

상수도계통에서의 휘발성유기화합물 및 소독부산물 고찰 (2004)

수질연구부 수질분석과
이 인 숙, 이 수 원, 김 창 모, 장 현 성, 박 현, 오 세 종

Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) and Disinfected By-products(DBPs) in Water Supply System of Seoul

Water Quality Research Division

In Suk Lee, Su won Lee ,Chang Mo Kim, Hyun Seong Chang, Hyeon Park, Sea Jong Oh, Su Whan Park

ABSTRACT - Water quality analysis of Volatile Organic Compounds(VOCs) and Disinfected By-products(DBPs) was carried out in water supply system of Seoul in 2004. The results are as follow: The 18 Parameters of VOCs, were not detected in all samples and Toluene and Xylene were detected in the range of 0.001-0.003mg/L in some samples. The 5 parameters of DBPs were not detected and THMs(trihalomethanes), DCAN(Dichloroacetonitrile), CH(Chloral hydrate), DCAA(Dichloroacetic acid), and TCAA(Ttrichloroacetic acid) were detected in the range of 0.0003 - 0.0053 mg/L, 0.0021 -0.0037 mg/L, 0.0037 -0.0063 mg/L, 0.0018 -0.0213 mg/L and 0.0041 -0.0150 mg/L ,respectively. The concentration of DBPs was higher in summer than other season and higher in Tap water than finished water. In all cases, however, the quantities of detected DBPs were lower than those of regulation limits of drinking water in Seoul.

Key words: Volatile Organic Compounds(VOCs) Disinfected byproducts (DBPs)

서론

본 보고서는 2004년 1월부터 12월까지 실시한 원·정수 수질검사, 원수~정수~직수~수도꼭지수의 배급수계통별 수질검사, 노후관 수도꼭지 수질검사, 급수과정별 모니터링 수질검사 등의 결과를 휘발성유기화합물과 소독부산물인 총트리할로메탄류(Total Trihalomethanes; THMs), 할로아세트니트릴류(Haloacetonitriles; HANs), 클로랄 하이드레이트(Chloral Hydrate; CH), 할로아세트산(Haloacetic acids; HAAs)으로 나누어 살펴보았다.

이러한 수질검사 결과는 소독부산물의 배급수계통에서의 변화 및 정수처리에서 수도꼭지까지의 다양한 분포현황 파악과 아울러 우리 수도물의 안전성을 판단하는 자료로 활용되고 있으며 미래의 수질을 예측하고 관리하는 데도 이 검사 결과들이 활용될 것으로 판단된다. 그리고 정수검사 결과와 배급수계통수의 검사결과를 비교해봄으로써 정수과정 뿐 아니라 배급수과정에서의 체계적 관리의 필요성을 알 수 있을 것으로 사료된다.

검사내용 및 방법

1. 검사대상

1.1 휘발성유기화합물

본 수질검사의 대상사업은 월간 원·정수 수질검사, 수질평가위원회 수질검사, 노후관 수질검사이며 취수장 원수, 정수사업소 정수, 배급수계통에서의 수도꼭지수를 대상으로 하였으며, 특히 노후관 수질검사의 경우 16년 이상 된 노후관이 매설된 지역을 대상으로 하였다.

1.2 소독부산물

본 수질검사는 대상사업으로서 THMs의 경우 월간 원·정수 수질검사, 수질평가위원회 수질검사, 노후관 수질검사, 공정별 수질검사, 모니터링 수질검사로 취수장, 정수사업소, 배급수계통수를 대상으로 실시하였다.

HANs, CH, HAA's의 경우 2002년 7월 먹는물수질기준으로 HANs 3항목(TCAN, DCAN, DBAN), CH, 할로아세틱에시드(DCAA+TCAA)이 추가된 바 있어(시행 : 2003년 1월) 2004년 1월부터 2004년 12월까지 수질평가위원회 수질검사, 노후관 수질검사, 월간 정수 수질검사를 실시하였다. 감시항목으로는 HANs의 1항목(브로모클로로아세토니트릴; BCAN)과 HAA's 3항목(모노클로로아세트산; MCAA, 모노브로모아세트산; MBAA, 디브로모아세트산; DBAA)이 2004년 1년간 분기별로 실시되었다.

