



정수처리에서 TDS가 THMs 생성에 미치는 영향

Effects of TDS on formation of THMs in drinking water treatment

이슬기·곽연우·홍성호*

Seulki Lee·Yeonwoo Kwak·Seongho Hong*

송실대학교 화학공학과, 서울시 동작구 상도로 369, 06978

Department of Chemical Engineering, Soongsil University, 369, Sangdo-ro, Dongjak-gu, Seoul, Republic of Korea, 06978

pp. 177-190

pp. 191-204

pp. 205-213

pp. 215-224

pp. 225-234

ABSTRACT

This study is focused on effects of factors that affect the formation of THMs during chlorination in drinking water treatment. During the chlorination, chlorine consumption is increased by increasing the initial chlorine dose, the pH and the total dissolved solid (TDS) concentration. Also THMs formation is increased up to 58.82 $\mu\text{g/L}$ and 55.54 $\mu\text{g/L}$ by increasing initial chlorine concentration and increasing pH. However, concentration of chloroform is decreased by increasing TDS concentration. This is caused the cation(Na^+) of the total dissolved solids preferentially reacts with the functional groups of the organic material which influence the trihalomethane formation. But total trihalomethane formation is increased up to 127.46 $\mu\text{g/L}$ by Br^- contained in the total dissolved solids. DOC reduction was not influenced by any of the factors.

Key words: Trihalomethanes, Drinking water, Chlorination, Total Dissolved Solids, Ion material

주제어: 트리할로메탄, 음용수, 염소소독, 총용존고형물, 이온성 물질

1. 서 론

우리나라는 수돗물을 생산하기 위하여 지표수의 의존도가 매우 높다. 하지만 최근에 가뭄 등으로 인한 수량 부족 및 수질 악화가 사회적 관심을 끌고 있으며, 이에 따라 수량 및 수질 확보를 위하여 지하수, 해수를 활용하는 기술에 대한 관심도가 높아지고 있다 (Hwang and Kim, 2016; Park et al., 2016).

지하수 또는 해수를 이용하여 안정적인 수량과 수질 확보를 위해서는 원수에 존재하는 불순물 제거를 위한 전·후처리 공정은 반드시 필요하다. 또한, 전·후처리 공정 후 존재하는 미량의 유기물질이 급수배관망에서 미생물 재성장을 유발하여 관내 부식 등 수질 오염을 일으킬 뿐 아니라, 수인성 질병의 원인이 되기 때문에 추가적으로 염소를 이용하여 소독공정을 시행

한다 (Kim et al., 2010).

염소는 소량으로도 매우 높은 병원균 제거 효율을 보인다. 잔류성이 뛰어나며, 취급이 용이하기 때문에 공정 최종단계에서 잠재적인 오염과 미생물 증식 방지를 위하여 이용되고 있다 (Boccelli et al., 2003). 하지만, 염소는 소독 과정 중 수중에 존재하는 자연유기물질(Natural Organic Matter; NOM)과의 반응으로 트리할로메탄(Trihalomethane; THMs)과 같은 소독부산물(Disinfection By-Products; DBPs)을 생성한다 (Simpson and Hayes, 1998; Kim et al., 2002^a). THMs은 전체 염소소독부산물(TOX) 중 약 40~50%를 차지하며(Park, 2009), 클로로포름(Trichloromethane; TCM), 브로모디클로로메탄(Bromodichloromethane; BDCM), 디브로모클로로메탄(Dibromochloromethane; DBCM) 그리고 브로모포름(Tribromomethane; TBM)의 총량으로 정의된다 (Richardson et al., 2007). 미국에서는 안전한 먹는 물 확보를 위하여 총트리할로메탄(Total Trihalomethane;

Received 11 April 2019, revised 18 June 2018, accepted 19 June 2019.

*Corresponding author: Seongho Hong (E-mail: shong@ssu.ac.kr)

TTHMs) 기준을 0.08 mg/L로 유지하고 있으며(United States Environmental Protection Agency, 2012), World Health Organization(WHO)에서는 TCM, BDCM, DBCM 그리고 TBM 각각에 대하여 0.2 mg/L, 0.06 mg/L, 0.1 mg/L, 0.1 mg/L 이하로 규정하고 있다. 또한, 우리나라도 식수용 수돗물 기준 0.1 mg/L 이하로 규정하여 관리하고 있다 (Ministry of Environment, 2015).

최근 연구 동향에 따르면 지하수 및 해수에 존재하는 총고형용존물질(TDS; Total Dissolved Solids)의 양이온성 물질이 소독부산물 생성의 또 다른 영향인자라 보고되고 있다. Ged and Boyer (2014)는 TDS 증가 시 소독부산물 생성량이 증가한다고 보고하였으며, Sergio et al. (2009)은 이에 대하여 양이온성 물질을 원인으로 두고 실험 결과 TTHMs 생성량이 증가한다고 보고하였다. 지하수 및 해수에는 TDS이 높게 존재하며(Li et al., 2018; El-Shrakawy et al., 2013), 국내의 경우 낙동강은 해안 퇴적층의 영향으로 TDS 농도가 높게 나타난다고 보고되었다 (Ham et al., 2006).

따라서 본 연구에서는 THMs 생성에 미치는 영향인자인 체류시간, 염소주입량 그리고 pH에 대한 고찰과 더불어 양이온성 물질로써 Na^+ 이 포함된 TDS을 주입 후 염소 소독 시 주입량 및 반응시간에 따른 THMs 생성량에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 실험재료

산화제는 sodium hypochlorite(Alfa Aesar, England)를 초순수(AquaMAX™-Ultra350, Younglin, Korea)에 희석시켜 4,000 mg/L stock solution을 준비했다. pH buffer solution은 sodium phosphate monobasic(Sigma Aldrich, USA)과 sodium phosphate dibasic(Sigma Aldrich, USA)을 사용하였다. 양이온성 물질은 sodium chloride(Sigma Aldrich, USA)를 용매에 주입하여 사용하였다. 반응을 중단하기 위한 시약으로는 sodium thiosulfate(Sigma Aldrich, USA)를 초순수에 용해시켜 0.1 M로 제조 후 사

용하였다.

