

서울시 수돗물 배급수 계통에서  
소독부산물 분포특성

장 현 성, 이 도 원\*, 김 창 모, 이 인 숙, 이 수 원, 박 현  
서울특별시 상수도연구소, 서울시립대학교 화학공학과\*

**Characteristics of Disinfection Byproducts  
in Tap Water of Seoul**

**Hyun Seong Chang, Do Weon Lee\*, Chang Mo Kim, In Suk Lee, Su Won Lee  
Hyeon Park**

*Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government, Seoul 143-820 Korea*

*\*Department of Chemical Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea*

## 요 약

클로로포름 (chloroform), 디클로로아세트에시드 (dichloroacetic acid; DCAA), 트리클로로아세트에시드 (trichloroacetic acid; TCAA) 등은 먹는 물의 염소소독 시 발생하는 주요한 소독부산물이다. 이 중 클로로포름과 DCAA는 발암물질로 분류되어 있어 이에 대한 분포특성연구는 서울시의 먹는 물의 안전성을 판단하기 위해 중요하다. 2002 ~ 2004년의 3년 동안 배급수 계통별로 소독부산물을 분석하였다. 이 중 총트리할로메탄 (total trihalomethanes; THMs)의 평균 농도가 정수장에서 생산된 물에서는 0.015 mg/L, 직접 각 가정으로 공급되는 직수에서는 0.019 mg/L, 물탱크를 경유해 각 가정으로 공급되는 물탱크 수에서는 0.023 mg/L로 체류시간이 증가함에 따라 그의 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 또한 수온의 영향으로 인해 여름철에 비교적 높은 농도로 검출되었다. THMs 이외의 다른 소독부산물들도 역시 유사한 경향을 나타내었다. 검출된 소독부산물의 양은 환경부 먹는물 수질기준의 1/4 ~ 1/6 정도의 낮은 수준이기 때문에 서울시 수도물은 소독부산물에 있어 항상 안전한 것으로 나타났다.

**Abstract** - Total trihalomethanes (THMs), dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) that are the major disinfection byproducts (DBPs) are monitored continuously in drinking water in Seoul. Study on characteristics of DBPs is crucial to judge the safety of drinking water in Seoul. Analysis of THMs, haloacetonitriles (HANs), chloral hydrate (CH), and haloacetic acids (HAAs) was carried out in several distribution systems from January 2002 to December 2004. The concentration of THMs was 0.015 mg/L in purified water, 0.019 mg/L in tapwater by direct service, and 0.023 mg/L in tapwater through watertank, respectively. It might be due to the increased contact time with chlorine by a process of the distribution system. And the other DBPs show a tendency to increase in its concentration by a process of the distribution system. Also, in summer, the concentration of DBPs was higher than in spring and winter. It might be due to the higher temperature of water in summer. In all cases, the quantities of detected DBPs were 4 - 6 times lower than those of regulation limits of drinking water in Seoul. In view of these results, the tapwater in Seoul is good to drink it all the times.

**Key words:** Disinfection byproducts (DBPs), Total trihalomethanes (THMs), Haloacetic acids (HAAs)

## 1. 서 론

정수처리공정에서 미생물의 활성을 저하시키기 위한 염소소독은 전 세계적으로 가장 많이 쓰이고 있는 방법 중의 하나이다. 염소는 소독효과가 우수하며 대량의 수 처리에 용이하고 잔류성이 있기 때문에 음용수의 공급계통의 소독 및 미생물학적 제어에 가장 저렴하고 용이하게 이용되며, 염소에 의한 세균의 불활성화는 세포막 파괴, 세포막의 투과성 손실, 핵산 및 효소의 손상 등을 통해 이루어지게 된다. 우리나라에서 일반 수도사업자가 행하여야 할 위생상의 조치로서 유리잔류염소의 농도가 평상시에는 0.2 mg/L 이상, 미생물에 오염이 되었거나 오염될 우려가 있는 경우에는 0.4 mg/L 이상을 유지하도록 규정하고 있다. 또한 잔류염소농도의 상한선을 4 mg/L로 제정(2002년 7월)하여 고농도 경우에 대해서도 제어하고 있다[1-4].

염소로 먹는물의 소독 시 총트리할로메탄 (total trihalomethanes; THMs)과 같은 소독부산물이 생성된다는 사실이 보고된 이래, 미국에서는 THMs 뿐만 아니라 할로아세트에시드류 (haloacetic acids; HAAs), 할로아세토니트릴류 (haloacetonitriles; HANs), 클로랄 하이드레이트 (chloral hydrate; CH)와 같은 물질에 대하여 전국적으로 모니터링 해 왔으며, 이의 결과를 토대로 2002년 1월 이후 『소독제와 소독부산물에 관한 규정 (disinfectant/disinfection byproduct rule)』에 따라 THMs 80 µg/L, HAAs

60 µg/L로 규제하고 있다.

또한 국내에서도 먹는물 수질기준을 선진국 수준으로 강화하기 위하여 2002년 7월부터 먹는 물 기준항목을 48개에서 55개로 확대하여 잔류염소, HAAs, HANs 등을 모니터링하고 있으며 포름알데히드 (formaldehyde), monochloroacetic acid (MCAA) 등이 환경부 감시항목으로 추가되었다[1].

염소소독부산물은 정수처리과정 중 염소소독 단계에서 염소와 수중 유기물이 반응하여 생성되며 이중 클로로포름 (chloroform)과 디클로로아세트에시드 (dichloroacetic acid; DCAA) 등은 발암성 물질로 분류되어 있어 이를 비롯한 소독부산물에 대한 분포특성 조사연구는 수돗물의 안전성을 파악하기 위해서는 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 2002년 1월부터 2004년 12월까지 실시한 정수, 직수, 물탱크수의 배급수 계통별 분포특성조사연구의 결과를 염소소독부산물인 THMs, HANs, CH, HAAs로 나누어 살펴보았다. 이러한 연구결과는 염소소독부산물의 배급수 계통에서의 분포특성 파악과 아울러 서울시 수돗물의 안전성을 판단하는 자료로 활용되고 있으며 미래의 수질을 예측하고 관리하는 데 활용될 것으로 판단된다.

## 2. 이 론

### 2-1. 소독부산물 개요

소독부산물은 먹는 물의 정수처리에 사용되는 소독제와 물 속의 천연유기물 (natural organic matter; NOM)이 반응하여 생성되는 물질로서 DBPs (disinfected by-products)라고도 하며, 상수도 정수에 일반적으로 염소처리를 하므로 염소소독부산물 (chlorination by-products; CBPs)이라고도 한다. 모든 소독제는 그 자체가 반응성이 강하여 일반적으로 반응 부산물이 생성되는데, 이와 같이 위생상태를 개선하기 위한 조치가 오히려 또 다른 오염을 불러일으키기도 한다.

식수원으로 사용하는 지표수와 오염된 지하수의 병원체를 제거하거나 비 활성화시키기 위하여 소독 등의 처리 과정은 필수적이다. 소독제로 염소( $Cl_2$ )가 가장 널리 쓰이는 이유는 다른 소독제에 비하여 상대적으로 가격이 싸고, 화학적으로 안정하고 복잡한 생산시설이 필요 없으며, 잔류성이 크다는 데 있다. 클로라민( $NHCl_2/NH_2Cl$ )은 부산물이 매우 적게 생성되므로 염소 대신 가장 흔히 사용되지만, 염소보다 소독효과가 떨어진다. 이산화염소( $ClO_2$ )와 오존( $O_3$ )은 매우 효과적이나, 비용이 많이 들고 처리공정이 어렵다. 또 오존은 소독효과가 뛰어나지만 물에서 불안정하고, 잔류성이 없으므로 상수도에서 미생물을 재 성장시킬 가능성이 있기 때문에 염소나 클로라민을 첨가시켜야 한다.

### 2-2. 소독부산물 항목별특성

현재 서울시 수돗물에서 검출되고 있는 THMs 중 클로로포름과 bromodichloromethane (BDCM), HAAs 중 DCAA는 발암성이 있는 것으로 알려져 있다. THMs, HANs, CH, HAAs의 항목별 특성, 용도, 수질기준 및 정량한계[1,3-5] 및 화학식은 Table 1과 같다.