2. 검사항목

2.1 휘발성유기화합물

검사항목은 1,2-디브로모-3-클로로프로판 등 표 1에서와 같이 총 20항목이며 분석주기는 검사 횟수와 검출빈도 등으로 결정되는데 월간 원·정수 수질검사에 있어서 기준항목은 월 1회 또는 분기 1회이며 감시항목은 분기 1회 또는 년 1회로 설정되어져 있다. 수질평가위원회 수질검사의 경우는 기준항목을 월 1회씩 검사하며 노후관 수질검사의 경우는 기준항목을 년 4회 검사한다. 검사항목 및 검사주기 현황을 표 1에 나타내었다.

2.2 소독부산물

THMs의 검사주기 및 시료수 현황을 표 3에 나타내었다. 서울시 정수의 경우 연간 300점, 수도꼭지수는 269점을 검사하였으며 공정수와 처리계통별로는 185점과 104점으로 약 900점에 대하여 1년간 분석을 실시하였다. 원수 수질을 감시, 관리한다는 측면에서 원수의 THMs를 4회 24점 검사하였다. THMs와 HANs, CH, HAA's의 검사주기 및 시료수 현황을 표 2과 3에 나타내었다.

Table 1. Classification of Sample for VOCs

사업명	검사대상	구분	분 석 항 목	주 기
월간 원·정수 수질검사	취수원수	먹는물수질기준	1,2-디브로모-3-클로로프로판	매월
			벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 1,1,1-트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 크실렌, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소	
	정수	서울시감시항목	클로로에탄, 1,4-디클로로벤젠, 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로프로판, MTBE, 1,2-디브로모에탄, 스티렌, , 염화비닐, 1,2-디클로로에탄	년4회 (2,5,8,11월)
			클로로에탄, 1,4-디클로로벤젠, 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로프로판, MTBE, 1,2-디브로모에탄, 스티렌, , 염화비닐, 1,2-디클로로에탄	년4회 (3,6,9,12월)
수질평가위원회 수질검사	취수원수	먹는물수질기준	1,2-디브로모-3-클로로프로판	매월
	정수		벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 1,1,1-트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 크실렌, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소	
노후관 수질검사	수도꼭지수		1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소	년4회 (3,6,9,12월)

Table2. Classification of Sample for THMs

(Unit: number)

구분	월	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	계
월간 원수수질검사	취수원수		6			6			6				6	24
월간 정수수질검사	정수	26	26	26	26	26	26	26	24	24	24	24	24	300
공정별 수질검사	공정별 처리수			49			50			44			42	185
수질평가 위원회 수질검사	취수원수													
	정수	12	8	8	12	8	8	8	8		12	12	8	104
	수도꼭지수 물탱크수													
모니터링 수질검사	수도꼭지수		39			40			35			36	149	
노후관 수질검사	수도꼭지수			30		30			30			30	120	

Table3. Classification of Sample for HANs,CH,HAAs

(Unit: number)

구분	월	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	계
수질평가 위원회 수질검사	취수원수													
	정수 수도꼭지수 물탱크수	12	8	8	12	8	8	8	8		12	12	8	104
감시항목 수질검사	정수 수도꼭지수			14			14			12			12	52
월간정수 수질검사	정수		13			13			12			12		50
노후관 수질검사	수도꼭지수			30		30			30			30		120

3. 분석방법

3.1 전처리 과정

휘발성유기화합물 및 총트리할로메탄류는 US EPA 524.2, 할로아세토니트릴과 클로랄 하이드레이트는 US EPA 551.1, 할로아세트산은 US EPA 552.2로 시험하였다. 각 방법에 대한 실험 모식도는 그림 1과 같다.