실험에 사용된 원수는 H 강에서 채수하여 부유물질 제거를 위해 1.2 μm filter로 여과한 후 사용하였다. 원수의 일반적인 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

모든 실험은 회분식 반응으로 진행하였으며, 분석에 필요한 부피에 따라 반응기의 크기를 달리하여 실험을 진행하였다.

양이온성 물질의 영향 및 염소 주입에 따른 THMs 생성 실험은 sodium chloride(0, 500, 1000, 2000, 4000 mg/L)가 용해된 지표수를 이용하여 실험하였으며, buffer solution을 사용하여 pH를 각각 6, 7, 8로 고정시키고 염소 2, 4, 6, 8, 10 mg/L로 주입 후 반응시간을 1, 2, 4, 8, 24시간으로 하여 실험을 진행하였으며, 염소소모량, 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon; DOC), THMs를 분석하였다.

염소 소모량은 standard method에서 제시한 DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) colorimetric method를 이용하였으며, 분석은 분광광도계(DR 6000, Hach, USA)를 사용하여 DPD amine 주입할 경우 나타나는 색도를 530 nm에서 측정하였다.

DOC는 총탄소분석기(Multi NC 3100, Analytik jena, Germany)를 이용하여 분석하였다. DOC는 시료를 채취 후 0.45 μm 여과지(Millipore, Germany)로 여과하여 분석하였고 검정곡선과의 상관계수는 $R^2 = 0.9999$ 였다.

THMs 분석은 시료 50 mL 당 0.1 M Sodium thiosulfate를 0.2 mL 주입하여 반응을 중단시킨 후 5 mL를 채취하여 purge and trap(Lumin, USA), GC(Agilent 6890N) MS(Agilent 5975B)를 이용하여 분석하였다. 분석한 시료의 검량은 THMs Calibration Mix $\mu\text{g}/\text{mL}$ in methanol (Supelco, USA)을 사용하여 standard solution(10, 20, 40, 100, 200 $\mu\text{g}/\text{L}$)를 제조하여 사용하였고 검정곡선과의 상관계수는 $R^2 = 0.9998$ 이었다. 가스크로마토그래피의 분석조건은 Table 2에 정리하였다.

Table 1. General characteristics of a water from H river

	pH	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Total coliform (CFU/100 mL)
H river ^a	7.52~7.63	0.25~0.43	2.37~2.72	0.01~0.17	0.009~0.0011	340~380

a: sampling at June~December. 2018



Table 2. PT-GC-MS analysis condition

Purge & Trap Concentrator		GC-MS	
Purge Volume	5 mL	Injection	Split ratio 10:1
Purge	N ₂ 40 mL/min for 11 min at 20°C	Column	HP-5 (30.0 m × 250 μm × 0.25 μm)
Dry Purge Time	4 min	Flow	1.0 mL/min
Desorb	4 min at 225°C	Oven	40°C (8 min) 12°C/min ⁻¹ 300°C (2 min)
Transfer line	150°C	Quadruple scan range	30–350 amu
Valve oven	150°C	MS Source	230°C
		MS Quad	150°C
		Solvent delay	2 min
		Ionization energy	70 eV

3. 결과 및 고찰

3.1 염소 주입량 및 pH에 따른 염소 소모 및 THMs 생성 평가

염소의 소모량은 수중에 존재하는 자연유기물질과 같은 유기물과 암모니아성 질소 등 무기물의 종류 및 농도에 따라 영향을 받으며(Kim and Han, 2014), 소모 반응은 1차 반응(first-order decay)로 다음 반응식 (1)과 같이 표현할 수 있다(Vasconcelos and Boulos, 1996).

$$C_t = C_0 e^{-Kt} \quad (1)$$

K : 잔류염소 감소 계수(T⁻¹)

C : 시간 t에서의 잔류염소 농도(mg/L)

C₀ : 초기 잔류염소 농도(mg/L)

t : 반응 시간

본 실험은 H강 원수를 buffer solution을 이용하여 pH를 7로 조절한 후, 시간에 따른 염소 소모량 및 DOC 제거, THMs 생성량에 대한 결과 고찰을 진행하였으며, 염소 소모량 및 DOC 제거 결과를 Fig. 1로 나타냈다.

모든 염소 주입량에서 염소 소모는 반응 한 시간 내에 급격히 감소하였으며, 이후 비교적 완만하게 소모되는 것으로 보아 1차 반응함수로 감소하는 것으로 나타났다. 하지만 염소 주입량에 따른 염소 소모량은 차이를 보였다. 염소 2.0 mg/L 주입한 경우 반응 시간 한 시간 후 염소 소모량은 1.03 mg/L로 나타났으며, 염소 4.0 mg/L 주입한 경우 염소 소모량은 1.3 mg/L로

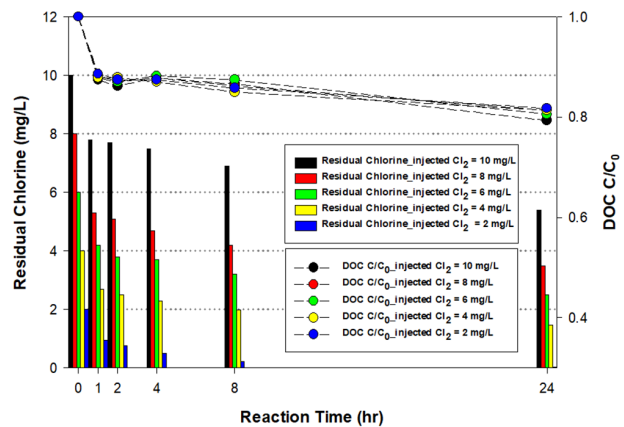


Fig. 1. Residual chlorine and DOC removal according to chlorine concentration.

