

상수도계통에서의 수질검사 결과 (2003)

- 휘발성유기화합물, 소독부산물 -

수질연구부 수질분석과
노방식, 하현주, 장현성, 이수원, 박현, 오세종

Water Quality Analysis in 2003

- Volatile Organic Compounds(VOCs) and Disinfection Byproducts(DBPs) -

Water Quality Research Division

Bang Sik Rho, Hyun Ju Ha, Hyun Seong Chang,
Lee Su-won, Hyeon Park, and Sea Jong Oh

ABSTRACT - Water Quality tests were conducted to monitor and evaluate volatile organic compounds(VOCs) and disinfection by-products(DBPs) in raw-, finished-, and tap waters of the Seoul City on a monthly basis. The twenty VOCs, Trichloroaceticacid, and Dibromoacetonitrile were not detected in all samples. THMs were detected 0.004~0.050 mg/L in water samples. Dichloroacetonitrile ranged 0.0007~0.0065 mg/L, Chloral hydrate 0.0013~0.0086 mg/L, Dichloroaceticacid 0.0025~0.0140 mg/L, and Trichloroacetic acid 0.0024~0.0223 mg/L.

Key words ; raw-, finished-, tap water, VOCs(volatile organic compounds), DBPs(disinfection byproducts)

서론

휘발성유기화합물은 산업체에서 많이 사용되고 있는 용매와 화학, 제약공장 그리고 플라스틱의 건조공정에서 배출되는 유기가스 등까지 매우 다양하다. 휘발성유기화합물은 증기압이 높아 액체연료의 사용, 수송, 저장 시에 쉽게 대기 중으로 확산되며 이러한 물질들이 빗물 등에 용해되어 수중으로 유입된다. 또한 유기용제를 사용하는 경우, 도금공장의 폐액 등이 수중으로 직접 전파된다.

소독부산물은 정수처리과정 중 염소소독 단계에서 염소와 수중 유기물이 반응하여 생성되며

이중 클로로포름과 디클로로아세트산 등은 발암성 물질로 분류되어 있어 이를 비롯한 소독부산물에 대한 분포특성조사는 수돗물의 안전성을 파악하기 위해 매우 중요하다.

본 보고서는 2003년 1월부터 12월까지 실시한 원·정수 수질검사, 원수, 정수, 수도꼭지수의 계통별 수질검사, 노후관 수도꼭지 수질검사, 급수과정별 모니터링 수질검사 등의 결과를 휘발성유기화합물과 소독부산물인 트리할로메탄류(Trihalomethanes; THMs), 할로아세토니트릴류(Haloacetonitriles; HANs), 클로랄 하이드레이트(Chloral Hydrate; CH), 할로아세트산(Haloacetic acids; HAAs)으로 나누어 살펴보았다.

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

1. 검사내용

1.1 휘발성유기화합물

본 수질검사는 대상사업으로서 월간 원·정수 수질+검사, 수질평가위원회 수질검사, 노후관 수질검사로 취수장 원수, 정수사업소 정수, 배급수계통에서의 수도꼭지수를 대상으로 하였으며, 특히 노후관 수질검사의 경우 16년 이상 된 노후관이 매설된 지역을 대상으로 하였다.

검사항목은 1,2-디브로모-3-클로로프로프로판 등 총 20항목이며 분석주기는 검사 횟수와 검출빈도로 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 연 4회 검사한다.

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, HAAs의 경우 서울시 감시항목 수질검사를 분기별로 실시하였고, 2002년 7월 먹는물수질기준으로 HANs 3항목(TCAN, DCAN, DBAN), CH, 할로아세트산(DCAA+TCAA)이 추가 되어(시행 : 2003년 1월) 2002년 9월부터 수질평가위원회 수질검사를 실시해 왔다. 따라서 본 조사에서는 2003년 1월부터 2003년 12월까지 1년간 먹는물수질기준 항목으로 월간 원·정수 수질 검사, 수질 평가위원회 수질 검사, 노후관 수질검사, 시민참여 수질 검사를 실시하였으며

감시항목으로 HANs의 1항목(브로모클로로아세토니트릴; BCAN)과 HAAs 2항목(모노브로모아세트산; MBAA, 디브로모아세트산; DBAA)이 분기별로 실시될 예정이다.