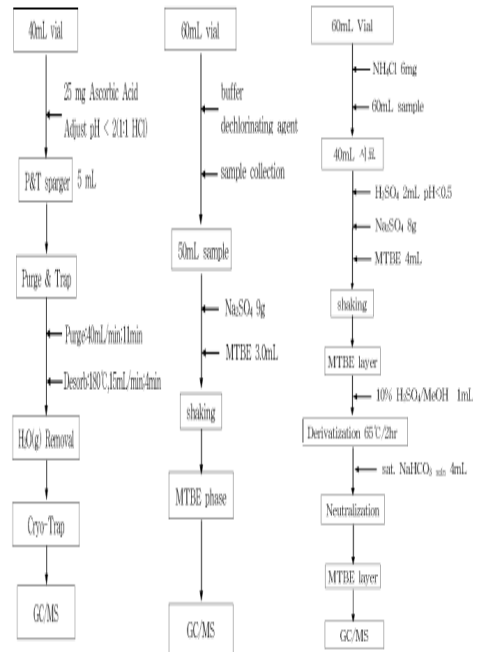


Fig 1. Flow Diagram of US EPA 524.2, 551.1, 552.2

3.2 기기 분석 조건

휘발성유기화합물 및 THMs의 전처리 기기는 Tekmar 3000 concentrator Purge & Trap, 분석기기는 HP 5890 series gas chromatograph, 검출기기는 HP 5972 series mass selective detector를 사용하였다. 할로아세토니트릴과 클로랄 하이드레이트의 분석기기는 Varian CP-3800 gas chromatograph, Varian Saturn 2000 MS detector, Varian Star 3600CX GC/ECD를 사용하였다. 할로아세트산의 경우에는 Varian CP-3800 gas chromatograph, Varian Saturn 2000, Varian CP-3800 gas chromatograph GC/ECD를 사용하였다.

검사결과 및 고찰

1. 휘발성유기화합물

매월 취수장 원수, 정수장 정수, 급수과정별 원수, 정수, 수도꼭지수, 탱크수 및 수도꼭지수 등에 대해서 2004년 1년 동안 분석하였다. 분석항목은 휘발성 염소계용매 및 방향족 화합물 등 20항목이며 분석항목 중 크실렌과 톨루엔이 0.001 mg/L ~ 0.003 mg/L의 농도로 일부 시료에서 미량으로 검출되었으나 그 외의 항목은 모두 정량한계 이하로 불검출이었다. 휘발성유기화합물 항목 중 1,1,1-트리클로로에탄 등과 같은 기준항목은 1년 동안 297점 클로로에탄 등과 같은 감시항목은 76회 검사하였는데 모두 정량한계 이하로 불검출 되어 서울시 취수장 원수와 정수 및 수도꼭지수에서 유기용매에 의한 오염 흔적은 거의 없는 것으로 확인되었다.

그러나 용매의 사용증가, 연료의 사용증가 등으로 미래에는 검출될 가능성이 있으므로, 원수부터 배급수계통수까지 체계적인 상시 감시체계가 지속적으로 필요한 것으로 판단된다.

2. 소독부산물

2.1 총트리할로메탄(THMs)

매월 실시한 7개 정수장 정수(2004년 7월 이후 : 보광정수장 폐쇄로 6개 정수장 검사)의 검사결과에서 THMs의 정수장별 연평균 농도는 강북정수가 0.009 mg/L로서 가장 낮게 나타났으며 광암 및 영등포정수가 0.019 mg/L로 가장 높게 나타났다. 각 정수장별 연평균 농도를 살펴보면 암사정수가 0.015 mg/L, 구의정수가 0.015 mg/L, 뚝도정수가 0.015 mg/L로 나타났다. 월별로 살펴보면 그림 2에서와 같이 여름철인 7월~9월이 높은 것을 확인할 수 있다.

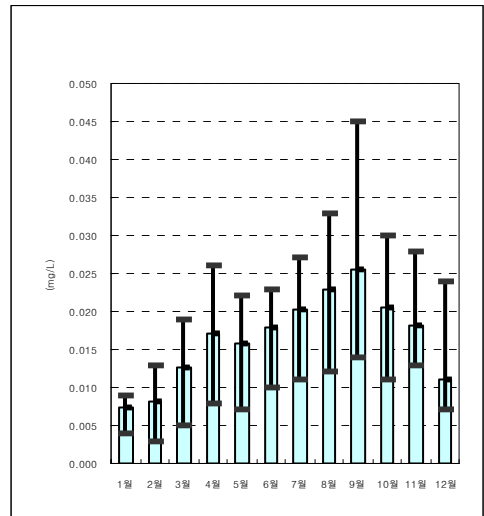


Fig 2. Annual Trend of THMs in finished water

노후관 수도꼭지수의 경우는 3, 6, 9, 12월 4차례 조사한 결과 월평균의 경우 0.014 mg/L~0.034 mg/L로 9월에 가장 높게 나타났다.