### 2-3. 소독부산물 생성인자

먹는 물에 있어서 소독부산물 발생에 커다란 영향을 미치는 인자로는 NOM, 수소이온농도 (pH), 수온, 염소 주입량을 들 수 있다. 첫째로, NOM에 대한 영향을 들 수 있는데 NOM 즉, 유기물은 분자량

이 큰 humus와 메틸케톤 ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ )기를 함유하는 분자량이 비교적 작은 물질로 나눌 수 있다. 수종의 humus 중 대체로 분자량이 100 ~ 1000인 humus를 fulvic acid라 하고 분자량이 100,000 이상을 humic acid라 하며 humic acid가 염소와 더 잘 반응하여 chloroform을 생성시킨다. 염소와 반응하여 THMs를 생성할 수 있는 저분자 유기물에는 acetone, acetaldehyde와 같은 물질과 위의 물질들을 생성시킬 수 있는 ethanol등이 포함되며 이들은 산업과 경제의 발달로 인해 가정하수, 산업폐수의 증가 및 오염으로 강물이나 하수처리장 등에서 존재한다. 또한 이들은 상수처리 시 소독공정에 포함된 염소와 반응하여 할로아세틱에시드 등의 여러 소독부산물도 발생시킨다[6].

둘째로, pH의 영향은 일반적으로 pH가 높으면 THMs이 더 많이 생성되는 것으로 알려져 있는데 이는 pH의 증가에 따른 humic acid의 용존 상태의 변화 및 halogen 반응의 촉진 등을 원인으로 들 수 있다[6]. Chloroform 및 기타 THMs 생성반응은 염기성 촉매반응 (base-catalyzed reaction)으로서 pH 값의 증가에 따라 THMs의 생성량은 증가한다. 낮은 pH 값에서는 전구물질과 염소가 중간체 (chlorinated intermediates)를 형성하고 있다가 pH 값이 상승하면 수화 분해되어 THMs량이 증가한다.

DCAA의 경우 pH가 증가함에 따라 생성농도가 증가하는 경향을 보이지만 TCAA는 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다[7]. 클로랄 하이드레이트의 생성은 pH 5, 7인 경우 시간이 지날수록 증가하고, pH 9.4인 경우에는 4시간 이내에 생성되며, 그 후에 쇠퇴하게 된다. DCAN 생성은 pH 5인 경우 비교적 높게 생성되며 pH 7인 경우, 4시간 이내 생성 후 쇠퇴하며, pH 9.4인 경우에는 낮은 생성율을 보인다[9]. DCAN은 반응시간에 따라 1차 감소경향을 보이며, pH 5의 경우에 비교적 안정하며, pH가 높아질수록 반응시간에 대해 감소속도가 크다[9].

셋째로 수온에 대한 영향을 들 수 있다. 일반적으로 수온이 상승하면 소독부산물 생성량은 증가한다. THMs의 연간 데이터를 보면 여름에 그의 농도가 가장 높고, 겨울에는 가장 낮은 것을 알 수 있다. 즉 겨울의 낮은 온도에서는 반응성도 낮고 최종 부산물도 낮은 생성율을 가진다. 그리고 나머지 소독부산물의 경우도 대부분 THMs의 경향을 따르는 것으로 알려져 있다[3].

수온이 서서히 증가함에 따라 DBPFP (disinfection byproducts formation potential)는 지속적으로 증가하고, 소독부산물 중 THMFP (trihalomethanes formation potential)는 수온이 10℃까지는 서서히 증가하나, 10℃ 이상에서는 수온이 상승함에 따라 생성량이 급격히 증가한다. 또한 HAAFP (haloacetic acid formation potential) 역시 수온이 상승하면서 생성량이 지속적으로 증가한다[10].

마지막으로 DBPs 생성의 분포, 생성율, 생성량 등은 염소 주입량과 잔류염소의 영향을 받는다. 예를 들어 염소의 주입량이 높거나 잔류염소농도가 높으면 THMs보다는 HAAs 생성에 더 유리하다. 또한 높은 염소주입량은 di-, mono-에 비해 높은 trihalogenated HAAs 생성을 가져온다. DCAN의 경우 단백질 같은 전구물질(protein precursor)과 염소와의 반응에 의해 생성된다고 생각되는데, 이의 생성은 염소농도에 의존하며 이 생성반응은 여러 시간에 걸쳐서 혹은 하루정도 걸릴 정도로 천천히 이루어진다[9].

## 2.4. 소독부산물 생성 메카니즘

### 2-4-1. 총트리할로메탄 (THMs)

수중에서 염소와 반응하여 THMs을 생성하는 유기물을 THMs 전구물질이라고 부르며 이는 총유기탄소 (total organic carbon; TOC), 화학적 산소요구량 (chemical oxygen demand; COD)과도 관계가 있다. THMs 전구물질은 식물의 사체, 동물의 배설물 등이 미생물에 의해 분해되는 과정에서 생성되거나, 조류의 생성 및 사멸과정에서 대사물질로 생성되는 고분자 및 저분자물질이며 총괄적으로 휴믹물질 (humic substance)라 부른다[7]. 이들은 분자량에 따라서 humic acid, humatomelamic acid ( $M_w = 10,000 \sim 200,000$ ), 그리고 산, 염기에 가용성인 fulvic acid ( $M_w = 200 \sim 1,000$ )로 나눌 수 있으며, humic acid로 추정되는 구조식은 Fig. 1에 나타난 것으로 1978년 Trussell이 관능기를 가진 분자 모델을 제안하였다. 일반적으로 humic acid는 불용성으로서 정수조작(응집, 침전)에 의해 쉽게 제거되

므로 THMs 전구물질로서 문제가 되는 것은 fulvic acid로 알려져 있다[11].

Fulvic acid의 관능기에 있는 친전자적 탄소에  $\text{OCI}^-$  등과 같은 친핵체(nucleophile)가 공격하여 haloform 반응이 일어나며, 메틸케톤[ $\text{CH}_3\text{CO}-$ ]기 또는 acetaldehyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ), alcohols (ROH) 등의 저분자의 전구물질도 THMs을 형성하게 된다. THMs 생성량은 전구물질의 농도나 수온, pH, 염소첨가량, 염소와의 접촉시간 등에 영향을 받으나 특히 온도 및 pH의 영향을 많이 받게 된다. 저분자 전구물질의 THMs 형성은 아세톤이 할로포름반응에 의해 THMs을 가장 높게 형성하는 반면에 초산이 THMs을 가장 낮게 생성한다.

초산은 THMs을 적게 생성하지만 반응성이 크므로 염소와 반응하여 발암물질로 알려진 할로아세틱에시드(HAAs)를 형성할 수 있기 때문에 정수처리에 유의해야 한다. 또한 대부분의 THMs 전구물질은 pH가 높은 쪽에서 수산화기( $\text{OH}^-$ )가 할로포름반응에 염기촉매 작용하므로 THMs이 증가하는 것으로 알려져 있다. Scheme 1에서와 같이 아세톤은 직접 할로포름반응을 일으키지만 Scheme 2에서는 알코올류가 산화단계를 거쳐 아세틸기 형성한 다음 할로포름반응이 일어나므로 반응성이 떨어지는 것을 보이고 있다. 아세토니트릴은 니트릴기( $-\text{CN}$ )작용에 의해 반응성이 증가하지만 아세톤보다 낮게 나타난다.

## 2-4-2. 할로아세틱에시드 (HAAs)

수중의 휴믹 물질의 구성요소인 fulvic acids는 트리할로메탄을 비롯하여 할로아세틱에시드의 주요 전구물질이라 할 수 있다. 자연수 중의 용존 유기탄소(DOC)의 약 반 이상을 차지하는 물질이 트리할로메탄과 할로아세틱에시드이다. 수중의 휴믹물질의 상세한 특성화는 그의 특별한 분자구조로 인식될 수 있다. 그 중 하나가 레조르신올(resorcinol)이나 *meta*-dihydroxybenzene (*m*-DHB)인데, 이때 염소가 이들을 공격하여 할로아세틱에시드와 트리할로메탄을 생성시킬 수 있다. Scheme 3와 같이 HOCl 중의 염소원자가 두개의 hydroxyl기 사이의 위치로 공격을 하여 후에 고리가 열리게 되는 cyclohexane-*meta*-diketone ring을 형성한다. 그리고 HOCl이 첨가가 되면 두 번째의 ketone위치에 인접한 탄소원자에 3개의 염소가 결합하게 된다. 다시 두 번째 ketone위치에 hydroxy기가 공격을 하게 되면 할로아세틱에시드와 트리할로메탄을 생성하게 된다[12].

