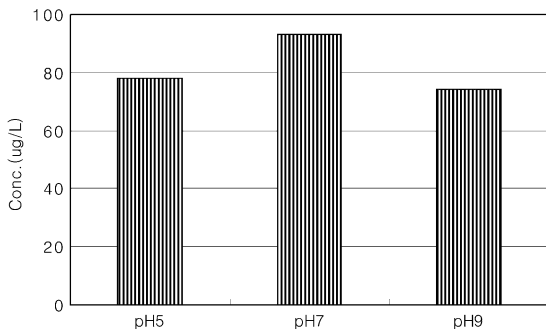


Fig. 2. Formation of HAAs with pH.

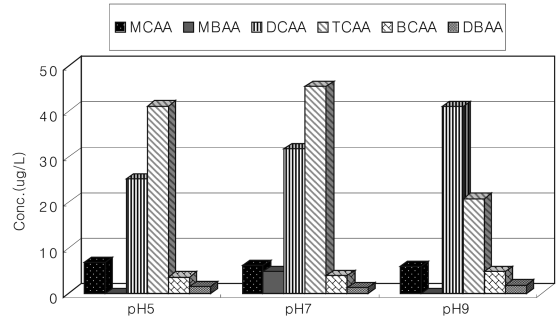


Fig. 3. Variation of HAAs with pH.

3.1.2. 반응시간에 따른 할로초산의 생성

HAAs는 반응시간 24시간 이전에는 빠르게 증가하다가 그 이후 생성량은 서서히 증가되는 경향을 나타내었다 TCAA는 초기 6시간에서 16.87 µg/L로, 반응시간이 증가함에 따라 19.47 µg/L, 28.84 µg/L, 38.13 µg/L로 생성량이 증가하였다. DCAA는 6시간 경과 후 13.09 µg/L, 그 이후 15.43 µg/L, 21.23 µg/L, 22.03 µg/L로 증가하였으며 반응초기 급속히 증가하다가 24시간 이후 생성량이 증가하지 않고 일정하게 나타났다. BCAA와 DBAA는 초기 6시간에서 12시간 사이에 각각 2.88 µg/L, 1.37 µg/L에서 3.01 µg/L, 1.65 µg/L로 증가하였고 24시간 이후에는 감소하는 경향을 보였다. MCAA와 MBAA의 경우 반응시간과 관계없이 생성되지 않았다(Fig. 4, 5).

3.1.3. bromide 주입에 따른 할로초산의 생성

할로초산은 bromide의 주입농도를 증가시키기에 따라 생성농도는 다소 일정하게 감소되는 것으로 나타났다. bromide의 농도가 증가함에 따라 TCAA, DCAA와 같은 염소계 할로초산은 bromide를 주입하지 않았을 때 각각 57.9 µg/L와 30.09 µg/L로 높게 생성되었으나 bromide 0.5 mg/L를 주입하였을 때 7.47 µg/L와 4.97

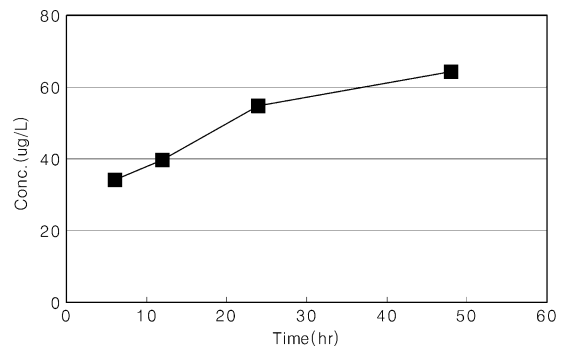


Fig. 4. Formation of HAAs with reaction time.

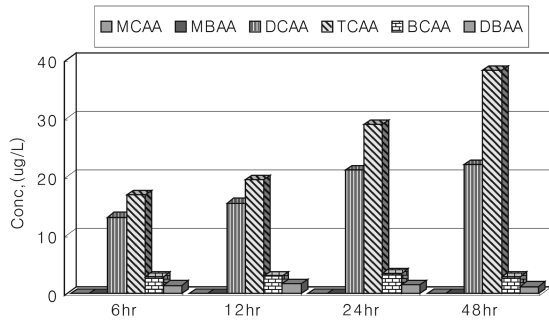


Fig. 5. Variation of HAAs with reaction time.