모니터링 수도꼭지수의 경우는 2, 5, 8, 11월 4차례 조사하였으며, 월평균이 0.012 mg/L~0.039 mg/L로 8월에 가장 높게 나타났다.

수질평가위원회 시료의 경우는 원수, 정수, 직수, 탱크수 별로 살펴보았는데 원수의 평균은 0.004 mg/L, 정수의 평균은 0.014 mg/L, 직수의 평균은 0.018 mg/L, 탱크수의 평균은 0.020 mg/L로 그림 3에서와 같이 수용가로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있었다.

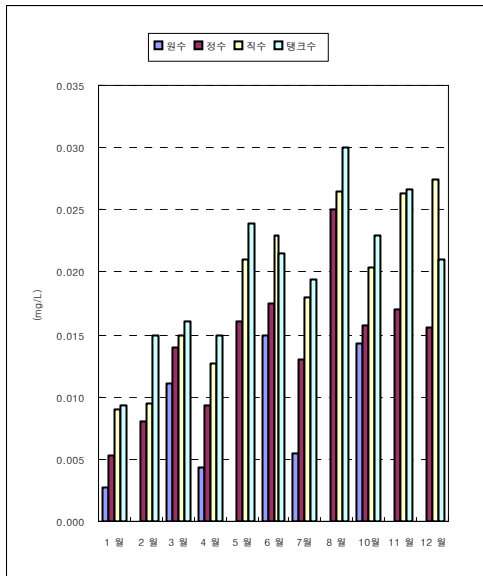


Fig 3. Annual trend of THMs in Water supply system

전체 시료의 THMs 농도별 시료수는 그림 4와 같이 나타내었으며 THMs의 먹는물수질기준인 0.1 mg/L의 30%에 해당하는 농도인 0.035 mg/L까지가 전체시료의 약 95%를 보이고 있으며 전체 시료의 99.8%가 수질기준의 50%인 0.050 mg/L 이내인 것으로 나타났다.

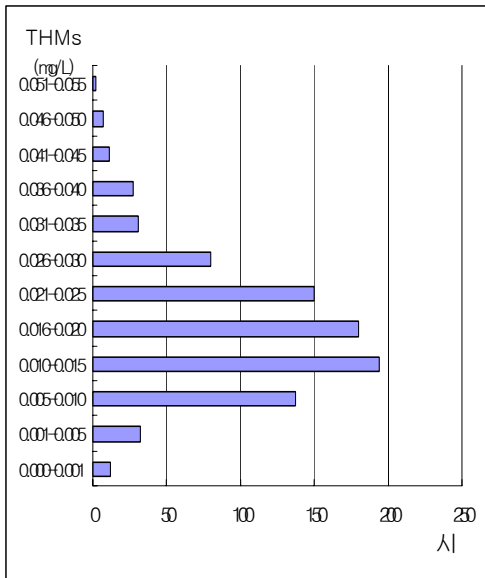


Fig 4. Distribution of THMs

2.2 할로아세토니트릴류(HANs), 클로랄 하이드레이트(CH)

2004년 수질평가위원회시료 분석 결과 트리클로로아세토니트릴(TCAN)과 디브로모아세토니트릴(DBAN)은 모두 불검출 되었다. 배급수계통에서 디클로로아세토니트릴(DCAN)의 경우 정수 0.0021 mg/L, 탱크수 0.0030 mg/L로 단계적으로 증가하여 43%의 증가율을 보였고, CH의 경우 그림 5와 같이 정수 0.0037 mg/L, 탱크수 0.0063 mg/L로 단계적으로 증가하여 71%의 증가율을 보였다. 이것은 염소와의 반응시간이 길어지기 때문에 증가한 것으로 사료된다. 8월과 11월, 12월의 원수의 경우, 전염소처리를 하지 않아 검출되지 않았다. 2004년 9월에는 DCAN과 CH 모두 급수과정별 시료를 분석하지 않았다.