## 2-4-3. 할로아세토니트릴 (HANs)

DCAN (dichloroacetonitrile)은 나이트릴기( $-\text{CN}$ )를 가지고 있는 주요한 염소소독부산물이다. DCAN의 반응시간, 염소주입량, 그리고 수소이온농도에 대한 영향은 수중의 아미노산과 같은 전구물질을 같이 놓고 생각해 볼 수 있다. DCAN의 농도변화는 대개 반응시간의 함수로 측정하고, DCAN은 수산화물(hydroxide), 차아염소산염(hypochlorite), 물(water)을 포함하는 3가지경로를 통해 분해한다고 알려져 있다[9]. 우선, DCAN은 단백질과 같은 물질에 염소가 공격하여 생성된다고 생각할 수 있다. 자연수 중에서 아미노산의 질소원자는 휴믹 물질에 풍부하게 존재하고 있지만, 먹는 물중에서의 dihaloacetonitrile (DHAN)의 농도는 아주 낮은 편이기 때문에, 아미노산은 DHAN의 주요 전구물질이 아닐 수도 있다. 그럼에도 불구하고 실험적인 결과는 수중 휴믹 물질속의 총 질소와 DCAN 형성에 대해 밀접한 상관관계를 가지고 있다. 둘째로, DHAN 생성의 원인으로 조류의 부유물을 전구물질로 생각할 수도 있다. 셋째로는, NOM 분획에 의해 분리된 염기성 분율이 염소처리가 되면 높은 수준으로 DCAN을 생성한다고 알려져 있다. 단백질에 대한 염소의 공격은 2단계로 나누어질 수 있다. 첫 단계로 반응성이 강한 그룹이 빠르게 연속반응을 일으킨다. 이것은 빠른 염소요구량이 THMs와 total organic halide (TOX)를 생성하게 한다. 그러나 이때는 DHAN은 생성되지 않고, 생성된 폴리펩타이드 결합이 느린 감소를 나타내면서 DHAN이 발생할 것이다. 비록 단백질 내에 존재하는 아미노산은 상대적으로 비 반응성이지만, 생성된 폴리펩타이드 결합은 염소의 존재 하에 천천히 감소할 것이다. 이 과정은 염 촉매 하에서의 공정으로 HANs생성을 느리게 진행시킨다고 할 수 있다[9].

## 2-4-4. 클로랄 하이드레이트 (CH)

클로랄 하이드레이트 (트리클로로아세트알데히드의 hydrated form)는 수 처리 공정에서 염소와 자연 발생된 유기물질과의 반응으로 소독부산물의 형태로 생성된다. 비록 클로랄 하이드레이트에 대한 건강위해도와 수질기준에 대한 명확한 근거를 가지고 있지 않지만, 세계보건기구 (world health organization; WHO)는 먹는 물 수질기준을 10 µg/L로 정했다. 클로랄 하이드레이트에 대한 생성 메커니즘은 크게 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 하나는 아미노산과 염소와의 반응이며, 다른 하나는 알데히드와 염소와의 반응이다. 여러 가지 방법에 대한 생성 메커니즘이 야기되고 있지만 또한 이 물질은 불안하여 분해되기 쉬우며 차라리 소독부산물의 중간체라고 말하는 것이 바람직할 것이다. 실제로 염기성상태에서는 클로랄 하이드레이트의 클로로포름으로의 변화, 산성상태에서는 트리클로로아세트산(TCAA)로의 변화를 관찰하였다[13].

그 중 클로랄 하이드레이트의 주요 생성원인은 아미노산과 염소와의 반응이라고 할 수 있다. 아미노산은 전 염소 처리과정 중에서 산화되어 알데히드와 니트릴(-CN)을 생성할 수 있다. 따라서 자연수 중에서의 아미노산은 잠재적인 소독부산물 전구물질이라 할 수 있다. 또한 클로랄 하이드레이트 또한 THMs나 TCAA 등의 소독부산물에 대한 전구물질로 규정할 수 있다[13].

## 3. 실험방법

### 3-1. 분석대상시료

분석대상 시료로는 소독부산물과 잔류염소를 2002년 ~ 2004년의 3년동안 서울시내 소재 6 ~ 8개의 정수장 (W1 ~ W8 ; 독도, 구의, 강북, 보광, 양사, 광암, 영등포, 신월정수장) 중 정수, 직수, 물탱크수의 배급수 계통별로 월 8 ~ 12개의 sample을 분석 실시하였다.

### 3-2. 실험방법

#### 3-2-1. 소독부산물 전처리과정

THMs는 US EPA 524.2[14], HANs와 CH는 US EPA 551.1[15], HAAs는 US EPA 552.2[16,17]로 시험하였다. THMs는 purge & trap법[15]을 사용하여 시료를 주입하여 GC/MS로 분석하였고, HANs, CH는 50 mL의 시험용액을 pH 4에서 MTBE (methyl *t*-butyl ether) 3 mL로 액액 추출하여 GC/ECD로 분석하였다. HAAs는 40 mL의 시험용액을 pH < 1 이하에서 MTBE 4 mL로 액액 추출한 후 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/methanol을 이용하여 유도체화 한 후(methylation), 과포화된 NaHCO<sub>3</sub>용액으로 중화하고 GC/ECD로 분석하였다.

#### 3-2-2. 소독부산물 기기분석조건

THMs의 전처리 기기로는 Tekmar 3000 concentrator purge & trap, 분석기기로는 HP 5890 series Gas Chromatograph, 검출기로는 HP 5972 series Mass selective detector를 사용하였다. HANs, CH의 분석기기는 Varian Star 3600CX GC/ECD를 사용하였다.

HAAs의 경우에는 Varian CP 3800 Gas Chromatograph GC/ECD를 사용하였다. 각 분석 대상 물질의 기기 분석 조건은 Table 2와 같다.

## 4. 소독부산물 데이터의 품질관리

### 4-1. LRB (Laboratory Reagent Blank)

바탕용액과 시료 채취 시 첨가하는 보존제가 분석 과정에서 측정값에 얼마나 영향을 미치는지 알아 보기 위하여 LRB를 측정한다[14-17]. THMs에 있어서 GC/MSD를 사용하여 SIM (selected ion monitoring) 분석을 실시하였는데, 이 경우 정량이온이 2 ~ 3개 이므로 그 영향을 배제하기 위해 측정을 실시하였다. 클로로포름의 머무름 시간은 7.87 분이며, 0.1 µg/L의 abundance가 82,536이었다. THMs에 대한 LRB 수행결과는 머무름 시간 7.87 분의 abundance는 264로 클로로포름에 대한 영향을 무시해도 좋은 수준으로 나타났다. LRB 수행은 전체 시료의 10% 정도 수행하여 고농도 시료 측정 후 저 농도 시료를 측정할 경우 반드시 실시하여야 하는 규정을 준수하여 품질관리 평가를 실시하였다 [14-17]. GC/ECD (Varian GC 3600CX DB-1, 30 m × 0.25 mm × 0.25 µm)로 측정한 할로아세토니트릴류와 클로랄 하이드레이트에 대한 LRB에 대해서 이 물질들의 머무름 시간은 TCAN, DCAN, CH, BCAN, DBAN 순으로 각각 12.08, 13.84, 15.64, 25.41, 30.17 분으로 이 시간대에 나타난 피크는 존재하지 않았다. Carboxylic acid (-COOH)와 같은 강한 극성기를 갖고 있는 할로아세틱에시드를 비극성 컬럼이 장착된 GC/MS 혹은 GC/ECD로 분석하기 위해서는 극성기를 비극성화시키는 메틸레이션 유도체화 작업이 필요하다. 따라서, 전처리 과정이 다른 소독부산물에 비해 복잡해지며 여기에 첨가된 모든 시약들이 분석 과정에서 측정값에 영향을 미치는지 확인할 필요가 있다. GC/ECD (Varian CP-3800/ECD, Column : DB-1701)의 경우 디클로로아세틱에시드, 트리클로로아세틱에시드의 머무름 시간은 각각 13.50분과 17.38분으로 이 시간대에 방해 피크는 존재하지 않았다.