2. 분석방법

휘발성유기화합물 및 트리할로메탄류는 USEPA 524.2, 할로아세토니트릴과 클로랄 하이드레이트는 USEPA 551.1, 할로아세트산은 USEPA 552.2로 시험하였다

THMs은 Supelco사 2000 mg/L의 표준용액을 이용해 단계적으로 희석하여 1, 2, 4, 10, 20 µg/L로 5 Points Calibration curve를 작성하였다.

HANs, CH는 Accustandard사 5000mg/L의 표준용액을 이용해 단계적으로 희석하여 1, 3, 5, 10 µg/L로 4 Points Calibration curve를 작성하였다.

HAAs는 Accustandard사 TCAA기준으로 20 mg/L의 표준용액(각기 다른 분석대상물질)을 이용해 단계적으로 희석하여 2.5, 5, 10, 20 µg/L로 4 Points Calibration curve를 작성하였다.

3. 검사결과 및 고찰

3.1 휘발성유기화합물

매월 취수장 원수, 정수장 정수, 급수과정별 원수, 정수, 수도꼭지수, 탱크수 및 수도꼭지수 등 약 1000점에 대해서 2003년 1년 동안 분석하였으며, 분석항목은 아래 표1에 나타났다. 휘발성 염소계 용매 및 방향족 화합물 20항목은 모두 정량한계 이하로 불검출이었다. 항목 중 1,1,1-트리클로로에탄 등과 같은 기준항목은 1년 동안 325번, 스티렌 등과 같은 감시항목은 14번 검사했는데 모두 정량한계 이하로 검사되어 서울시 취수장 원수 뿐만 아니라 정수 및 수도꼭지수에서 유기용매에 의한 오염 흔적은 없는 것으로 확인되었다.

표 1. 휘발성유기화합물 검사주기 현황

사업명	검사대상	구분	분석항목	주기
월간 원수 정수수질 검사	취수원수 정수수질	먹는물수질기준	1,2-디브로모-3-클로로프로판	매월
			벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 1,1,1-트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 크실렌, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소	년4회 (2,5,8,11월)
		서울시감시항목	클로로에탄, 1,4-디클로로벤젠, 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로프로판, MTBE,	년4회 (3,6,9,12월)
			1,2-디브로모에탄, 스티렌, , 염화비닐, 1,2-디클로로에탄	년1회 (9월)
수질평가위원회 수질 검사	취수원수 정수수도 꼭지수 물탱크수		1,2-디브로모-3-클로로프로판 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 1,1,1-트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 크실렌, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소	매월
노후관수질검사	수도꼭지수	먹는물수질기준	벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 1,1,1-트리클로로에탄, 테트라클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 크실렌, 디클로로메탄, 1,1-디클로로에틸렌, 사염화탄소	년4회 (3,6,9,12월)

3.2 소독부산물

3.2.1 THMs

매월 실시한 8개 정수장 정수의 검사결과에서 THMs의 정수장별 연평균 농도는 강북 정수가 0.009 mg/L로서 가장 낮게 나타났으며 영등포 정수가 0.018 mg/L로 가장 높게 나타났다. 각

정수장별 연평균 농도를 살펴보면 암사정수가 0.013 mg/L, 구의정수가 0.014 mg/L, 뚝도정수가 0.014 mg/L로 나타났다(그림1). 그리고 7~9월이 가장 높은 것을 확인할 수 있다(그림2).