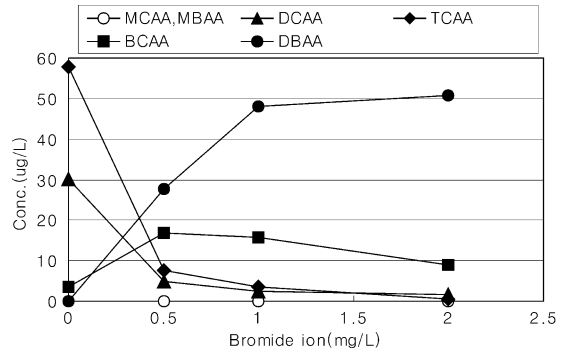


Fig. 7. Variation of HAAs with bromide.

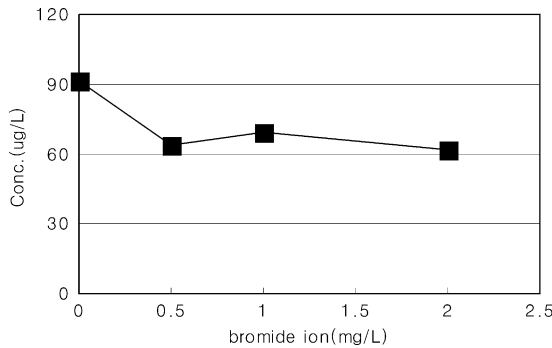


Fig. 6. Formation of HAAs by bromide concentration.

µg/L로 급격히 농도가 감소하였고 그 이상 주입하였을 때는 서서히 감소하는 경향을 보였다. DBAA의 경우 bromide의 주입농도가 증가함에 따라서 생성농도는 급격하게 증가하는 경향을 보였으며 bromide 1 mg/L 이상 주입농도시 생성량이 일정하게 나타났다. BCAA는 bromide 주입농도 0.5 mg/L에서 가장 높은 16.92 µg/L가 생성되었고 그 이상의 주입농도에서는 감소하는 경향을 보였다. MCAA와 MBAA는 bromide 주입농도와는 무관하게 생성되지 않았다(Fig. 6, 7). 이는 HOCl이 bromide와 빠르게 반응하여 HOBr을 형성하는데 소비되어 염소와 유기물과의 반응을 통해 생성을 통해

생성되는 염소계 소독부산물은 생성량이 감소하고 브롬과의 반응을 통해 생성되는 브롬계 소독부산물은 생성량이 증가하는 것으로 사료된다.

3.2. 상수원수의 할로초산 생성능

3.2.1. 상수원수의 수질특성

상수원수별 염소소독 부산물의 전구물질로 알려진 휴믹물질⁹⁻¹¹⁾의 정량을 위한 DOC, UV₂₅₄, SUVA 등과 수질특성에 관한 분석결과는 Table 2과 같다. DOC의 경우 2.77~3.31 mg/L, UV₂₅₄는 0.1022~0.1095 cm⁻¹로 나타났다. SUVA는 S-1지점의 경우 평균 3.73 L/mg·m로 가장 높게 나타났으며 P-1은 3.69 L/mg·m로 나타났다. 한강수계 하류에 위치한 A-1와 P-2지점은 각각 3.21 L/mg·m, 3.32 L/mg·m로서 낮게 나타났다. S-1 지점의 SUVA가 높은 이유는 자연유기물(Natural organic matter; NOM)이 상당 부분 존재하고 있어 UV₂₅₄를 흡수하는 소수성 휴믹물질의 비율이 높기 때문이라고 판단된다. A-1 및 P-1지점의 SUVA가 낮은 이유는 유기물을 구성하는 소수성 휴믹물질의 비율이 높지 않기 때문이라고 판단된다.