### 4-2. 방법상 검출한계 (Method Detection Limits, MDL)

검출한계는 검출수준 (detection level)을 평가할 수 있는 수치로 방법검출한계 (method detection limits), 기기검출한계 (instrument detection limit) 등이 있다. 검출한계는 주어진 방법과 기기가 신뢰할 수 있고, '0' 보다 높게 보고되는 대상 오염물질의 가장 낮은 농도이다[14-17]. 정밀도에 대한 통계치인 MDL은 99%의 신뢰구간에서 7회 반복 실험한 표준편차에 3.14배를 곱한 농도를 말한다[14-17]. THMs의 경우 GC/MSD (HP5890/HP5972)를 이용하여 MDL측정을 실시하였다. 주입농도는 1 µg/L로 하였고, 같은 농도로 해서 7개의 replicate를 분석하였다. 분석결과, Table 3에서와 같이 각 분석물질에 해당하는 환경부의 정량한계인 클로로포름의 0.5 µg/L, 나머지 3항목의 1 µg/L의 MDL을 충분히 만족하는 것으로 나타났다.

HANs과 CH의 경우 GC/ECD로 MDL측정을 실시한 결과 먹는 물 수질기준에 대한 정량한계 0.5 µg/L 보다 좀 더 낮은 농도인 0.25 µg/L로 7개의 replicate에 대하여 측정하였으며 각 분석물질에 해당하는 수치들은 Table 3과 같이 모든 물질들이 환경부의 정량한계가 0.5 µg/L인 수준에 비하면 아주 양호한 수준을 나타내고 있다. 다만 TCAN과 CH의 경우 회수율과 RSD가 상대적으로 다소 높게 나왔는데 이는 용매나 매질에 불안정하기 때문인 것으로 판단된다.

HAA<sub>6</sub>에 대하여 MDL 주입농도는 먹는 물 수질기준에 대한 정량한계가 0.5 µg/L이지만, HAN<sub>5</sub>나 CH에 비하여 비교적 감도가 낮기 때문에 TCAA를 기준으로 하여 1 µg/L로 하였고, 같은 농도로 해서 7개의 replicate를 분석하였다. 각 분석물질에 해당하는 7개의 replicate에 대한 평균 회수율, RSD(%), MDL 등의 결과는 Table 3과 같다.

### 4-3. 정밀도 (Precision)와 정확도 (Accuracy)

정제수에 기지의 표준물질농도를 첨가하여 분석방법이 대조표준안에 있는지, 혹은 정확한 측정값을 나타낼 수 있는지 실험을 통해 알아보았으며[4], Table 4와 같이 THMs는 4 µg/L로, HANs, CH는 1.0 µg/L, HAAs는 TCAA기준으로 5.0 µg/L로 주입하였다. 정밀도에 대한 정도는 RSD (relative standard deviation)으로 나타내며, Table 4와 같이 THMs 1.9 ~ 5.2%, HANs, CH 6.86 ~ 14.18%, HAAs 6.5 ~ 13.3%의 범위를 나타내 US EPA Method 기준 (THMs : 20% 이내, HANs: 20% 이내, HAAs: 30% 이내)[14-17]을 모두 만족하였다. 정확도를 나타내는 회수율 또한 THMs의 경우 92 ~ 104%, HANs, CH는 99 ~ 117%, HAAs는 93 ~ 116%의 범위를 나타내 모든 항목이 US EPA Method 기준인 70 ~ 130% (THMs, HANs: 80 ~ 120%)[14-17]를 만족하였다.

#### 4-4. 검정곡선 (Calibration Curve)

THMs는 Supelco사 200 mg/L의 표준원액을 이용해 1차희석용액 (2 mg/L)을 조제한 후 이를 증류수에 단계적으로 주입[14]하여 5 points (1, 5, 10, 20, 50 µg/L)의 검정곡선을, HANs, CH는 Accustandard사 5000 mg/L 표준원액을 이용하여 1차희석용액 (10 mg/L)을 만든 후 이를 증류수에 주입[15]하여 작업표준용액으로 4 points (1, 3, 5, 10 µg/L) 검정곡선을, HAAs는 Accustandard사 20 mg/L 표준원액을 증류수에 주입하는 방식으로 희석하여 TCAA 기준으로 작업표준용액을 만들어 4 points (2.5, 5, 10, 20 µg/L)로 검정곡선을 작성하였다[16]. 모든 분석대상물질별 상관도는 0.999이상으로 나타났다.

### 5. 결과 및 고찰

#### 5-1. 잔류염소 및 미생물

잔류염소 측정 결과, 정수 0.87 mg/L (0.61 ~ 1.17 mg/L), 직수 0.65 mg/L (0.30 ~ 1.08 mg/L), 물탱크 수 0.43 mg/L (0.05 ~ 0.88 mg/L)로 배급수 계통으로 갈수록 그 값이 감소하였다. 물탱크수의 경우 물탱크를 거쳐서 공급되는 물인데, 하절기에 잔류염소농도가 비교적 낮았다. 이는 다음 절에 기술할 소독부산물의 하절기의 높은 농도의 검출현상과 어느 정도의 상관성을 가지는 것으로 판단된다. 연도별 월별 잔류염소를 고찰해보면, 연도별 차이는 존재하지 않았고 여름철에 비교적 잔류염소가 낮게 나타났다.

잔류염소가 0.2 mg/L 이하인 지점은 총 261곳 가운데 4지점으로 나타났고, 이 모두는 물탱크수를 통과하여 공급되는 물로서 장기간의 방치와 수온에 의한 것으로 판단된다. 하지만 대장균 분석결과는 전 검사시료에 대해 불 검출을 나타내어 잔류염소로 인한 미생물학적 안전성에 대해 확인할 수 있었다[18].

#### 5-2. 총트리할로메탄 (THMs)

2002년 1월부터 2004년 12월까지 서울시 수돗물의 배급수 계통별 THMs 검사결과를 Fig. 2에 나



타내었다. 검사결과, 정수평균 0.015 mg/L, (0.004 ~ 0.033 mg/L), 직수평균, 0.019 mg/L (0.003 ~ 0.043 mg/L), 물탱크수 평균 0.023 mg/L, (0.004 ~ 0.050 mg/L)로 관말로 갈수록 THMs의 농도가 증가하였다. Fig. 3에서는 연도별 THMs의 결과를 나타내었는데, 2002년 ~ 2004년까지의 3년간 큰 격차를 보이지 않고 비슷한 수준으로 검출되었다. THMs의 대부분을 차지하는 클로로포름의 경우에는 정수평균 0.0118 mg/L, (0.0030 ~ 0.0290 mg/L), 직수평균 0.0151 mg/L, (0.0026 ~ 0.0393 mg/L), 물탱크수 평균 0.0184 mg/L, (0.0016 ~ 0.0450 mg/L)로 관말로 갈수록 그의 농도가 증가하였다. 이는 잔류염소와 잔존 유기물의 지속적인 접촉에 기인하는 것으로 추정된다. 앞에서 기술했듯이 관말로 갈수록 잔류염소의 농도가 감소하므로 잔류염소와 소독부산물과는 상반되는 결과를 나타내었다. 또한, 수온의 영향에 의해 여름철인 7 ~ 9월 중에 비교적 높게 나타나는 경향을 보였다.

THMs에 대한 수질기준은 0.1 mg/L이므로 배급수 계통별에 대한 평균치로 고려했을 때 수질기준에 비하여 약 15%~25%를 차지하며, 최고의 농도를 고려했을 때 기준의 1/2 이하로 검출 (최대농도 0.045 mg/L)되었기 때문에 그만큼 염소소독에 의한 미생물학적 안전성을 확보한 상태에서 THMs에 대한 안전성도 확보할 수 있다고 판단된다.

### 5-3. 할로아세토니트릴류 (HANs)와 클로랄 하이드레이트 (CH)

2002년 9월부터 2004년 12월까지 배급수 계통에서 모니터링을 실시한 결과 HANs, CH 중 TCAN과 DBAN은 전 지점에서 검출되지 않았다. 배급수 계통에서 디클로로아세토니트릴 (DCAN)은 정수평균 0.0022 mg/L, (0.0007 ~ 0.0044 mg/L), 직수평균 0.0026 mg/L, (0.0008 ~ 0.0050 mg/L), 물탱크수 평균 0.0033 mg/L, (0.0018 ~ 0.0065 mg/L)로 검출되었다. 클로랄 하이드레이트 (CH)의 경우 정수에서는 평균 0.0037 mg/L, 0.0008 ~ 0.0072 mg/L의 범위를, 직수에서는 평균 0.0046 mg/L, 0.0018 ~ 0.0096 mg/L의 범위를, 물탱크수에서는 평균 0.0060 mg/L, 0.0022 ~ 0.0128 mg/L의 농도 범위로 나타났다.