나타났다. 또한, 염소 6.0 mg/L 주입한 경우는 반응 시간 한 시간 후 1.7 mg/L 감소하였으며, 염소 8.0 mg/L 주입한 경우는 1.8 mg/L 감소, 염소 10.0 mg/L 주입한 경우는 2.2 mg/L 감소하여 반응 시간 한 시간 내에 염소 소모량은 최대 51.5% 발생하였으며, 염소 주입량이 증가할수록 20.32 ± 2.71%만큼 감소량이 증가하는 것으로 확인되었다. 이후 모든 염소 주입량에서 염소 소모 속도는 감소하였으나, 마찬가지로 염소 주입량이 높을수록 염소 소모량은 증가하는 것으로 확인되었다. 그리고 DOC는 염소 주입량에 상관없이 반응 1시간 후 약 10% 정도 낮아지는 것으로 나타났으며, 24시간 후 약 20%까지 제거되었다. 염소가 한 시간 내에 급격히 감소하며 DOC 10% 제거된 이유는 염소가 수중에 존재하는 유기물질 산화에 관여하기 때문이라 사료된다. Fisher et al., (2011)에 따르면 염소가 소

Table 3. THMs formation at chlorine injection concentration

	Concentration(mg/L) Time(hr)	Chlorine injection concentration				
		2	4	6	8	10
TCM ($\mu\text{g/L}$)	1	6.93	8.57	8.88	10.49	12.54
	2	7.96	10.52	11.36	14.67	17.11
	4	9.69	11.91	17.49	20.08	23.56
	8	14.91	18.06	24.68	33.52	36.94
	24	19.27	25.97	31.62	39.36	45.02
BDCM ($\mu\text{g/L}$)	1	1.76	2.63	2.72	2.88	3.06
	2	2.42	2.84	2.91	3.24	3.77
	4	2.98	3.06	3.96	4.08	4.61
	8	3.87	4.68	4.91	6.32	7.00
	24	5.01	5.72	7.82	9.66	12.04
DBCM ($\mu\text{g/L}$)	1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07
	2	0.06	0.08	0.01	0.24	0.26
	4	0.17	0.19	0.21	0.45	0.59
	8	0.24	0.32	0.64	0.83	0.91
	24	0.42	0.55	0.82	1.22	1.55
TBM ($\mu\text{g/L}$)	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	2	0.01	0.02	0.02	0.03	0.01
	4	0.01	0.02	0.03	0.03	0.06
	8	0.03	0.03	0.05	0.05	0.09
	24	0.05	0.07	0.05	0.13	0.21
TTHMs ($\mu\text{g/L}$)	1	8.73	11.24	11.64	13.41	15.68
	2	10.45	13.46	14.40	18.18	21.15
	4	12.85	15.18	21.69	24.64	28.82
	8	19.05	23.09	30.28	40.72	44.94
	24	24.75	32.31	40.31	50.37	58.82

모되는 주요 원인은 용존유기물질(Dissolved Organic Matter; DOM)과의 반응에 의한 것으로 설명하고 있다. DOM은 카르복실기, 케톤 등 여러 작용기들을 가지는데 이 작용기 내에 O가 금속결합력, 용해도, 표면 흡착 특성 등을 가지며 염소 감소 및 소독부산물 생성의 원인으로 작용하기 때문이다 (Kim, 2014). 따라서 염소는 고분자 유기물질과의 산화 또는 결합에 의하여 초기 반응 시간에 급격하게 감소 후, 이후 천천히 반응하며 잔류 유기물과 나머지 반응을 일으키는 것으로 사료된다. 또한, 염소 주입량이 증가할수록 소모량도 증가하는 것은 염소 주입량이 증가할수록 염소가 무기물, 유기물과의 반응을 일으킬 수 있는 양이 더 많다는 이유 뿐만 아니라, 염소끼리 자가 분해

등 복잡한 반응으로 인한 것으로 사료된다 (Fisher et al., 2011).

염소 소독 시 염소는 NOM 또는 DOM과 반응하여 THMs을 생성한다. 염소 주입량 및 접촉시간에 따른 THMs 생성량에 대한 결과를 Table 3에 나타내었다.

THMs 4개의 화합물 모두 염소 주입량이 증가하고, 접촉시간이 길어질수록 생성량이 증가하였으며, TCM, BDCM, DBCM, TBM 순으로 생성량이 많은 것을 확인하였다. 또한, 모든 염소 주입량에서의 반응 0-4시간, 4-24시간 TTHMs 생성량을 비교하면 염소 2 mg/L를 주입한 경우 반응 4시간까지 12.85 $\mu\text{g/L}$ 생성, 4시간 이후 24시간까지 24.75 $\mu\text{g/L}$ 생성되어, 반응 4시간까지 전체 생성량의 약 51.9%가 생성되었으며,



염소 4 mg/L 주입의 경우 반응 4시간까지 15.18 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs이 생성되어 전체 생성량의 약 47.0%가 생성되었다. 그리고 염소 6 mg/L 주입의 경우 반응 4시간까지 21.69 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs이 생성되어 전체 생성량의 약 53.8%가 생성되었고, 염소 8 mg/L 주입의 경우 반응 4시간까지 24.64 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs이 생성되어 전체 생성량의 약 48.9%가 생성되었으며, 염소 10 mg/L 주입의 경우는 반응 4시간까지 28.82 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs이 생성되어 전체 생성량의 약 49.0%의 생성량이 생성된 것으로 보아 모든 염소 주입량에서 약간의 차이는 보이나 반응 4시간까지의 TTHMs 생성량이 24시간까지의 TTHMs 생성량의 약 $50 \pm 3.8\%$ 를 차지하는 것으로 나타났다. 이는 TTHMs 생성은 반응 초기 humic acid 등 고분자 물질의 reaction site와 반응하여 급격히 생성되는 instant formation phase(IF phase)와 이후 다른 유기 물질과의 반응 시간에 따라 서서히 생성되는 long-term formation phase(LF phase)로 구분되기 때문이며(Oh et al., 2004; Westerhoff et al., 2004), 본 실험에서도 반응 1시간 내에 TTHMs이 급격히 생성 후, 반응 4시간이 지나게 되면 시간 대비 생성량이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