3.2.2. 상수원수의 할로초산 생성능

Table 2. Raw water quality parameter

Item	S-1	P-1	A-1	P-2
pH	7.0±0.1	7.3±0.5	7.4±0.7	7.3±0.6
DOC (mg/L)	2.77±0.18	2.87±0.20	3.30±0.11	3.31±0.33
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.1033±0.0094	0.1022±0.0065	0.1058±0.0042	0.1095±0.0061
SUVA (L/mg·m)	3.73±0.18	3.56±0.14	3.21±0.09	3.32±0.16
NH ₃ -N (mg/L)	0.035±0.035	0.104±0.070	0.125±0.086	0.080±0.051
KMnO ₄ (mg/L)	7.7±3.5	6.4±2.5	8.8±4.6	7.6±2.5
Hardness (mg/L)	22±3	58±9	74±8	63±3
Turbidity (mg/L)	15.67±12.40	13.62±14.61	14.11±11.64	11.59±9.67

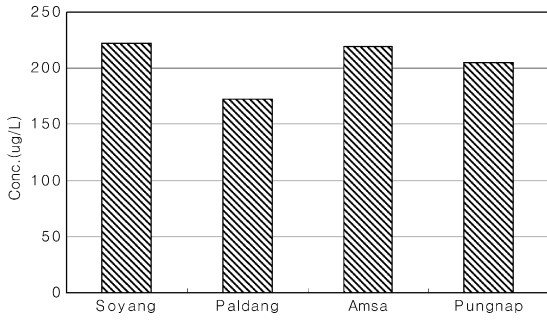


Fig. 8. Haloacetic acid formation potential in raw water.

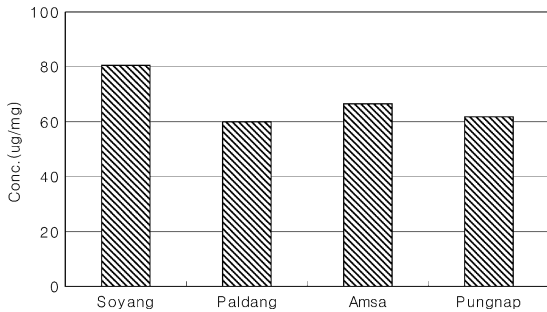


Fig. 9. HAAFP reaction yield in raw water.

원수 별 HAAFP(Haloacetic acid Formation Potential)는 172.4 µg/L에서 226.6 µg/L의 범위로 생성되었으며 평균 생성능은 204.8 µg/L이었다(Fig. 8). 유기탄소에 대한 할로초산 생성량인 reaction yield의 경우 최저 60.02 µg/mg에서 최고 80.38 µg/mg이었고 P-1지점의 원수가 가장 낮고 S-1지점의 원수가 가장 높게 나타났다(Fig. 9). 유기물 농도가 낮은 S-1지점에서 HAAFP와 HAAFP yield가 높은 이유는 자연유기물질에 의한 유기물 유입으로 수중유기물질 중 다른 지역에 비해 높은 비율의 소수성 휴믹물질을 함유하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

할로초산의 생성능 중 TCAA가 가장 많이 생성되었고 할로초산류중 TCAA를 포함한 DCAA가 주로 90% 이상 생성되는 것으로 나타났다. 브롬이온에 의해 생성되는 DBAA와 MBAA는 원수 중 브롬이온의 농도가 낮아 생성되지 않은 것으로 판단된다. 원수 별 할로초산의 생성비를 Fig. 10에 구체적으로 나타내었다.

3.2.3. 유기물과 할로초산 생성과의 상관관계

지점별로 유기물 항목과 할로초산 생성능과의 상관성은 Table 3와 같이 나타났다. DOC와의 상관관계(r^2)