시료의 급수과정별 평균농도변화는 Fig. 4와 5에서 보는 바와 같이 배급수 계통에서 DCAN 및 CH가 THMs처럼 유의하게 증가함을 보여주고 있다. 또한 수온의 영향으로 인해 7월 ~ 9월의 농도가 높았다. DCAN과 CH에 대한 수질기준은 각각 0.09, 0.03 mg/L이므로 배급수 계통별에 대한 평균치로 고려했을 때 수질기준에 비하여 DCAN의 경우 최대 10% 미만, CH의 경우 최대 30% 미만을 나타내어 그만큼 염소소독에 의한 미생물학적 안전성을 확보한 상태에서 DCAN과 CH에 대한 안전성도 확보할 수 있다고 판단된다.

### 5-4. 할로아세틱에시드 (HAAs)

2002년 9월부터 2004년 12월까지 정수에서 가정 물탱크 수까지 배급수 계통에서 모니터링을 실시하였는데, 분석결과 MCAA, monobromoacetic acid (MBAA), dibromoacetic acid (DBAA), bromochloroacetic acid (BCAA) 등은 전 지점에서 검출되지 않았거나, 낮은 수준인 0.0005 ~ 0.001 mg/L의 농도를 가지고 48/204의 빈도로 검출되었다 (BCAA). DCAA는 정수에서 평균 0.0062 mg/L, 0.0000 ~ 0.0125 mg/L의 농도 범위를 나타냈다. 직수에서는 평균 0.0079 mg/L, 0.0027 ~ 0.0147 mg/L의 농도 범위로 검출되었고 물탱크 수에서는 평균 0.0089 mg/L, 0.0025 ~ 0.0201 mg/L의 농도 범위로 나타났다.

TCAA를 살펴보면 정수에서는 평균 0.0080 mg/L, 0.0023 ~ 0.0180 mg/L의 농도 범위를, 직수에서는 평균 0.0097 mg/L, 0.0033 ~ 0.0247 mg/L의 농도 범위를, 물탱크 수에서는 평균 0.0116 mg/L, 0.0037 ~ 0.0242 mg/L의 농도 범위로 조사되었다.

현재 환경부 먹는 물 수질기준항목으로 설정되어 있는 DCAA과 TCAA의 총합으로 고찰할 경우 정수에서는 평균 0.0142 mg/L에 0.0031 ~ 0.0257 mg/L의 농도 범위를 보였다. 다음 계통인 직수에서는

평균 0.0176 mg/L에 0.076 ~ 0.0340 mg/L의 농도 범위를 보였으며 물탱크 수에서는 평균 0.0206 mg/L에 0.0076 ~ 0.0362 mg/L의 농도 범위를 보였다.

Fig. 6에 할로아세틱에시드 (DCAA+TCAA)의 배급수별 분포를 보였다. 다른 소독부산물과 마찬가지로 관말로 갈수록 할로아세틱에시드의 농도는 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 월별로 살펴보면 할로아세틱에시드의 경우 수온에 의한 영향이 THMs, HANs, CH 보다는 뚜렷하지 않았지만, DCAA 와 TCAA의 합으로 보면 여름철인 7월 ~ 9월의 농도가 비교적 높았다.

할로아세틱에시드 (DCAA+TCAA)에 대한 환경부에서 지정한 먹는 물 수질기준은 0.1 mg/L이므로 배급수 계통별에 대한 평균치로 고려했을 때 수질기준에 비하여 14% ~ 20%의 범위로 검출되었으며 최대 36.2% 미만을 나타내어 그만큼 염소소독에 의한 미생물학적 안전성을 확보한 상태에서 할로아세틱에시드 중 주요검출항목인 DCAA와 TCAA에 대한 안전성도 확보할 수 있다고 판단된다.

## 5-5. 소독부산물 분포특성

주요 소독부산물인 THMs, 클로로포름, BDCM, DCAA, TCAA, HAA<sub>2</sub> (DCAA+TCAA), DCAN, CH에 대한 구성비율을 Table 5에 나타내었다. 이를 보면 소독부산물 중 80% 이상이 THMs과 할로아세틱에시드 (DCAA+TCAA)이고, THMs과 할로아세틱에시드가 정수에서는 42.0%, 40.9% 직수에서는 42.9%, 40.4%, 물탱크 수에서는 43.4%, 38.9%로 서로 비슷한 비율로 검출된 것을 알 수 있다. 전체 평균농도로 살펴보면 THMs 42.9%, HAA<sub>2</sub> 39.9%로 검출되었다. THMs와 HAA<sub>2</sub>를 제외한 할로아세토니트릴계열과 클로랄 하이드레이트는 각각 6%와 10% 내외의 비율을 나타냈다.

계열별로 살펴보면, THMs의 경우 클로로포름이 80%의 높은 비율로 검출되었고, 나머지 소독부산물 중 BDCM은 약 20%의 비율로 검출되었고, 나머지 물질들은 검출되지 않았다. 할로아세틱에시드의 경우 DCAA는 정수, 직수, 물탱크 수 각각 43.6%, 44.8%, 43.2%의 구성비율을 나타냈고, TCAA는 56.3%, 55.1%, 56.3%의 비율을 나타내어 TCAA가 DCAA보다는 다소 높게 검출되었다.

위의 상황을 종합해 볼 때 각 계열별 소독부산물의 구성비율은 THMs에서는 클로로포름이 80%이상으로 거의 대부분을, 할로아세틱에시드는 DCAA, TCAA 모두 고른 분포를 나타냈고, 전체 소독부산물의 구성비율을 보았을 때 THMs와 HAA<sub>2</sub>가 대부분을 차지했다. 또한 그러한 구성비율은 정수, 직수, 물탱크 수 모든 계열에서 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 이는 배급수 계통에서 체류시간이 증가할수록 각각의 소독부산물의 증가폭이 비슷하다는 것을 나타낸다.

## 6. 결 론

잔류염소가 0.2 mg/L 이하인 지점은 총 261곳 가운데 4지점으로 나타났고, 이 모두는 물탱크수를 통과하여 각 가정으로 공급되는 물로서 긴 체류시간과 높은 수온에 의한 것으로 판단된다. 하지만 대장균 분석결과는 전 검사시료에 대해 검출이 되지 않아 잔류염소로 인한 미생물학적 안전성에 대해 확인할 수 있었다.

THMs은 평균농도로 보면 정수, 직수, 물탱크수의 순으로 0.015 mg/L, 0.019 mg/L, 0.023 mg/L로 DCAN은 0.0022 mg/L, 0.0026 mg/L, 0.0033 mg/L로, CH는 0.0037 mg/L, 0.0046 mg/L, 0.0060 mg/L로, HAA<sub>2</sub> (DCAA+TCAA)는 0.0142 mg/L, 0.0176 mg/L, 0.0206 mg/L로 관말로 갈수록 THMs의 농도가 증가함을 보여 주었다. 이는 배급수관에서 잔류염소와 잔존 유기물의 지속적인 접촉에 기인하는 것으로 추정된다. 소독부산물의 월별 분포를 보면 THMs의 경우 여름철인 7 ~ 9월 중에 비교적 높은 농도로 검출되었다. DCAA, TCAA와 DCAN, CH 역시 THMs 보다는 명확하진 않지만 같은 경향을 나타냈다. 이는 수온의 영향과 미생물로부터 안전을 보호받기 위해 높은 잔류염소를 유지해야 하는 것에 기인한 것으로 판단된다.

소독부산물 중 80% 이상이 THMs과 할로아세틱에시드 (DCAA+TCAA)이고, THMs과 할로아세틱에시드가 정수에서는 42.0%, 40.9% 직수에서는 42.9%, 40.4%, 물탱크수에서는 43.4%, 38.9%로 서로 비슷한 비율로 검출된 것을 알 수 있다. 전체 평균농도로 살펴보면 THMs 42.9%, HAA<sub>2</sub> 39.9%로 검출되었다. THMs와 HAA<sub>2</sub>를 제외한 할로아세토니트릴계열과 클로랄 하이드레이트는 각각 6%와 10% 내외의 분율을 나타냈다.