TTHMs의 생성에 미치는 주요 인자 중에 하나는 pH이다. Reckhow and Hua (2007^a)는 pH에 따른 TTHMs 생성량에 대하여 고찰하였으며 pH가 증가할수록 TTHMs 생성이 증가한다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 pH를 6, 7, 8로 조절하여 접촉시간에 따른 염소 소모량 및 DOC 제거 그리고 TTHMs 생성량에 대하여 고찰하였으며, 염소 소모량 및 DOC 제거 결과를 pH별로 분류하여 Fig.2(a), Fig.2(b), Fig.2(c)에 나타냈다.

DOC는 pH에 상관없이 반응 한 시간 후 약 10% 제거되었으며, 24시간 후 약 20% 제거된 것으로 보아 pH에 따른 DOC 제거는 크게 상관관계가 없는 것으로 사료된다. 또한, 모든 염소 주입량에서 염소 소모는 1차 반응으로 감소하였다. 하지만 염소 8 mg/L 주입의 경우를 기준으로 판단할 경우에는 pH 6일 때 반응 한 시간 후 염소 소모량은 2.5 mg/L이며, pH 7일 때 반응 한 시간 후 염소 소모량은 2.7 mg/L, pH 8일 때 반응 한 시간 후 염소 소모량은 2.8 mg/L로 pH가 높아질수록 염소 소모량은 더 증가하였다. 이는 염소 4 mg/L 주입 시와 염소 2 mg/L 주입의 경우도 동일하였다. pH가 높을수록 염소 소모량이 증가하는 이유는 차아염소산나트륨 가수분해 때문이다. pH가 낮을수록

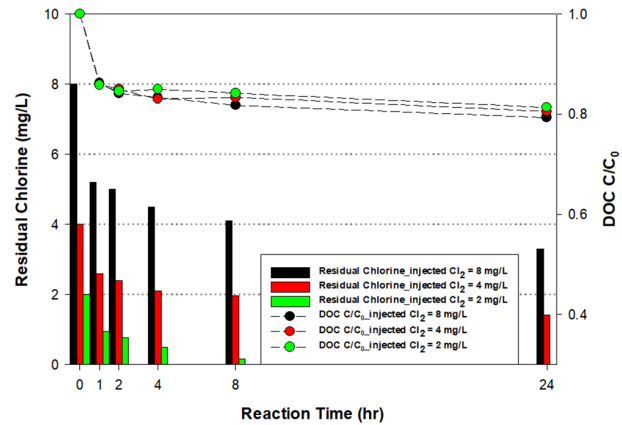


Fig. 2(a). Residual chlorine and DOC removal at pH 6.

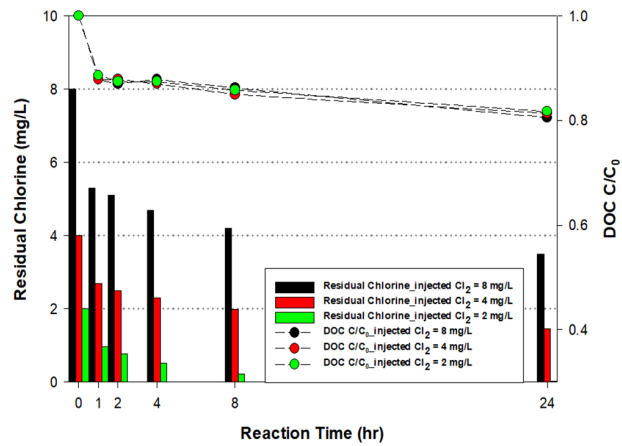


Fig. 2(b). Residual chlorine and DOC removal at pH 7.

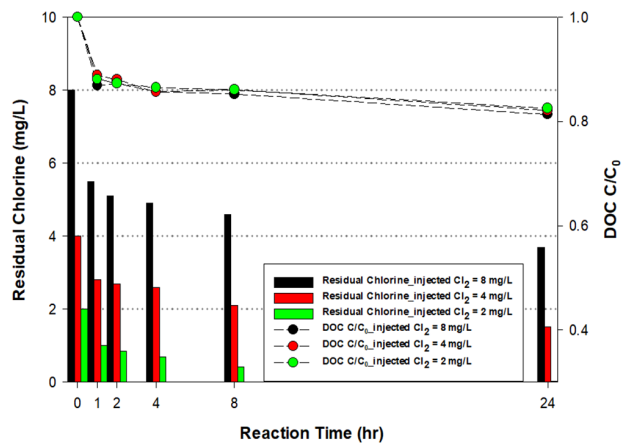


Fig. 2(c). Residual chlorine and DOC removal at pH 8.

유리잔류염소로 가수분해가 유리한 환경으로 조성되기 때문에 염소 소모량이 감소하는 것으로 사료된다 (Reckhow and Hua, 2007^b; Lee and Lee, 2015).