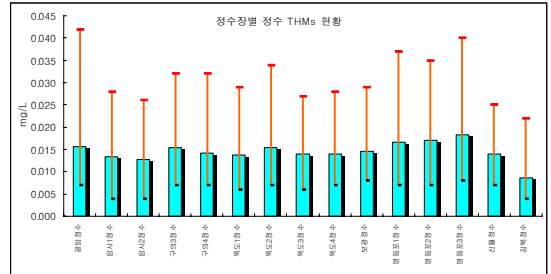


Fig. 1. THMs in finished water according to the treatment plants

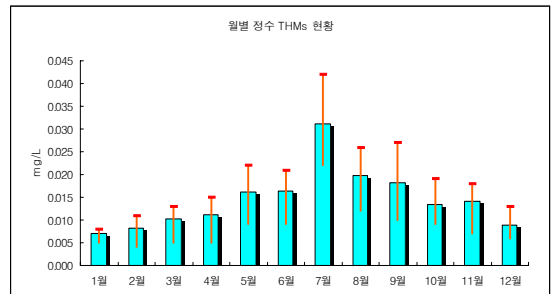


Fig. 2. Annual distribution of THMs in finished water

노후관 수도꼭지의 경우는 3, 6, 9, 12월 4차례 조사한 결과 월평균의 경우 0.014 mg/L~0.026 mg/L로 9월에 가장 높게 나타났다(그림3).

모니터링 수도꼭지의 경우는 2, 5, 8, 11월 4차례 조사하였으며, 0.010 mg/L~0.029 mg/L로 8월에 가장 높게 나타났다(그림4).

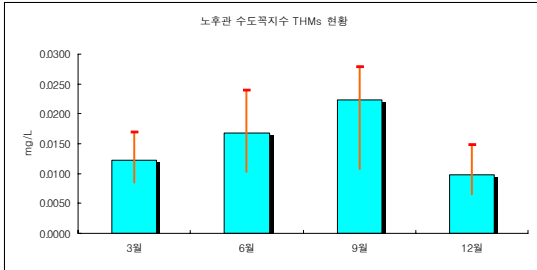


Fig. 3. THMs in tap water distributed through aged pipes

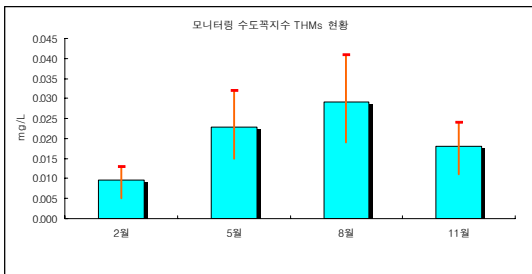


Fig. 4. Seasonal variation of THMs in tap water

수질평가위원회 시료의 경우는 원수, 정수, 직수, 탱크수 별로 살펴보았는데 원수의 평균은 0.005 mg/L, 정수의 평균은 0.015 mg/L, 직수의 평균은 0.018 mg/L, 탱크수의 평균은 0.023 mg/L로 수용가로 갈수록 증가하는 것을 알 수 있었다(그림5).

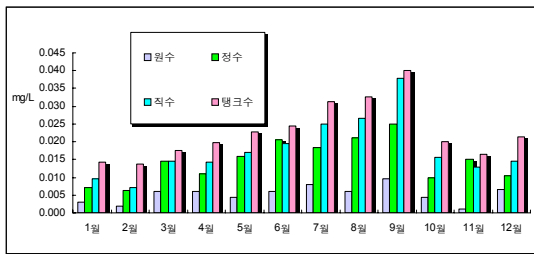


Fig. 5. Seasonal variation of THMs in water supply system

3.22 할로아세토니트릴류(HANs), 클로랄 하이드레이트 (CH)

2003년 수질평가위원회시료 분석 결과 트리클로로아세토니트릴(TCAN)과 디브로모아세토니트릴(DBAN)은 모두 불검출 되었다. 배급수계통에서 디클로로아세토니트릴(DCAN)의 경우 원수 불검출~0.0041 mg/L, 정수 0.0007~0.0044 mg/L, 직수 0.0008~0.0050 mg/L, 탱크수 0.0019~0.0065 mg/L의 농도 범위로 검출되었다. 클로랄 하이드레이트(CH)의 경우 원수 불검출~0.0041 mg/L, 정수 0.0013~0.0062 mg/L, 직수 0.0019~0.0074 mg/L, 탱크수 0.0029~0.0086 mg/L의 농도 범위로 검출되었다.