계열별로 살펴보면, THMs의 경우 클로로포름이 80%이상의 높은 비율로 검출되었고, 나머지 소독부산물 중 BDCM은 약 20%의 비율로 검출되었고, 나머지 물질들은 검출되지 않았다. 할로아세틱에시드의 경우 DCAA는 정수, 직수, 물탱크수 각각 43.6%, 44.8%, 43.2%의 구성비율을 나타냈고, TCAA는 56.3%, 55.1%, 56.3%의 비율을 나타내어 TCAA가 DCAA보다는 조금 높게 검출되었다.

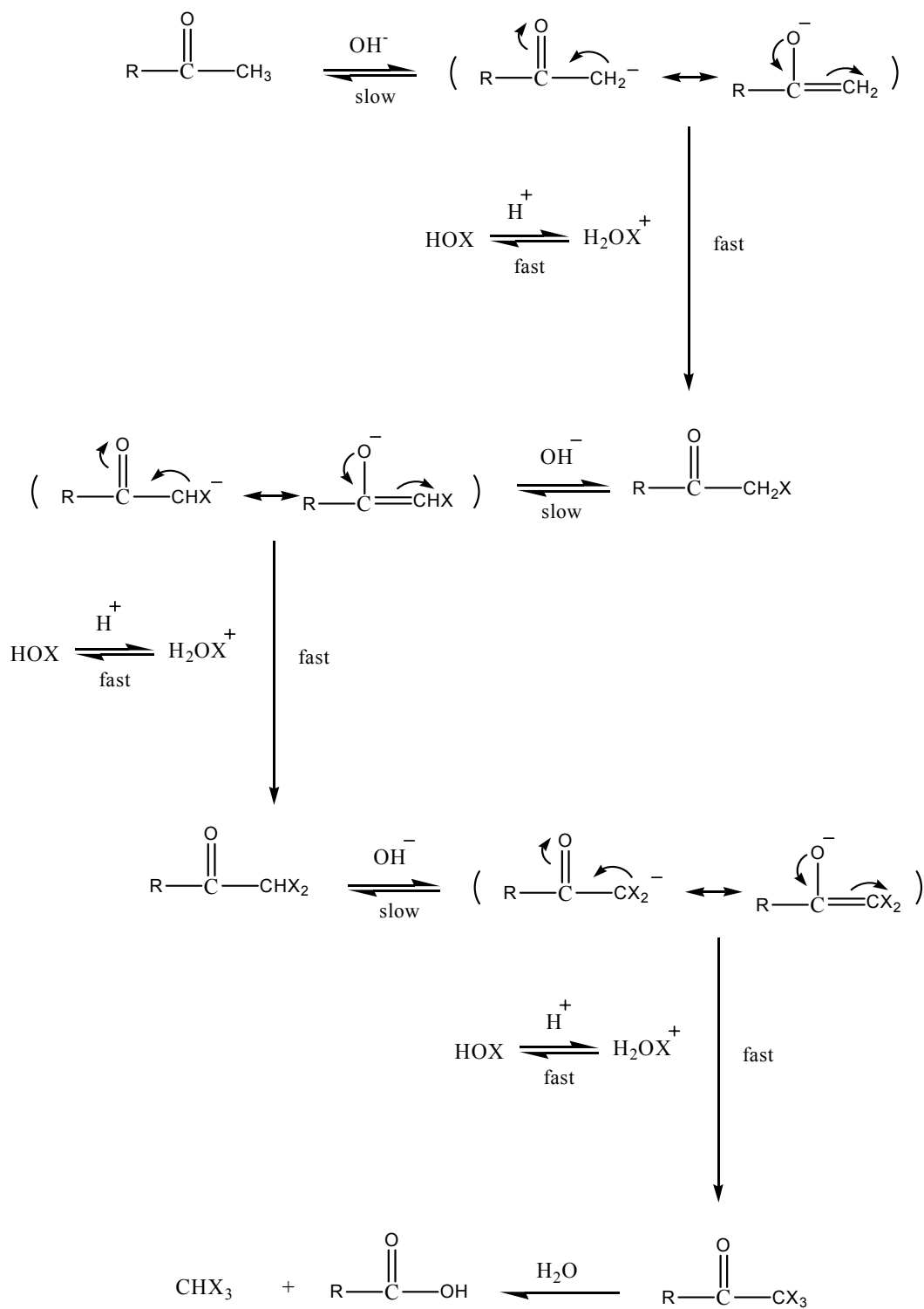
위의 상황을 종합해 볼 때 각 계열별 소독부산물의 구성비율은 THMs에서는 클로로포름이 80%이상으로 거의 대부분을, 할로아세틱에시드는 DCAA, TCAA 모두 고른 분포를 나타냈고, 전체 소독부산물의 구성비율을 보았을 때 THMs와 HAA<sub>2</sub>가 대부분을 차지했다. 또한 그러한 구성비율은 정수, 직수, 물탱크수 모든 계열에서 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 이는 배급수 계통에서 체류시간이 증가할수록 각각의 소독부산물들의 증가폭이 비슷하다는 것을 나타낸다.

염소소독부산물의 검출수준은 최종 관말 수도꼭지 까지 가더라도 먹는 물 수질기준에 비해 1/4 ~ 1/6 수준을 나타내므로 수돗물이 안전하게 각 가정에 공급되고 있음을 확인 할 수 있었다. 다만 chloroform, DCAA 등을 비롯한 소독부산물들은 여름철 (7 ~ 9월)에 높은 농도로 검출될 수 있기 때문에 (chloroform 최고농도 0.045 mg/L) 이에 대한 모니터링은 매우 중요하다. 따라서 향후 계속적으로 소독부산물에 대한 모니터링은 계속되어야 하고, 이들의 제어를 위한 정수처리공정에 대한 연구도 함께 수행되어야 할 것이다.