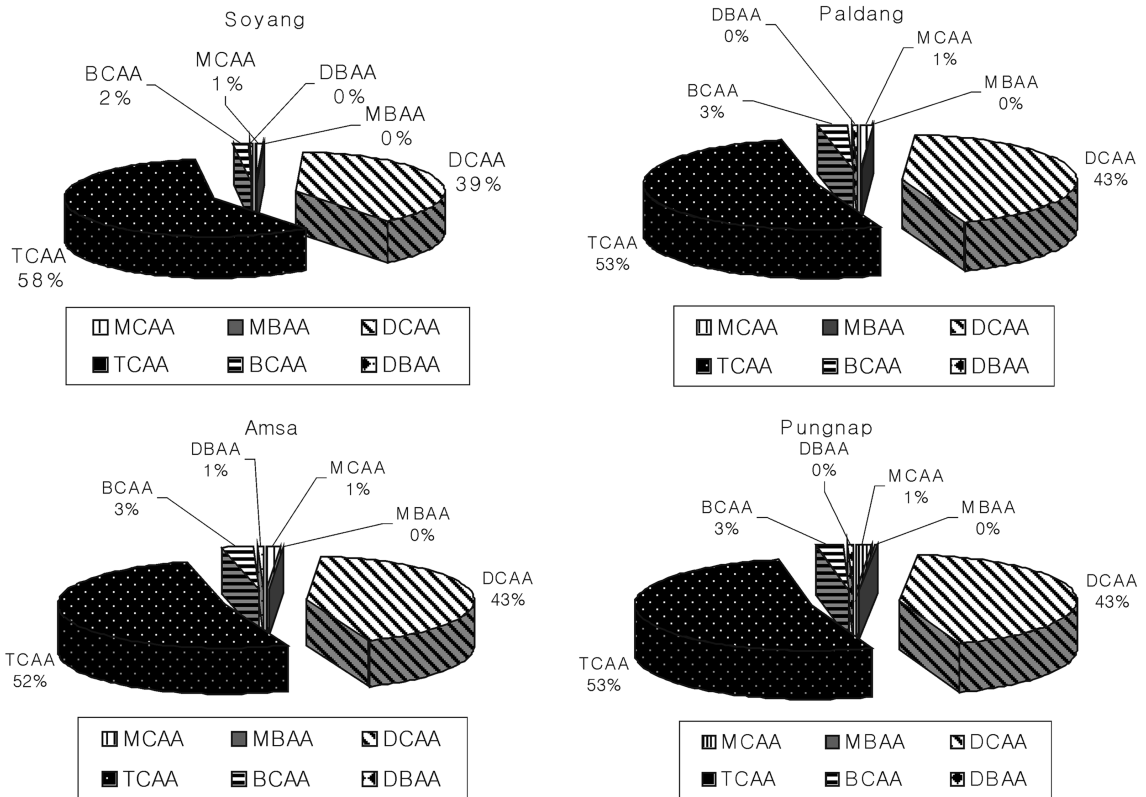


Fig. 10. Composition of Haloacetic acids in raw water.

Table 3. Correlation coefficients DBPFP and parameter in raw water

	HAAFP			
	S-1	P-1	A-1	P-2
DOC	0.83	0.03	-0.43	0.95
UV ₂₅₄	0.81	-0.03	0.06	0.84
KMnO ₄	0.7	-0.5	-0.05	-0.7

는 -0.43~0.95의 상관성을 가지고 있으며 A-1 원수에서 매우 낮은 상관성을 보였고 P-2 원수에서 높은 상관성을 보였다. UV₂₅₄와의 상관성은 -0.03~0.84로 P-1과 A-1 원수에서 매우 낮은 상관성을 보이고 있으며 S-1과 P-2 원수에서 높은 상관성이 있는 것으로 나타났다. KMnO₄ 소비량은 -0.7~0.7의 상관성을 보이고 있다. S-1 원수를 제외한 세 원수에서 매우 낮은 상관관계를 보였다.

3.3. 정수장 별 할로초산 생성특성

3.3.1. 정수장 별 소독 및 수질특성

한강수원을 원수로 사용하고 있는 인천지역 정수장 세 곳을 대상으로 총 4회에 걸쳐 소독현황 및 정수(finished water)의 수질현황을 조사하였다(Table 4). 정수장 별 소독현황을 살펴보면 K정수장과 N정수장에서 평균 2.5 mg/L의 농도를 투입하였고 P정수장에서 3.1 mg/L을 투입하고 있는 것으로 조사되었다. 정수의 수질현황은 K정수장의 경우 DOC 2.4 mg/L, UV₂₅₄ 0.0787 cm⁻¹, KMnO₄ 소비량 1.9 mg/L, 경도 67 mg/L, 탁도 0.09NTU이었고, N정수장의 DOC 2.6 mg/L, UV₂₅₄ 0.0790 cm⁻¹, KMnO₄ 소비량 2.0 mg/L, 경도 59 mg/L, 탁도 0.07NTU로 조사되었다. 또한 P정수장의 경우 DOC 2.6 mg/L, UV₂₅₄ 0.0855 cm⁻¹, KMnO₄

소비량 1.5 mg/L, 경도 53 mg/L, 탁도 0.09 mg/L로 조사되었으며 세 곳의 정수장의 수질이 비슷한 수준을 나타내었다.