Table 4. THMs formation at chlorine injection concentration

	Concentration(mg/L)	Chlorine injection concentration								
		2			4			8		
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8	pH 6	pH 7	pH 8
TCM ($\mu\text{g/L}$)	1	5.36	6.93	7.87	7.11	8.57	9.68	8.37	10.49	13.49
	2	6.27	7.96	9.68	8.78	10.52	12.45	11.45	14.67	16.26
	4	7.48	9.69	12.34	9.99	11.91	15.22	16.71	20.08	22.38
	8	10.52	14.91	17.87	17.86	18.06	20.47	25.68	33.52	34.12
	24	15.11	19.27	22.39	21.48	25.97	28.16	31.44	39.36	42.53
BDCM ($\mu\text{g/L}$)	1	1.12	1.76	1.99	1.67	2.63	2.72	2.03	2.88	3.67
	2	1.67	2.42	2.72	2.15	2.84	2.91	2.79	3.24	4.21
	4	1.99	2.98	3.28	2.71	3.06	3.75	3.65	4.08	5.00
	8	2.45	3.87	3.97	3.76	4.68	5.02	5.13	6.32	8.59
	24	3.38	5.01	6.23	4.82	5.72	8.48	7.21	9.66	11.36
DBCМ ($\mu\text{g/L}$)	1	0.01	0.03	0.03	0.01	0.03	0.06	0.04	0.03	0.05
	2	0.03	0.06	0.08	0.04	0.08	0.13	0.17	0.24	0.28
	4	0.05	0.17	0.20	0.11	0.19	0.26	0.31	0.45	0.52
	8	0.09	0.24	0.31	0.17	0.32	0.41	0.56	0.83	0.97
	24	0.19	0.42	0.45	0.33	0.55	0.72	0.83	1.22	1.46
TBM ($\mu\text{g/L}$)	1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
	2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.05
	4	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.11
	8	0.01	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.05	0.05	0.13
	24	0.02	0.05	0.07	0.05	0.07	0.11	0.07	0.13	0.19
TTHMs ($\mu\text{g/L}$)	1	6.50	8.73	9.90	8.80	11.24	12.47	10.46	13.41	17.23
	2	7.98	10.45	12.49	10.98	13.46	15.52	14.43	18.18	20.80
	4	9.53	12.85	15.85	12.83	15.18	19.28	20.70	24.64	28.01
	8	13.07	19.05	22.19	21.83	23.11	25.96	31.42	40.72	43.81
	24	18.70	24.75	29.14	26.68	32.31	37.47	39.55	50.37	55.54

pH와 접촉시간에 따른 THMs 생성량에 대한 결과를 Table 4에 나타냈다.

염소 2 mg/L 주입의 경우 반응 24시간 후 TTHMs 생성량은 pH 6일 때 18.70 $\mu\text{g/L}$, pH 7일 때 24.75 $\mu\text{g/L}$, pH 8일 때는 29.14 $\mu\text{g/L}$ 로 pH가 1 증가할 때 반응 24시간 후 5.22 \pm 0.83 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs이 증가하였다. 또한, 염소 4 mg/L 주입의 경우 반응 24시간 후 TTHMs 생성량은 pH 6일 때 26.68 $\mu\text{g/L}$, pH 7일 때 32.31 $\mu\text{g/L}$, pH 8일 때는 37.47 $\mu\text{g/L}$ 로 pH 1이 증가할 때 반응 24시간 후 5.40 \pm 0.24 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs 생성량이 증가하였으며, 염소 8 mg/L 주입 시 반응 24시간 후 TTHMs 생성량은 pH 6일 때 39.55 $\mu\text{g/L}$, pH 7일 때 50.37 $\mu\text{g/L}$, pH 8일 때는 55.54 $\mu\text{g/L}$ 로 pH 1이 증가할 때 반

응 24시간 후 8.00 \pm 2.83 $\mu\text{g/L}$ 의 TTHMs 생성량이 증가하여 pH 및 염소 주입량이라는 TTHMs 생성에 영향을 미치는 인자가 공존하는 경우에 생성량은 더욱 급격히 증가한다는 것을 확인할 수 있다. pH가 증가할수록 THMs 생성량이 증가하는 이유는 THMs의 생성 메커니즘에 의한 결과이다. THMs 생성 메커니즘은 haloform reaction과 유사하며, 이 때 haloform reaction이란 메틸알데하이드나 메틸케톤 등이 과량으로 유입된 할로겐 원소와 결합하여 haloform을 형성하는 반응으로 염기성 촉매 반응을 일으킨다고 알려져 있다 (March et al., 2007). 따라서 본 메커니즘과 유사한 반응으로 생성되는 THMs은 pH가 높아지면 생성량이 증가하게 된다. Kim et al., (2002^b)는 이를 두고



pH가 증가할 때 humic acid 등 고분자물질의 용해도가 증가하고, 분자 표면적이 넓어지기 때문에 THMs을 형성하는 반응 속도가 증가하는 것이라 보고하였다.

3.2 TDS 주입에 따른 염소 소모 및 THMs 생성 평가

TDS로 나타나는 양이온성 물질의 농도에 따른 영향을 평가하기 위하여 NaCl을 주입한 후 접촉시간에 따른 염소 소모량과 DOC 제거 그리고 THMs 생성량을 측정하였다. 이 때, pH는 7로 고정하였으며, NaCl 주입량은 0, 1000, 2000, 4000 mg/L이었다. 염소 소모량 및 DOC 제거를 양이온성 물질의 농도별로 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다.

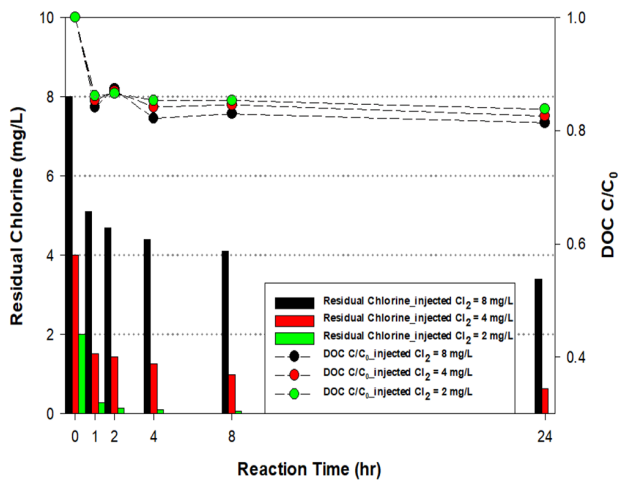


Fig. 3. Residual chlorine and DOC removal with 0 mg/L of TDS.