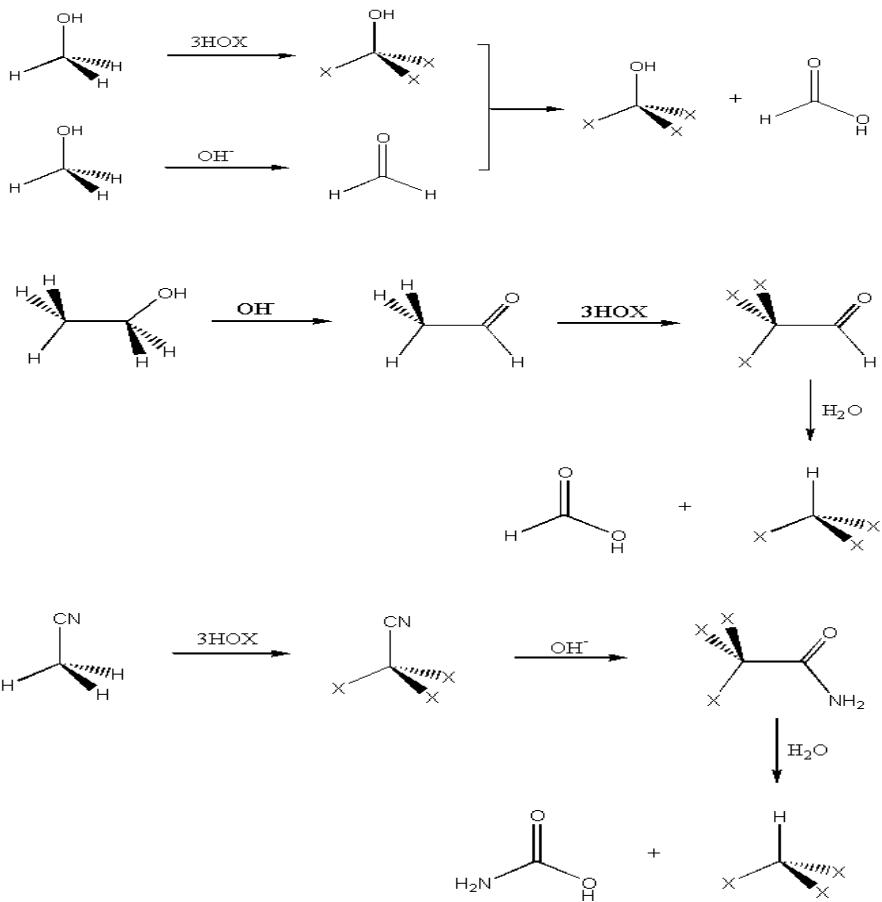
## 참 고 문 헌

1. [http://www.klaw.go.kr/CNT2/Easy/MCNT2EasyLawService.jsp?s\\_lawmst=71570](http://www.klaw.go.kr/CNT2/Easy/MCNT2EasyLawService.jsp?s_lawmst=71570)
2. <http://www.me.go.kr/DEPTDATA/200101/09172451/agamsi.htm>
3. Rho, B. S. and Ha, H. J., "Water Quality Analysis in 2002," *The Annual Report of Waterworks Research Institute Seoul Metropolitan Government*, 4th ed., 70-75(2002).
4. Chang, H. S. and Kim, C. M., "A Study on Quality Control Application and Assessment in Chlorinated Disinfection Byproducts Analysis," *The Annual Report of Waterworks Research Institute Seoul Metropolitan Government*, 4th ed., 143-152(2002).
5. WHO, *Guidelines for Drinking-water Quality*, 3rd ed., (2004).
6. Nam, S. H. and Lee, U. G., "A Study on The Evaluation of Influencing Factors in THM Analysis," *Kor. J. Environ. Health Soc.*, **18**(2) 82-91(1992).
7. Min, B. S., Rhee, D. S., Ryu, J. K. and Park, S. K., "Formation Characteristics of Haloacetic Acids in Water Treatment Plant," *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **6**(1) 41-48(2003).
8. Singer, P.C., Obolensky, A. and Greiner, A., "DBPs in Chlorinated North Carolina Drinking Waters", *J. AWWA*, **87**(10), 83-92(1995).
9. Reckhow, D. A., Platt, T. L., MacNeill, A. L. and McClellan, J. N., "Formation and Degradation of Dichloroacetonitrile in Drinking Waters," *J. IWA. AQUA*, **50**(1), 1-13(2001).
10. Kim, Y. Y., "Formation and Control of Disinfection By-products in Water Treatment Process," *Master Thesis*, Chonbuk National University, Chonbuk, Korea(2002).
11. Kim, H. S., "Characterization of Dissolved Organic Matter in Water Treatment Processes for Han River Water," *Ph.D. Dissertation*, The University of Seoul, Seoul, Korea(2004).
12. Pome, M. L., Green, W. R., Thurman, E. M., Orem, W. H. and Lerch, H. E., "DBP Formation Potential of Aquatic Humic Substances," *AWWA*, **91**(3), 103-114(1999).
13. Barrott, L., "Chloral Hydrate: Formation and Removal by Drinking Water Treatment," *J. IWA. AQUA*, **53**(6), 381-390(2004).
14. Method 524.2 : Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry., National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency(1992).
15. Method 551.1 : Determination of Chlorination Disinfection Byproducts, Chlorinated Solvents, and Halogenated Pesticides/Herbicides in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction and Gas Chromatography with Electron Capture Detection., National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency(1995).
16. Method 552.2 : Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection., National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency(1995).
17. Method 552.3 : Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by Liquid-Liquid Extraction, Derivatization, and Gas Chromatography with Electron Capture Detection., National Exposure Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency(2003).
18. Chung, K. J., Lee, S. W., Chang, H. S., "Tap Water Quality Analysis in 2004," *The Annual Report of Waterworks Research Institute, Seoul Metropolitan Government*(2004), <http://water.seoul.go.kr>.

Scheme 1. Haloform reaction mechanism



Scheme 2. Haloform reaction mechanism of others low molecular weight NOM



Scheme 3. Generation of haloacetic acid and trihalomethanes from aquatic humic substances

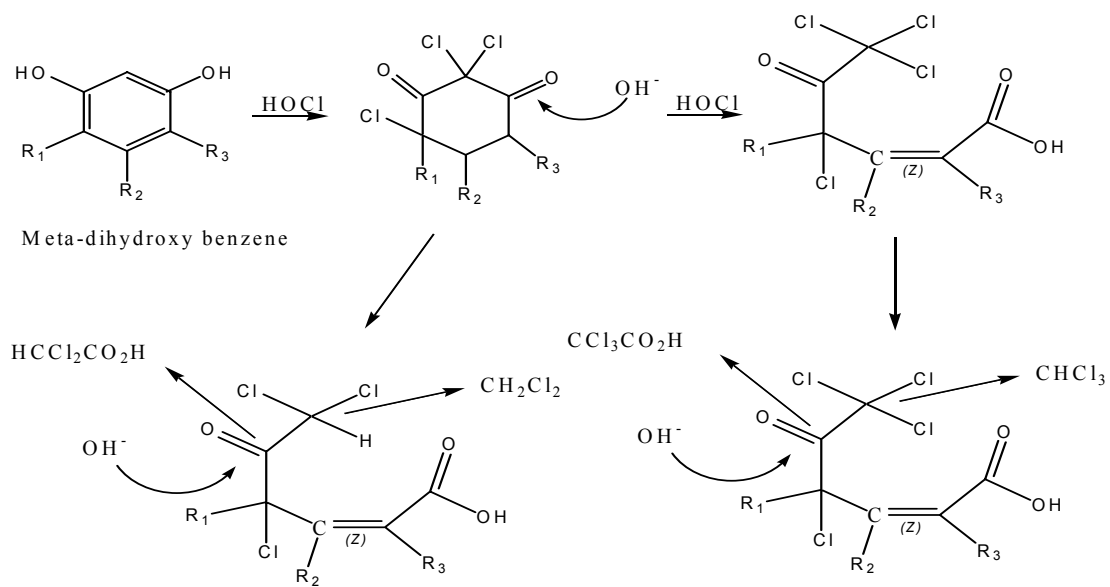


Table 1. Standards, quantitation limits, health effect and structures of typical disinfection by-products regulated by Korea

[unit : mg/L]

analytes		standard	quantita- tion limit	health effect	structure
trihalomethane (THMs)		0.1	0.001	-	-
THMs	chloroform	0.08	0.0001	liver damage	$\text{CHCl}_3$
	bromodichloromethane (BDCM)	0.06	0.001	carcinogenicity	$\text{CHCl}_2\text{Br}$
	dibromochloromethane (DBCM)	0.1	0.001	hepatic tumor	$\text{CHClBr}_2$
	bromoform	0.1	0.001	intestinal tumor	$\text{CHBr}_3$
HAAs	trichloroacetonitrile (TCAN)	0.004	0.0005	available data are not sufficient	$\text{CCl}_3\text{CN}$
	dichloroacetonitrile (DCAN)	0.09	0.0005	mutagenicity body weight loss,	$\text{CHCl}_2\text{CN}$
	bromochloroacetonitrile (BCAN)	-	0.0005	mutagenicity	$\text{CHClBrCN}$
	dibromoacetonitrile (DBAN)	0.1	0.0005	under test for chronic toxicity	$\text{CHBr}_2\text{CN}$
chloral hydrate (CH)		0.03	0.0005	liver toxicity	$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$
HAAs	trichloroacetic acid (TCAA)	0.1	0.0005	chromosomal aberration mutation	$\text{CCl}_3\text{COOH}$
	dichloroacetic acid (DCAA)		0.0005	hepatic tumor	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$



Table 2. Operating parameters for analysis of THMs, HANs, CH, and HAAs

item	conditions (THMs)	conditions (HANs, CH)	conditions (HAAs)
instrument	GC/MS	GC/ECD	GC/ECD
carrier gas	He (1.0 mL/min)	N <sub>2</sub> (1.0 mL/min)	N <sub>2</sub> (1.0 mL/min)
column	HP-VOC (60 m × 0.32 mm I.D × 1.8 μm film thickness)	DB-1 (25 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm film thickness)	DB-1701 (25 m × 0.25 mm I.D × 0.25 μm film thickness)
injector temp.(°C)	250	200	200
detector temp.(°C)	280	290	260
column temp. program	init. : 2 min at 40°C 5°C/min to 120°C, 5 min at 120°C 10°C/min to 210°C 3 min at 210°C	init.: 22 min at 40°C 10°C/min to 145°C, 2 min at 145°C	init.: 10 min at 35°C 5°C/min to 75°C, 10 min at 75°C 5°C/min to 100°C 10 min at 75°C 5°C/min to 135°C 10 min at 75°C
retention time	35 min	34 min	52 min