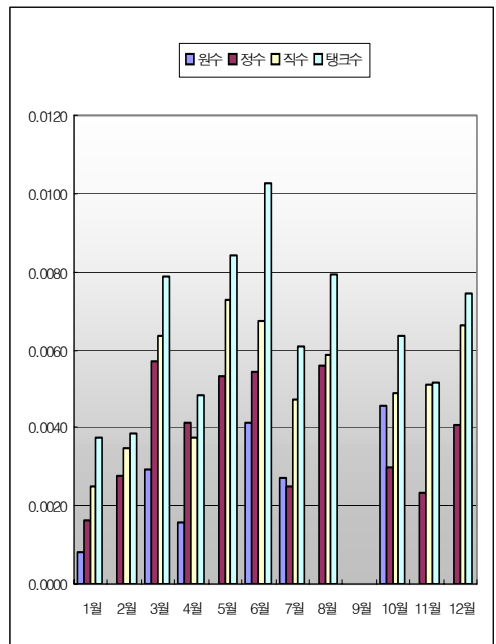


Fig 5. Annual Trend of CH in water supply system

노후관 수도꼭지수의 경우는 3, 6, 9, 12월 4차례 조사한 결과, 검출농도가 DCAN 0.0006 mg/L~0.0049 mg/L, CH 0.0010 mg/L~0.0098 mg/L의 범위를 나타냈다. 2004년 감시항목 시료 분석은 분기별로 6개의 정수장 정수에 대해 실시하였으며 분석항목은 BCAN이다. 분석 결과 BCAN은 빈도 27/52의 비율로 검출되었으며 검출범위는 불검출 ~ 0.0018 mg/L로 나타났다.

분기별로 실시된 월간 정수 정수장별 DCAN 검출 농도분포 0.0011 mg/L~0.0034 mg/L로 예년과 비슷하게 검출되었다.

분기별 각 정수장의 DCAN 검출 농도 변화는 그림 6와 같다. 각 정수장에서 2/4분기에 주로 높은 농도로 나타났다..

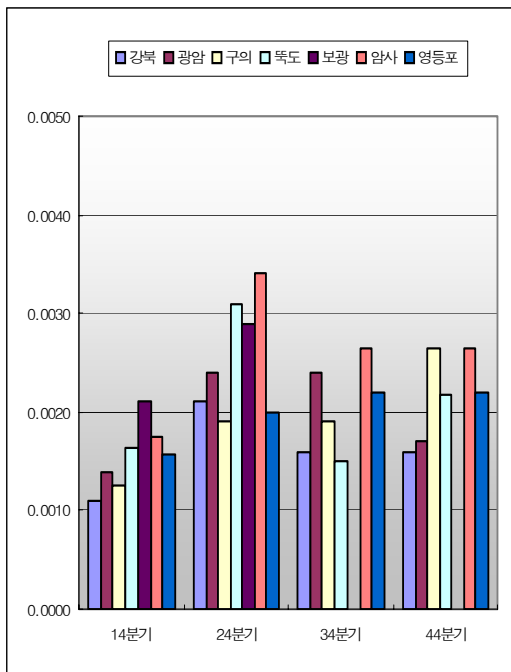


Fig 6. Seasonal Trend of DCAN in finished water

각 정수장의 분기별 CH 검출 농도 변화는 그림 7과 같다. 4/4분기 구의 정수의 경우를 제외하고는 정수장에서 2/4분기에 비교적 높은 농도로 나타났다. 역시 보광정수장이 3/4분기부터 폐쇄되어 분석을 실시하지 않았다.