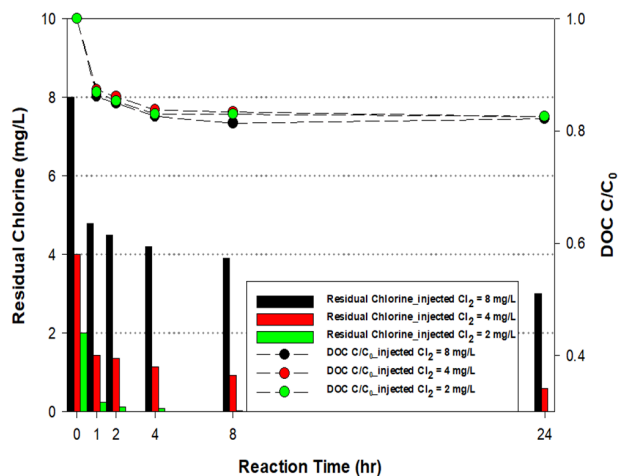


Fig. 4. Residual chlorine and DOC removal with 1,000 mg/L of TDS.

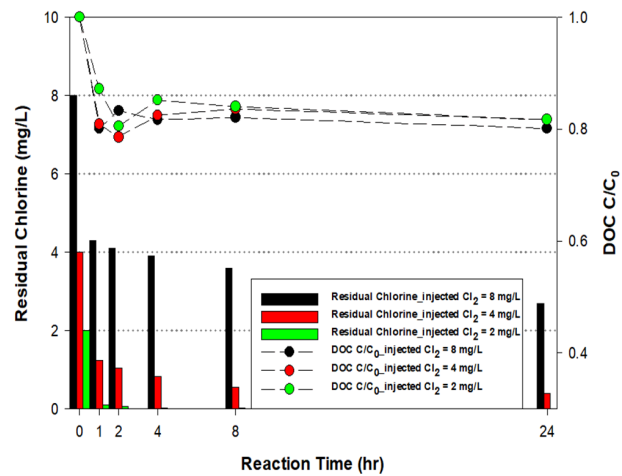


Fig. 5. Residual chlorine and DOC removal with 2,000 mg/L of TDS.

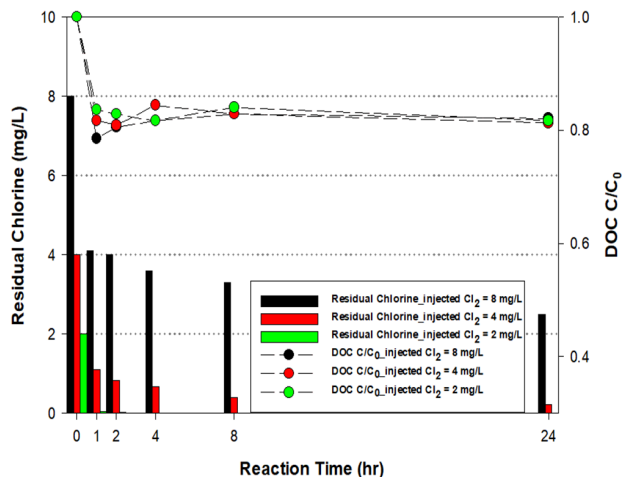


Fig. 6. Residual chlorine and DOC removal with 4,000 mg/L of TDS.

앞선 결과들과 마찬가지로 DOC는 TDS 주입량에 상관없이 모든 실험에서 반응 24시간 후 20% 제거된 것으로 보아 TDS 주입에 따른 DOC 제거는 크게 상관관계가 없는 것으로 사료된다. 또한, 모든 염소 주입량에서 염소 소모는 1차 반응으로 감소가 발생하였다. 하지만 염소 8 mg/L 주입의 경우를 기준으로 보자면 TDS를 주입하지 않았을 경우 반응 한 시간 후 염소 소모량은 2.9 mg/L이며, TDS 1,000 mg/L 주입 시 반응 한 시간 후 염소 소모량은 3.2 mg/L이다. 그리고 TDS 2,000 mg/L 주입 시 반응 한 시간 후 염소 소모량은 3.7 mg/L이며, TDS 4,000 mg/L 주입 시 반응 한 시간 후 염소 소모량은 3.9 mg/L로 TDS 주입량이 증가할수록 염소 소모량도 더 증가하는 것으로 확인되