수질평가위원회 시료의 급수과정별 평균 농도 변화는 DCAN의 경우 그림 6과 같이 정수 0.0021 mg/L, 탱크수 0.0033 mg/L로 단계적으로 증가하여 57.1%의 증가율을 보였고, CH의 경우 그림 7과 같이 정수 0.0034 mg/L, 탱크수 0.0053 mg/L로 단계적으로 증가하여 55.9%의 증가율을 보였다. 이것은 염소와의 반응시간이 길어지기 때문에 증가한 것으로 사료된다.

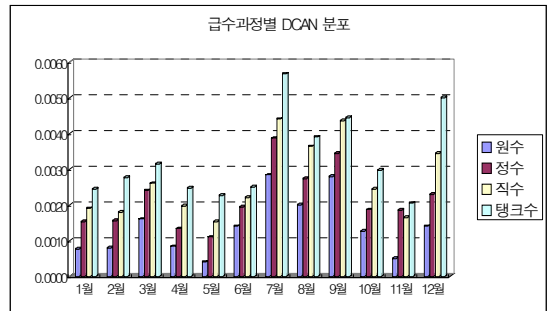


Figure 6. Variation of DCAN in water supply system

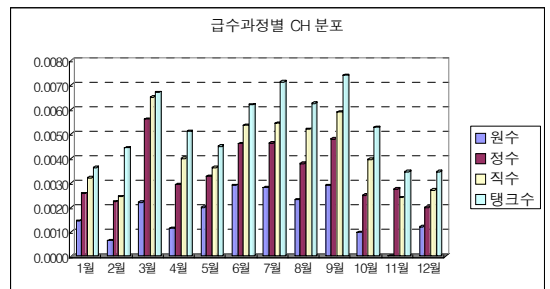


Figure 7. Variation of CH in water supply system

노후관 수도꼭지수의 경우는 3, 6, 9, 12월 4차례

조사한 결과 월평균농도의 경우 DCAN 0.0016 mg/L~0.0022 mg/L, CH 0.0025 mg/L~0.0055 mg/L의 범위를 나타냈고 9월에 가장 높게 나타났다. 2003년 감시항목 시료 분석은 분기별로 7개의 정수장 정수에 대해 실시되었으며 분석항목은 BCAN이다. 분석 결과 BCAN(38/66) 불검출 ~ 0.0010 mg/L의 농도로 검출되었다.

분기별로 실시된 월간 정수 정수장별 DCAN 검출 농도의 평균, 최대, 최소는 그림 8과 같다. 각 정수장의 평균 농도 범위는 0.0014 mg/L~0.0028 mg/L로 강북정수가 비교적 낮게 검출되었다.

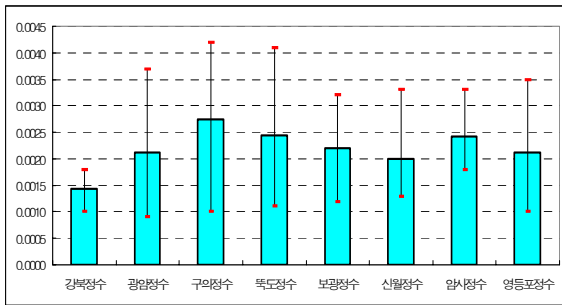


Figure 8. Variation of DCAN in finished water

정수장별 CH 검출 농도의 평균, 최대, 최소는 그림 9와 같다. 각 정수장의 평균 농도 범위는 0.0018 mg/L~0.0040 mg/L로 나타났다, 강북정수가 비교적 낮게 검출되었다.

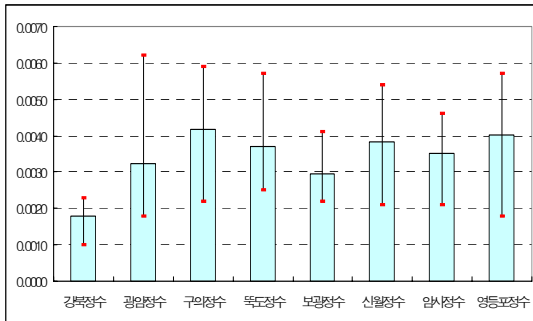


Figure 9. Variation of CH in finished water

각 정수장의 분기별 DCAN 검출 농도 변화는 그림 10과 같다. 정수장에서 2/4분기와 3/4분기에 주로 높은 농도로 나타났다.