3.3.2. 정수장 별 할로초산 생성조사

정수장 별 할로초산의 생성량은 K정수장에서 TCAA 11.11 µg/L, DCAA 6.36 µg/L, BCAA 2.1 µg/L, DBAA 0.82 µg/L이 생성되었으며 할로초산의 총생성량은 20.38 µg/L이었다. N정수장은 TCAA 9.81 µg/L, DCAA 5.05 µg/L, BCAA 1.78 µg/L, DBAA 0.72 µg/L이었으며 할로초산의 총생성량은 17.36 µg/L로 나타났다. P정수장은 생성량은 TCAA 7.67 µg/L, DCAA 4.69 µg/L, BCAA 1.82 µg/L, DBAA 0.90 µg/L의 농도로 조사되었고 할로초산의 총 생성량은 15.08 µg/L이었다. 모든 정수장에서 MCAA, MBAA는 검출되지 않았다(Fig. 11). 정수장 별 생성비의 경우 원수의 생성능 평가 실험에서와 같이 TCAA가 가장 많이 생성되었고 주로 TCAA와 DCAA가 주종을 이루고 있는 것으로 나타났다. BCAA의 생성비가 세 정수장에서 10% 이상으로 원수의 생성비에서 보다 높게 나타났다. 각각의 정수장 별 구체적인 생성비는 Fig. 12에 나타내었다.

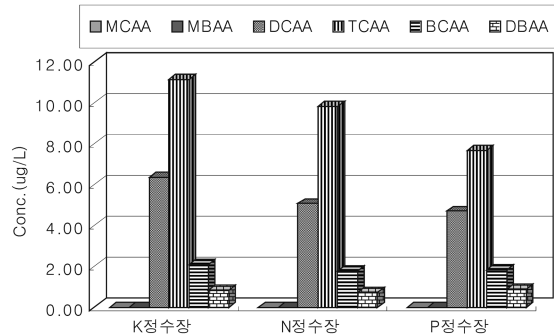


Fig. 11. HAAs Formation of Finished water.

Table 4. Finished water quality parameter

	K WTP	N WTP	P WTP	
pH	7.2 ± 0.04	7.2 ± 0.1	7.2 ± 0.1	
DOC	2.4 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.6 ± 0.1	
UV ₂₅₄	0.0787 ± 0.0039	0.0790 ± 0.0053	0.0855 ± 0.0038	
NH ₃ -N	ND	ND	ND	
KMnO ₄	1.9 ± 0.6	2.0 ± 0.2	1.5 ± 0.8	
hardness	67 ± 4	59 ± 1.3	53 ± 6	
turbidity	0.09 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.09 ± 0.004	
Chlorine	dose	2.5 ± 0.2	2.5 ± 0.04	3.1 ± 0.4
	residual	1.49 ± 0.10	0.97 ± 0.04	0.98 ± 0.04