pp. 177-190

pp. 191-204

pp. 205-213

pp. 215-224

pp. 225-234

Table 5. THMs formation at TDS concentration

Concentration (mg/L)		Chlorine injection concentration											
		2				4				8			
		0	1,000	2,000	4,000	0	1,000	2,000	4,000	0	1,000	2,000	4,000
TCM (µg/L)	1	7.25	4.91	2.79	2.13	8.78	6.72	5.36	4.36	11.21	8.13	6.36	5.13
	2	8.22	6.14	3.18	2.79	10.89	7.57	6.07	5.82	15.26	9.47	7.18	6.27
	4	10.29	8.30	5.79	3.18	11.99	12.77	7.09	6.64	21.27	17.09	12.12	10.32
	8	13.81	10.76	8.49	4.01	15.38	13.24	10.62	10.32	34.88	25.71	16.38	14.18
	24	25.93	18.77	15.01	6.12	32.52	25.09	18.67	16.53	55.16	34.17	22.57	19.69
BDCM (µg/L)	1	1.59	3.89	7.71	12.69	2.51	5.49	18.16	23.21	2.72	7.38	27.58	31.27
	2	2.39	5.09	10.64	16.32	2.79	8.36	22.12	28.85	3.58	9.13	29.74	32.47
	4	2.89	7.12	17.70	22.13	3.01	10.34	28.01	37.97	4.42	15.36	36.36	48.31
	8	4.01	8.62	20.52	28.45	4.51	13.07	34.77	45.48	8.31	21.62	48.07	63.36
	24	5.07	13.07	28.66	36.12	5.68	25.07	41.09	63.84	10.18	29.66	58.01	81.62
DBCM (µg/L)	1	0.02	1.00	2.46	3.96	0.02	1.46	4.52	5.91	0.02	2.12	4.66	6.16
	2	0.08	1.32	2.88	4.66	0.11	1.89	5.91	7.47	0.36	2.46	5.01	6.57
	4	0.16	1.98	3.22	5.01	0.20	2.63	6.08	7.60	0.54	3.15	5.09	8.30
	8	0.23	2.91	3.97	6.46	0.32	3.92	8.11	9.12	1.12	4.01	6.21	12.21
	24	0.44	3.84	5.99	10.30	0.58	5.16	8.96	13.15	1.72	5.18	7.18	16.11
TBM (µg/L)	1	0.01	0.00	2.48	3.81	0.01	0.03	1.26	2.49	0.01	0.81	2.13	4.66
	2	0.01	0.01	3.35	4.23	0.01	0.05	2.49	4.19	0.01	1.02	2.76	5.10
	4	0.01	0.01	3.68	4.96	0.01	0.10	3.01	5.11	0.01	1.68	3.48	5.99
	8	0.01	0.09	4.02	5.67	0.02	0.26	3.49	5.88	0.05	2.11	4.52	7.23
	24	0.04	0.35	5.02	6.13	0.06	1.08	4.12	8.12	0.12	3.01	6.13	10.04
TTHMs (µg/L)	1	8.87	9.80	15.44	22.59	11.32	13.70	29.30	35.97	13.96	18.44	40.73	47.22
	2	10.71	12.56	20.05	28.00	13.80	17.87	36.59	46.33	19.21	22.08	44.69	50.41
	4	13.35	17.41	30.39	35.28	15.21	25.84	44.19	57.32	26.24	37.28	57.05	72.92
	8	18.06	22.38	37.00	44.59	20.23	30.49	56.99	70.80	44.36	53.45	75.18	96.98
	24	31.48	36.03	54.68	58.67	38.84	56.40	72.84	101.64	67.18	72.02	93.89	127.46

었다. 이러한 결과가 나온 이유는 염소 소독 시 염소는 유기물과의 반응이 주반응으로 작용하기에 TDS가 주입되었음에도 불구하고 DOC 제거에는 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 사료된다. 하지만 염소 소모가 증가하는 원인으로는 유기물질의 존재 뿐만 아니라 무기물의 존재도 있기 때문에 TDS를 주입 시 초기 염소 소모량이 증가하는 것으로 사료된다 (Hua et al, 2015).

TDS 주입량과 접촉시간에 따른 THMs 생성량을 Table 5에 나타내었다.

TDS 주입량이 증가함에 따라 TCM 생성량은 감소하였다. 반면, BDCM, DBCM, TBM은 TDS 주입량이 증가함에 따라 증가하여 TTHMs 생성량은 증가하였

다. THMs의 생성량이 감소하는 이유는 착화물 형성 반응 때문이다. THMs은 NOM과의 반응, 특히 휴믹 또는 펄빅산 등 hydrophilic한 유기물과의 반응이 주원인이다 (Thurman, 1985; Kim, 2012). 원수에 TDS 주입으로 인하여 양이온성 물질의 농도가 증가할 경우 hydrophilic한 유기물질의 카르복실기, 페놀기 등의 작용기가 양이온과의 정전기적 상호작용으로 우선 반응하여 착화물을 형성하게 되기 때문에 TCM을 형성할 수 있는 reaction site가 줄어들게 되어 생성량이 감소한다 (Zhang et al., 2019; Liu et al., 2018). TTHMs이 증가한 이유에는 주입된 NaCl에 일부 Br가 포함되어 있기에 TCM을 제외한 3개의 화합물이 증가함으로써



생긴 결과로 사료된다. 따라서 담수화 공정 설계 시 후처리 공정에서 THMs 생성을 최소화하기 위해서는 pH, 잔류염소 농도 등의 제어 뿐만 아니라 NaCl 농도 제어 및 모니터링이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 염소 주입량, pH 그리고 접촉시간에 따른 THMs 생성량에 대하여 고찰하였으며, TDS의 존재에 따른 THMs 생성량의 변화에 대하여 확인하였다.

1) 염소 소모는 반응 한 시간에 최대 51.5%까지 소모가 발생하고 이후 완만하게 감소하는 1차 반응으로 감소를 보였으며, 염소 주입량이 증가하고 pH가 높을수록 그리고 TDS 주입량이 증가할수록 염소 소모량은 증가하였다.

2) TTHMs 생성량은 염소 주입량이 증가하고 pH가 높으며, 접촉시간이 길어질수록 증가하였으며 1차 반응식으로 증가를 보였다.

3) 염소 8 mg/L 주입 시 TDS 미주입의 경우 TCM 생성량은 55.16 µg/L, TDS 4,000 mg/L 주입의 경우 19.69 µg/L로 최대 65% 감소한 반면 TTHMs 생성량은 67.18 µg/L에서 127.46 µg/L로 최대 190% 증가하였다.

4) 염소 주입량, pH, TDS 주입량은 DOC 제거에 큰 영향을 주지 않고 약 20% 제거되는 것으로 확인되었다.

References

Boccelli, D.L., Tryby, M.E., Uber, J.G. and Summers, S.R. (2003). A reactive species model for chlorine decay and THM formation under rechlorination conditions, *Water Res.*, 37, 2654-2666.

Du, Y., Lu, X.T., Wu, Q.Y., Zhang, D.Y., Zhou, Y.T., Peng, L. and Hu, H.Y. (2017). Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: A review, *J. Env. Sci.*, 58, 51-63.

El-Shrakawy, A., Ebaid, Y.Y., Burnett, W.C. and Soaad K.A. (2013). A rapid and inexpensive method for ^{226}Ra and ^{228}Ra measurements of high TDS groundwater, *Appl. Radiat. Isot.*, 77, 89-93.