각 정수장의 분기별 DCAN 검출 농도 변화는

그림 10과 같다. 모든 정수장에서 3/4분기인 9월에 최대값을 나타내었다.

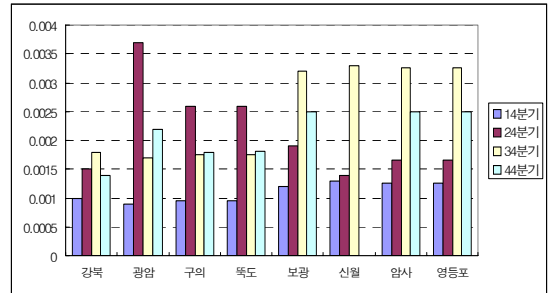


Figure 10. Seasonal variation of DCAN in finished water

각 정수장의 분기별 CH 검출 농도 변화는 그림 11과 같다. 정수장에서 2/4분기와 3/4분기에 주로 높은 농도로 나타났다.

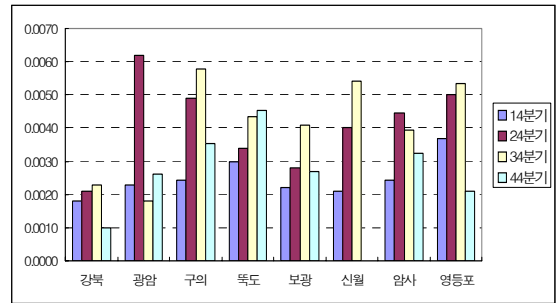


Figure 11. Seasonal variation of CH in finished water

3.2.3 할로아세트산(DCAA+TCAA)

2003년 수질평가위원회시료 분석 결과 디클로로아세트산(DCAA)의 경우 원수 불검출~0.0107 mg/L, 정수 0.0032~0.0112 mg/L, 직수 0.0027~0.0129 mg/L, 탱크수 0.0025~0.0140 mg/L의 농도 범위로 검출되었다. 트리클로로아세트산(TCAA)의 경우 원수 불검출~0.0100 mg/L, 정수 0.0024~0.0180 mg/L, 직수 0.0033~0.0215 mg/L, 탱크수 0.0038~0.0223 mg/L의 농도 범위로 검출되었다. 또한, 이 두 항목의 합인 할로아세트산(HAA₂)의 경우 원수 불검출~0.0196 mg/L, 정수 0.0073~0.0225 mg/L, 직수 0.0076~0.0289 mg/L, 탱크수 0.0076~0.0290 mg/L의 농도 범위로 검출되었다. 급수과정별 DCAA, TCAA, HAA₂ 분포결과를 그림 12~14에 나타내었다.

급수 과정별 평균농도 변화는 DCAA의 경우 정수 0.0062 mg/L 탱크수 0.0085 mg/L로 단계적으로 증

가하여 37%의 증가율을 나타내었고, TCAA의 경우 정수 0.0074 mg/L, 탱크수 0.0109 mg/L로 단계적으로 증가하여 47.3%의 증가율을 나타냈다.