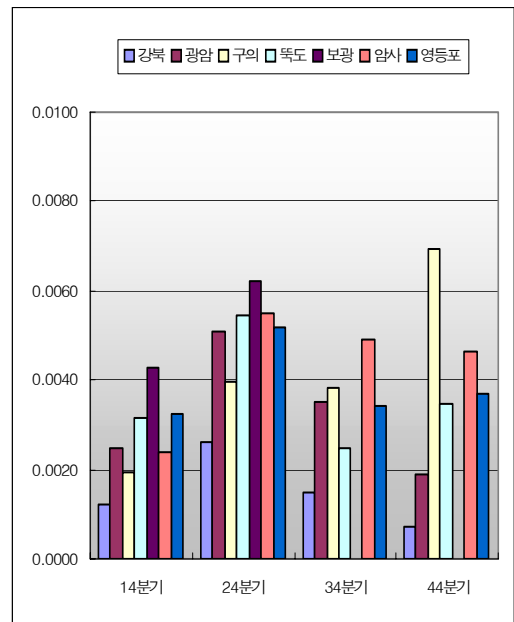


Fig 7. Seasonal Trend of CH in finished water

2.3 할로아세트에시드(HAAs)

2004년 수질평가위원회시료 분석 결과 전반적으로 급수과정별로 갈수록 DCAA, TCAA의 농도는 증가하는 경향을 나타냈지만, DCAA의 경우 1, 6, 7, 10월에는 원수에 대한 농도가 비교적 높게 검출되었다. 이는 원수의 수질상태에 따라 실시한 전염소처리에 대한 결과로 판단된다. 8월과 11월, 12월의 원수의 경우, 전염소처리를 하지 않아 검출되지 않았다. DCAA, TCAA, HAA₂의 경우 월별 농도변화를 보면 8월에 검출량이 많았으나, 전반적으로 뚜렷한 경향을 보이지는 않았다.

급수 과정별 평균농도 변화는 DCAA의 경우 정수 0.0061 mg/L 탱크수 0.0093 mg/L로 단계적으로 증가하여 52.0 %의 증가율을 나타내었고, TCAA의 경우 정수 0.0073 mg/L, 탱크수 0.0102 mg/L로 단계적으로 증가하여 40.1 %의 증가율을 나타냈다.

2004년 감시항목 시료 분석은 분기별로 6개의 정수장 정수에 대해 실시되었으며 분석항목은 새로이 MCAA를 추가해 기존의 MBAA와 DBAA를 합하여 총 3항목이다. 분석 결과 MCAA, MBAA, DBAA는 모두 불검출로 나타났다.

분기별로(2,5,8,11월) 실시된 정수장별 DCAA의 각 정수장의 검출농도는 0.0018 mg/L~0.0213 mg/L로 비교적 구의, 보광, 암사정수장의 검출농도가 높은 수준으로 검출되었다.

분기별로(2,5,8,11월) 실시된 정수장별 TCAA의 각 정수장의 검출농도는 0.0041 mg/L~0.0150 mg/L의 범위로 나타났고, 비교적 구의, 보광, 암사정수장의 검출농도가 높은 수준으로 검출되었다.

정수장별 HAA₂의 각 정수장의 검출 농도는 0.0078 mg/L~0.0322 mg/L의 범위로 검출되었다.

각 분기별 각 정수장의 DCAA, TCAA의 검출 농도 변화는 그림 8과 그림 9와 같다. DCAA의 경우 44분기의 강북정수장의 검출량을 제외하고는 정수장별로 주로 2/4분기에 비교적 높은 값을 나타내었다. 분기별로 뚜렷한 경향을 나타내진 않았다. TCAA의 경우에는 분기별로 뚜렷한 경향을 보이지 않았다. 이는 앞으로의 지속적인 모니터링으로 DCAA와 TCAA와의 상수원에서의 소독처리에 따른 생성패턴을 규명해야 할 필요성이 있다고 할 수 있겠다.