Fisher, I., Kastl, G. and Sathasiva, A. (2011). Evaluation of suitable chlorine bulk-decay model for water distribution systems, *Water Res.*, 45, 4896-4908.

Ged, E.C. and Boyer, H.T. (2014). Effect of seawater intrusion

on formation of bromine-containing trihalomethanes and haloacetic acids during chlorination, *Desalination*, 345, 85-93.

Ham, S.Y., Kim, K.S., Lee, J.H., Cheong, J.Y., Sung, L.H. and Jang, S. (2006). Characteristics of groundwater quality in Sasang Industrial Area, Busan Metropolitan City, *J. Korean Econ. Environ. Geol.*, 39(6), 753-770.

Han, Q., Yan, H., Zhang, F., Xue, N., Wang, Y., Chu, Y. and Gao, B. (2015). Trihalomethanes (THMs) precursor fractions removal by coagulation and adsorption for bio-treated municipal wastewater: Molecular weight, hydrophobicity/hydrophilicity and fluorescence, *J. Hazard. Mater.*, 297, 119-126.

Hua, P., Vasyukova, E. and Wolfgang, U. (2015). A variable reaction rate model for chlorine decay in drinking water due to the reaction with dissolved organic matter, *Water Res.*, 75, 109-122.

Hwang, M.H. and Kim, I.S. (2016). Comparative analysis of seawater desalination technology in Korea and Overseas, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 35(5), 255-268.

Hwang, S.H. (2010). Monitoring and risk assessment of disinfection by-products found in chlorinated drinking water in Korea, *J Korean Soc. Environ. Anal.*, 13(1), 11-20.

Kim, D.H., Lee, D.J., Kim, K.P., Bae, C.H. and Joo, H.E. (2010). Computing the dosage and analysing the effect of optimal rechlorination for adequate residual chlorine in water distribution system, *K-water Research Institute*, 916-927.

Kim, J.K. and Han, J.A. (2014). Rechlorination for residual chlorine concentration equalization in distribution system, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 28(1), 91-101.

Kim, J.S., Chung, Y., Shin, D.C., Kim, M.S., Lee, Y.H., Lim, Y.W. and Lee, D.H. (2002). Chlorination by-products in surface water treatment process, *Desalination*, 151, 1-9.

Kim, S.Y. (2012). Characterization of refractory dissolved organic matters from various source in Han River basin and study on their potential of disinfection by-products(DBPs) formation, *Master's Thesis*, Seoul National University of Science and Technology, 1-3.

Kim, Y.H. (2014). Cause analysis and prediction of chlorine decay water distribution systems, 54.

Lee, K.C. and Lee, W.T. (2015). Effects of pH, Water temperature and chlorine dosage on the formation of disinfection byproducts at water treatment plant, *J. Korean Soc. Env. Eng.*, 37(9), 505-510.

Lee, S.Y., Kim, S.U., Hur, J. and Shin, H.S. (2012). A study of characterization of humic acids and THMs formations, *J. Korean Soc. Water Environ.*, 514-515.

pp. 177-190

pp. 191-204

pp. 205-213

pp. 215-224

pp. 225-234

- Li, Z., Wang, G., Wang, X., Wan, L., Shi, Z., Wanke, H., Uugulu, S. and Uahenge, G.I. (2018). Groundwater quality and associated hydrogeochemical processes in Northwest Namibia, *J. Geochem. Explor.*, 186, 202-214.
- Liu, D., Liang, X., Zhang, W., Wang, Z., Ma, T., Li, F. and Chen, X. (2018). Formation and transformation of chloroform during managed aquifer recharge(MAR), *J. Environ. Manage.*, 219, 304-315.
- March, Jerry Smith and Michael B. (2007). Knipe, A.C., ed. *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*(6th ed.). Hoboken: John Wiley & Sons, 484.
- Ministry of Environment(MOE). (2015). Drinking water quality standards, 621.
- Oh, B.S., Kim, K.S. and Kang, J.W. (2004). Formation of HAAs and application of HAAs formation model using chlorine demand, *J. Korean Soc. Env. Eng.*, 24(11), 1272-1277.
- Park, J.S. (2009). Statistical analysis on chlorine residual and disinfection by-products(THMs and HAAs) in Korea water treatment effluents, 6-8.
- Park, N.S., Jung, E.T. and Nam B.H. (2016). Aquifer storage and water quality enhancement of surface water, *J. Korean Soc. Civ. Eng.*, 64(3), 25-31.
- Reckhow, D.A. and Hua, G. (2007). Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size, *Environ. Sci.*, 41, 3309-3315.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R. and Demarini, D.M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mut. Res.*, 636, 178-242.
- Sergio, N., Mercedes A. and Hermenegildo, G. (2009). Ca^{2+} and Mg^{2+} present in hard waters enhance trihalomethane formation, *J. Hazard. Mater.*, 169, 901-906.
- Simpson, L.K., and Hayes, K.P. (1998). Drinking water disinfection by-products: an Australian perspective, *Water Res.*, 32, 1522-1528.
- Thurman, E.M. (1985). *Organic geochemistry of natural water*, Dordrecht, Netherland.
- USEAP. (2012). Guidelines for Water Reuse, 92.
- Vasconcelos, J.J. and Boulos, P.F. (1996). Characterization and modeling of chlorine decay in distribution system, AWWA.
- Westerhoff, P., Chao, P. and Mash, H. (2004). Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine, *Water Res.*, 38, 1502-1513.
- Zainudin, F.M., Hasan, H.A., and Abdullah, S.R.S. (2018). An overview of the technology used to remove trihalomethane (THM), trihalomethane precursors, and trihalomethane formation potential (THMFP) from water and wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.*, 57, 1-14.
- Zhang, M., Ma, H., Wang, H., Du, T., Liu, M., Wang, Y., Zhang, T. and Li, Yao. (2019). Effectes of ion species on the disinfection byproduct formation in artificial and real water, *Chemosphere*, 217, 706-714.