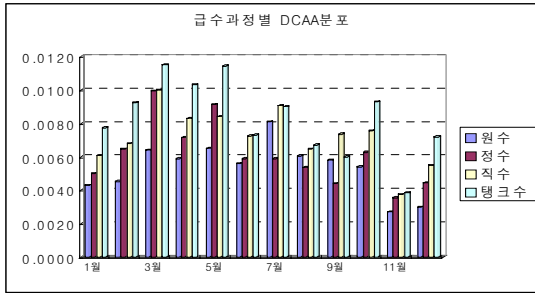


Figure 12. Variation of DCAA in water supply system

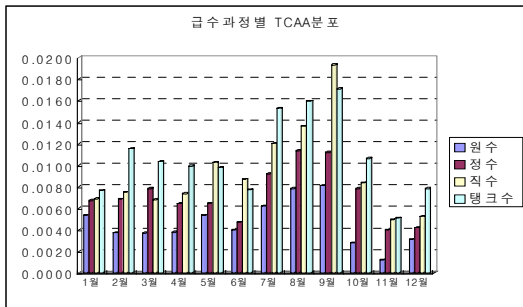


Figure 13. Variation of TCAA in water supply system

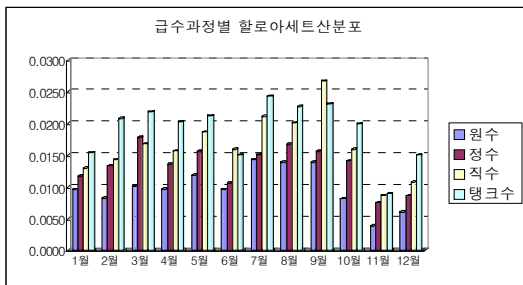


Figure 14. Variation of HAA₂ in water supply system

2003년 감시항목 시료 분석은 분기별로 8개의 정수장 정수에 대해 실시되었으며 분석항목은 MBAA와 DBAA의 2항목이다. 분석 결과 MBAA와 DBAA는 모두 불검출로 나타났다.

분기별로(2,5,8,11월) 실시된 정수장별 DCAA 검출 농도의 평균, 최대, 최소는 그림 15와 같다. 각 정수장의 평균 농도 범위는 0.0030 mg/L~0.0154 mg/L로 비교적 구의와 영등포가 높은

수준으로 검출되었다.

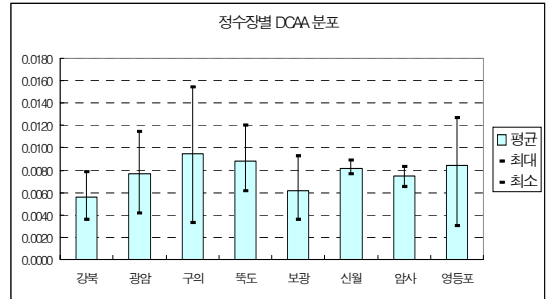


Figure 15. Variation of DCAA in finished water

정수장별 TCAA 검출 농도의 평균, 최대, 최소는 그림 16과 같다. 각 정수장의 평균 농도 범위는 0.0019 mg/L~0.0116 mg/L로 구의와 영등포정수가 비교적 높게 검출되었다.

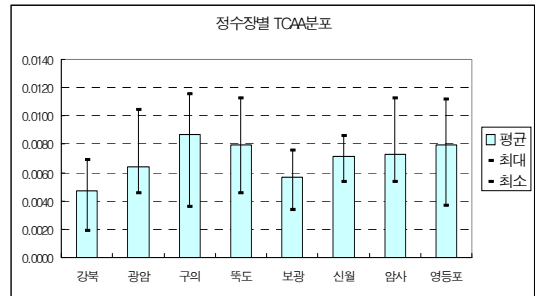


Figure 16. Variation of TCAA in finished water

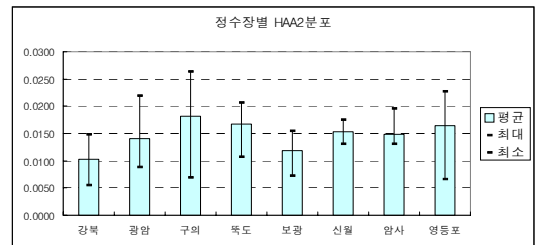


Figure 17. Variation of HAA₂ in finished water

정수장별 HAA₂의 검출 농도의 평균, 최대, 최소는 그림 17과 같다. 각 정수장의 평균 농도는 0.0055 mg/L~0.0264 mg/L의 범위로 검출되었다. 각 정수장의 분기별 DCAA 검출 농도 변화는 그림 18과 같다. 정수장별로 주로 2/4분기, 3/4분기에 비교적 높은 값을 나타내었다.