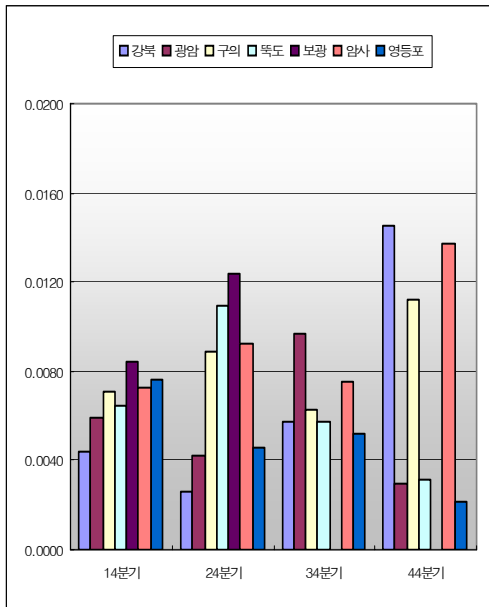


Fig 8. Seasonal Trend of DCAA in finished water

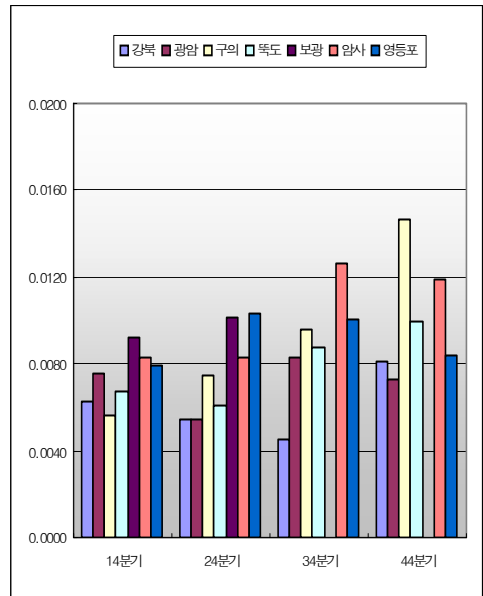


Fig9. Seasonal Trend of DCAA in finished water

분기별 정수(월간정수 시료)와 수도꼭지수(노후관 수도꼭지 시료)에서 할로아세틱에시드의 구성 성분 중 DCAA과 TCAA의 분포를 그림 29~31에 나타내었다. 정수에서의 경우 DCAA와 TCAA의 비율은 평균 44%, 56%로 DCAA보다는 TCAA가 조금 높게 검출되었다. 수도꼭지수의 경우에도 그 비율은 거의 비슷하였고, 정수의 경우와 같이 TCAA가 다소 높게 검출되었다. 연중 뚜렷한 경향은 나타내지 않았다. 지속적인 모니터링이 필요하다고 판단된다.

국 문 요 약

2004년 서울시 상수도계통에서의 휘발성유기화합물과 소독부산물에 대한 검사를 실시하고 분포특성을 파악하였다. 휘발성유기화합물 중 18항목은 모든 시료에서 불검출 되었고, 톨루엔과 크실렌의 경우 일부 시료에서 0.001-0.003mg/L로 검출되었다. 소독부산물 중 5항목은 불검출 되었으며, 트리할로메탄, 디클로로아세토니트릴, 클로랄하이드레이트, 디클로로아세틱에시드, 트리클로로아세토니트릴은 각각 0.0003 - 0.0053 mg/L, 0.0021 -0.0037 mg/L, 0.0037 -0.0063 mg/L, 0.0018 -0.0213 mg/L, 0.0041 -0.0150 mg/L 로 검출되었다. 소독부산물의 경우 다른 계절에 비하여 여름철에 높게 검출되었으며, 정수보다 수도꼭지수에서 높게 검출되었다. 모든 시료에서 먹는물 수질기준 이하로 검출되었다.

참고문헌

1. 국립환경연구원, 1997, 환경오염물질 측정분석 정도관리 종합지침
2. 서울시 수도기술연구소 편, 2000, 상수계통의 염소소독부산물 조사 연구, 수기연 2001-R-4/78.
3. 서울특별시 상수도연구소, 1993, 수질조사분석보고서.
4. 환경부, 1998, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사(6차), 한국과학기술연구원.
5. 환경부, 1999, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사(7차), 한국과학기술연구원.
6. 환경부, 2001, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사(9차), 한국과학기술연구원.
7. AWWA, APHA, WEF, 1998, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed.
8. G.H.Jeffery 외 3인, 1989, Textbook of Quantitative Chemical Analysis Fifth Edition.
9. Lawrence H.Keith, 1992, E.P.A.' s Sampling and Analysis Methods.
10. WHO, Guide-Line For Drinking- Water Quality, 2004환경부, 1998, WHO 먹는물 수질관리 지침서