ND: Non detected

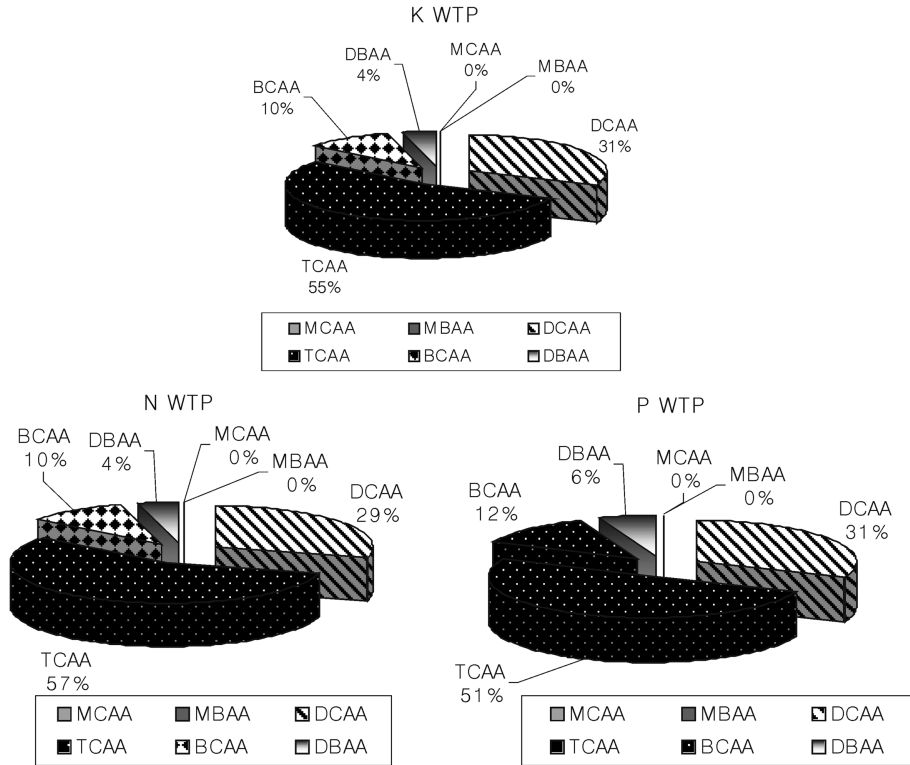


Fig. 12. Composition of HAAs formation in water treatment plant.

4. 결 론

본 연구는 상수원수에서 할로초산 생성 영향인자인 pH, reaction time, bromide에 의한 생성특성과 할로초산 생성능과 유기물과의 상관관계 그리고 정수장 별 할로초산 생성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. pH의 변화에 따라 할로초산의 생성은 중성조건인 pH 7에서 높게 생성되었고 알칼리성 조건인 pH 9에서 낮게 생성되었다.

2. 브롬이온의 농도가 증가함에 따라 TCAA, DCAA는 생성량이 감소하였고 DBAA는 생성량이 증가하였다. 이는 HOCl이 bromide와 빠르게 반응하여 HOBr을 형성하는데 소비되어 염소와 유기물과의 반응을 통해 생성을 통해 생성되는 염소계 소독부산물은 생성량이 감소하고 브롬과의 반응을 통해 생성되는 브롬계 소독부산물은 생성량이 증가하는 것으로 사료된다.

3. 상수원수별 할로초산 생성능 실험결과 할로초산류 중 모든 상수원수에서 TCAA와 DCAA가 90% 이상으로 주로 생성되었고 원수 중 P-1지점에서 최저 생성능

을 S-1지점에서 최대 생성능을 나타냈다.

4. 할로초산과 DOC, UV₂₅₄의 상관관계(r^2)는 소양과 풍납 원수에서 매우 높은 상관성을 보였으며 팔당과 암사 원수에서 낮은 상관성이 있는 것으로 나타났다.

5. 정수장 별 생성 또한 TCAA와 DCAA가 주로 생성되었으며 BCAA의 생성비가 세 정수장에서 10% 이상으로 원수의 생성비에서 보다 높게 나타났다.

참고문헌

- 1) Taha, F. Marhaba, PhD, PE, Doanh Van, PE. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 74, 133-147.
- 2) 환경부, 먹는물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법, 2001.
- 3) 환경부, 먹는물수질기준 관련 규정집, 2002.
- 4) USEPA. *Federal register -Proposed rules-*, 1997, 62(212) 59387-59484.
- 5) 환경부, 먹는물 수질공정시험방법, 1997.
- 6) USEPA, "Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water Supplement III, method 552.2", 1995.

- 7) 염철민, 최유식, 변석중, 조순행, 윤재용, *대한상하수도 학회지*, **2002**, 16, 169-176.
- 8) APHA, AWWA, and WEF, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, **1998**, 20th Edition.
- 9) 이동석, 정영림, *대한환경공학회지*, **2000**, 22, 453-461.
- 10) Braun, G. A., Frimmel, F. H., and Schulten, H. R., *Water Research.*, **1989**, 23, 1579-1591.
- 11) Paciolla, M. D., Davies, G., and Jansen, S. A., *Environ. Sci. & Tech.*, **1999**, 33, 1814-1818.