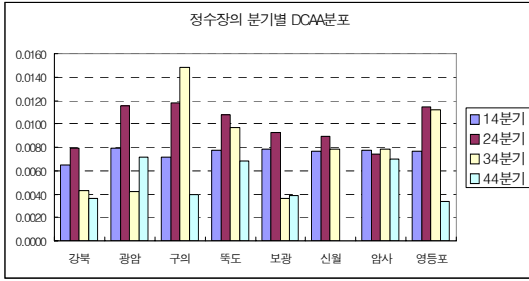


Figure 18. Quarterly variation of DCAA in finished water

각 정수장의 분기별 TCAA 검출 농도 변화는 그림 19와 같다. 정수장별로 주로 2/4분기, 3/4 분기에 비교적 높은 값을 나타내었다.

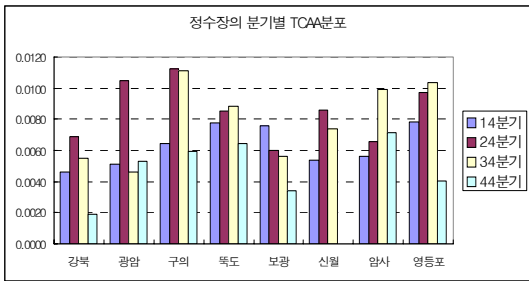


Figure 19. Quarterly variation of TCAA in finished water

분기별 정수(월간정수 시료)와 수도꼭지수(노후관 수도꼭지 시료)에서 할로아세트산의 구성 성분 중 DCAA와 TCAA의 분포를 그림 20과 21에 나타내었다. 정수에서의 경우 DCAA와 TCAA의 비율은 비슷하고 5월과 8월에 비교적 높은 농도를 나타낸다. 노후관 시료의 경우에는 그 비율은 거의 비슷하지만, 연중 뚜렷한 경향은 나타내지 않았다. 지속적인 모니터링이 필요하다고 판단된다.

결론

1. 휘발성유기화합물 20항목은 취수장 원수, 정수, 수도꼭지수 전 시료에서 불검출로 나타났다.
2. THMs의 경우 정수에서는 0.004 mg/L~0.045 mg/L, 배급수계통수에서는 0.005 mg/L~0.050 mg/L으로 검출되었으며, 전체의 96%가 0.030 mg/L이내였으며 모든 시료가 0.050 mg/L이내의 분포를 나타내었다.

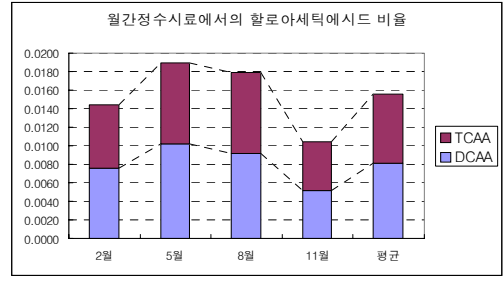


Figure 20. Ratio of HAA in finished water

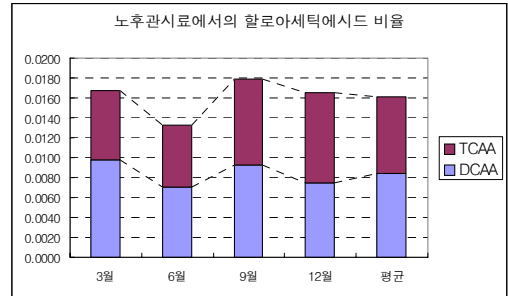


Figure 21. Ratio of HAA₂ in tap water distributed through aged pipes

3. THMs 중 클로로포름이 차지하는 비율이 정수, 수도꼭지수에서 모두 81%로 정수와 수도꼭지수에서의 비율이 차이가 없었다.
4. 디클로로아세토니트릴(DCAN)의 경우 원수 불검출~0.0041 mg/L, 정수 0.0007~0.0044 mg/L, 직수 0.0008~0.0050 mg/L, 탱크수 0.0019~0.0065 mg/L의 농도 범위로 검출되었고, 클로랄 하이드레이트(CH)의 경우 원수 불검출~0.0041 mg/L, 정수 0.0013~0.0062 mg/L, 직수 0.0019~0.0074 mg/L, 탱크수