Table 3. MDL results of analytes

[unit : µg/L]

analyte	spiked conc.	meas. conc.	mean recovery (%)	RSD (%)	MDL
chloroform	1.00	1.08	108	1.1	0.04
BDCM	1.00	1.07	107	1.5	0.05
DBCM	1.00	0.96	96	3.3	0.10
bromoform	1.00	0.87	87	6.9	0.19
TCAN	0.25	0.30	120	19.7	0.31
DCAN	0.25	0.27	106	4.3	0.04
BCAN	0.25	0.23	90	16.9	0.12
DBAN	0.25	0.24	97	4.6	0.04
CH	0.25	0.27	107	6.1	0.05
MCAA	3.0	2.8	93	15.3	0.6
MBAA	2.0	2.2	110	10.5	0.3
DCAA	3.0	3.4	113	9.7	0.1
TCAA	1.0	1.1	110	7.7	0.2
BCAA	2.0	2.3	115	13.2	0.4
DBAA	1.0	0.8	80	14.3	0.2

Table 4. Precision and accuracy of analytes

[unit : µg/L]

analyte	spiked conc.	meas. conc.	mean recovery (%)	RSD (%)
chloroform	4.0	3.8	95	1.9
BDCM	4.0	3.7	92	1.9
DBCM	4.0	4.1	102	4.1
bromoform	4.0	4.2	104	5.2
TCAN	1.0	1.17	117	12.8
DCAN	1.0	1.04	104	8.1
BCAN	1.0	0.99	99	14.1
DBAN	1.0	1.00	100	6.8
CH	1.0	1.08	108	9.4
MCAA	15.0	14.0	93	13.3
MBAA	10.0	9.8	98	9.9
DCAA	15.0	14.5	96	10.0
TCAA	5.0	5.8	116	6.5
BCAA	10.0	11.0	110	11.2
DBAA	5.0	5.3	106	7.8

Table 5. Characteristics of disinfection byproducts on distribution system

[unit : mg/L]

section		purified water(%)		tapwater1(%)		tapwater2(%)		total(%)	
THMs	THMs		0.0146 (100%)		0.0187 (100%)		0.0230 (100%)		0.0188 (100%)
	chloro- form		0.0118 (80.8%)		0.0151 (80.7%)		0.0184 (80.0%)		0.0151 (80.3%)
	BDCM	0.0146 (42.0%)	0.0028 (19.1%)	0.0187 (42.9%)	0.0037 (19.7%)	0.0230 (43.4%)	0.0046 (20.0%)	0.0188 (42.9%)	0.0037 (19.6%)
	DBCM		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)
	bromo- form		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)
HAA <sub>2</sub>	HAA <sub>2</sub>		0.0142 (100%)		0.0176 (100%)		0.0206 (100%)		0.0175 (100%)
	DCAA	0.0142 (40.9%)	0.0062 (43.6%)	0.0176 (40.4%)	0.0079 (44.8%)	0.0206 (38.9%)	0.0089 (43.2%)	0.0175 (39.9%)	0.0077 (44.0%)
	TCAA		0.0080 (56.3%)		0.0097 (55.1%)		0.0116 (56.3%)		0.0098 (56.0%)
HANs	TCAN		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)
	DCAN	0.0022 (6.3%)	0.0022 (100%)	0.0026 (5.9%)	0.0026 (100%)	0.0033 (6.2%)	0.0033 (100%)	0.0027 (6.1%)	0.0027 (100%)
	DBAN		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)		0.0000 (0%)
etc.	CH	0.0037 (10.6%)	-	0.0046 (10.5%)	-	0.0060 (11.3%)	-	0.0048 (10.9%)	0.0048 (6.3%)

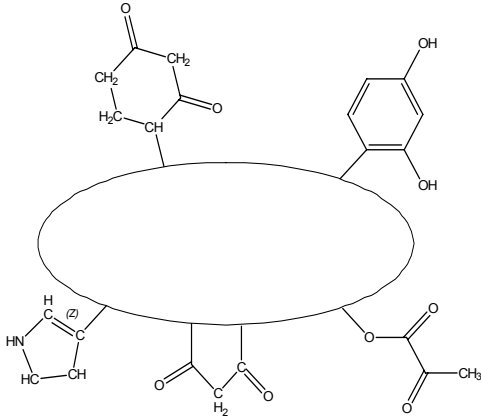


Fig. 1. General structure of humic acid.

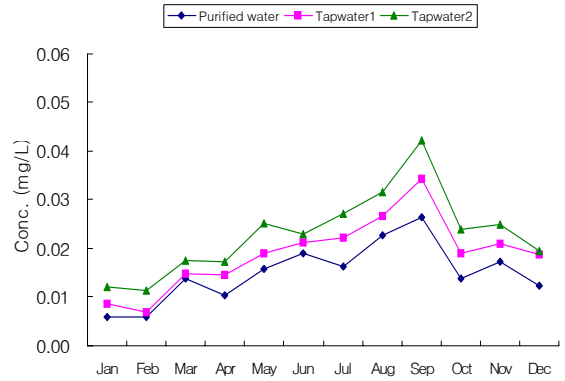


Fig. 2. Monthly variation of THMs in distribution system (tapwater 1: tapwater by direct service; tapwater 2: tapwater through watertank).

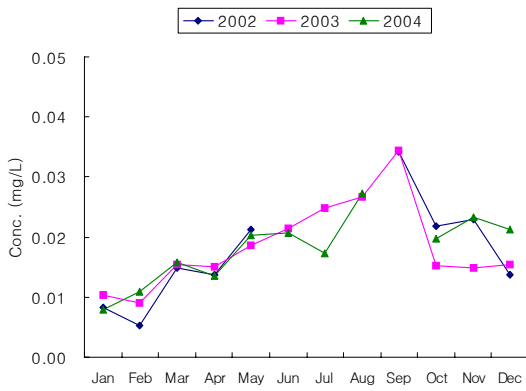


Fig. 3. Yearly and monthly variation of THMs.

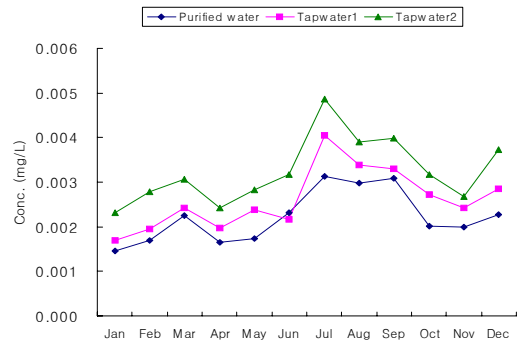


Fig. 4. Monthly variation of DCAN in distribution system (tapwater 1: tapwater by direct service; tapwater 2: tapwater through watertank).

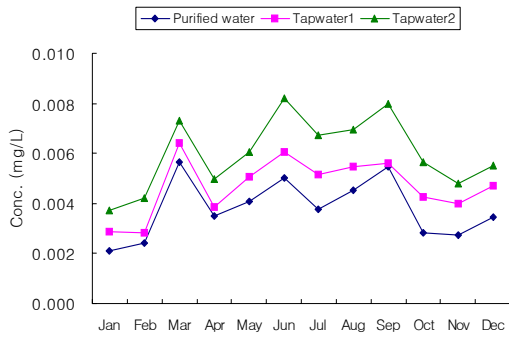


Fig. 5. Monthly variation of CH in distribution system (tapwater 1: tapwater by direct service; tapwater 2: tapwater through watertank).

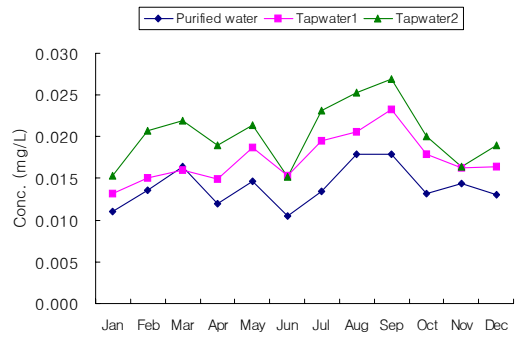


Fig. 6. Monthly variation of DCAA+TCAA in distribution system (tapwater 1: tapwater by direct service; tapwater 2: tapwater through watertank).