- 0.0029~0.0086 mg/L의 농도 범위로 검출되었다.
5. 급수과정별 평균 농도변화는 DCAN의 경우 정수 0.0021 mg/L, 탱크수 0.0033 mg/L로 단계적으로 증가하여 57.1%의 증가율을 보였고, CH의 경우 정수 0.0034 mg/L, 탱크수 0.0053 mg/L로 단계적으로 증가하여 55.9%의 증가율을 보였다.
 6. 총 301회의 정수, 수도꼭지수 시험 결과 트리클로로아세토니트릴(TCAN)과 디브로로아세토니트릴(DBAN)은 검출되지 않았다.
 7. 디클로로아세트산(DCAA)의 경우 원수 불검출~0.0107 mg/L, 정수 0.0032~0.0112 mg/L, 직수 0.0027~0.0129 mg/L, 탱크수 0.0025~0.0140 mg/L의 농도 범위로 검출되었고, 트리클로로아세트산(TCAA)의 경우 원수 불검출~0.0100 mg/L, 정수 0.0024~0.0180 mg/L, 직수 0.0033~0.0215 mg/L, 탱크수 0.0038~0.0223 mg/L의 농도 범위로 검출되었다.
 8. 급수 과정별 평균농도변화는 DCAA의 경우 정수 0.0062 mg/L 탱크수 0.0085 mg/L로 단계적으로 증가하여 37%의 증가율을 나타내었고, TCAA의 경우 정수 0.0074 mg/L, 탱크수 0.0109 mg/L로 단계적으로 증가하여 47.3%의 증가율을 나타냈다.
 9. Santa Clara Valley Water District, 1995, HAAs SOP
 10. Santa Clara Valley Water District, 1993, HANs SOP
 11. Utah Department of Health, 2000, Haloacetic Acids Microextraction Method.

참고문헌

1. 국립환경연구원, 1997, 환경오염물질 측정분석 정도관리 종합지침
2. 서울시 수도기술연구소 편, 2000, 상수계통의 염소소독부산물 조사 연구, 수기연 2001-R-4/78.
3. 서울특별시 상수도사업본부, 1997, 수질측정정도 향상을 위한 안내서.
4. 환경부, 1999, 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태 조사(7차), 한국과학기술연구원.
5. AWWA, APHA, WEF, 1998, Standard Method for the Examination of Water and Wastewater. 20th Ed.
6. G.H.Jeffery 외 3인, 1989, Textbook of Quantitative Chemical Analysis Fifth Edition.
7. Lawrence H.Keith, 1992, E.P.A.' s Sampling and Analysis Methods.
8. Orange County Water District, 1996, EPA method 551.1 SOP.

국 문 요 약

서울시의 취수원수, 정수 및 수도꼭지수 중 휘발성유기화합물 20항목과 소독부산물 12항목을 검사하여 그들의 분포특성을 파악한 결과들은 다음과 같다. 휘발성유기화합물 20항목은 전 시료에서 검출되지 않았으며 소독부산물 중 트리클로로아세토니트릴(TCAN)과 디브로모아세토니트릴(DBAN)도 검출되지 않았다. 트리할로메탄(THMs)은 0.004 mg/L~0.050 mg/L, 디클로로아세토니트릴(DCAN)은 0.0007 mg/L~0.0065 mg/L, 클로랄하이드레이트(CH)는 0.0013 mg/L~0.0086 mg/L의 범위로 검출되었다. DCAA의 경우는 0.0025 mg/L~0.0140 mg/L,, TCAA는 0.0024 mg/L~ 0.0223 mg/L의 범위로 검출되었다. 또한 이들 소독부산물들은 정수에서 보다 배급수계통에서 증가되는 것으로 나타났다.