

하절기 상수도계통에서 소독부산물 분포특성에 관한 연구

수질연구부 미량물질과

김상은, 노방식, 장현성, 허영봉, 이수원, 한선희, 유명진*

Study on the Behavior of DBPs in two Drinking Water Systems in Summer

Sang Eun Kim · Bang Sik Rho · Hyun Seong Chang · Young Bong Heo · Lee Su-won · Sun Hee Han · Myong Jin Yu

1. 서론

음용수의 안전을 위해서 사용하는 소독제인 염소는 유기물과 반응하여 트리할로메탄류(THMs: Trihalomethanes), 할로아세트산류(HAAs: Haloacetic acids) 이외에 할로아세토니트릴류(HANs: Haloacetonitriles), 할로케톤류(HKs: Haloketones), 알데하이드류(aldehydes), 클로로피크린(chloropicrin), MX, chlorophenols 등의 소독부산물을 발생시킨다. 이들 소독부산물의 일부는 발암성이나 돌연변이성을 나타낸다고 알려져 있다. THMs와 같은 소독부산물이 생성된다는 사실이 보고된 이래, 미국에서는 THMs 뿐만 아니라 HAAs, HANs, 클로랄 하이드레이트(chloral hydrate; CH)와 같은 물질에 대하여 전국적으로 모니터링 하였고, 이의 결과를 토대로 『소독제와 소독부산물 규칙(Disinfectant/Disinfection by-product Rule)』에 따라 2004년 1월부터 THMs 80 µg/L, HAAs 60 µg/L로 규제하고 있다. 국내에서도 먹는물 수질기준을 선진국 수준으로 강화하기 위하여 2002년 7월부터 먹는 물 기준항목을 48개에서 55개로 확대하였는데, 추가된 주요항목이 HAAs, HANs 등의 소독부산물이며, 폼알데하이드(formaldehyde), 모노클로로아세트산(MCAA: monochloroacetic acid) 등이 환경부 감시항목으로 추가되었다.

소독부산물의 형성에는 수온, 소독제 투입농도, 유기물의 농도 등 다양한 인자가 영향을 미치며, 소독제로서 염소의 투입량을 높일수록, di-, mono- 염소 치환체보다 tri-염소 치환체 HAAs의 생성이 증가하고, THMs보다 HAAs의 생성이 증가한다. 또한 염소 투입량이 증가할수록 반응 중간에 생성되는 소독부산물인 1,1,1-trichloroethane(1,1,1-TCA), DCAN과 염소가 직접 반응하여 이들의 농도가 감소한다고 보고된 바 있다(Singer, P.C, 1994).

수온과 수질의 계절적 변화가 심한 지역에서 소독부산물의 분포를 조사한 결과 여름과 가을의 THMs의 농도가 5배가량 높았고 HAAs의 경우 봄철에 겨울보다 4배 높았다(Manuel J. Rodriguez, 2004).

음용수 처리 및 배급수 계통에서도 염소 소독부산물의 분포가 계절적, 공간적인 영향을 많이 받고 있다. 장마철이나 집중 호우시 토양의 유기물질의 유출을 증가될 수 있으며 처리수와 배급수 계통에서 염소 소독부산물의 발생이 수원의 특성과 정수장의 운전인자에 따라 다양하지만 일반적으로 가장 중요한 영향인자는 NOM의 특성과 양으로 알려져 있다(Zumstein, J., J. Baffle, 1989).

본 연구에서는 다른 계절보다 소독부산물이 많이 발생하는 시점인 하절기를 대상으로, 정수처리 공정이 상이한 A와 B 정수장에 대해 전염소 처리에 따른 착수정수, 침전지 상징수, 여과수, 정수와 배급수 계통 중 배수지 전후, 수요가의 저수조 등을 거친 물에서 THMs, HAAs, HANs, chlroal hydrate,

* 서울시립대학교 환경공학부

chloropicrin 등의 소독부산물의 농도 변화와 분포 특성을 조사 연구하였다.

장마로 수온은 낮지만 원수의 탁도가 높아 전염소 주입량이 많은 경우와 하절기 원수 수온이 높은 경우로 나누어 하절기 상수처리와 배급수 계통에서 소독부산물의 발생특성에 대하여 조사 연구하였다.

2. 연구방법

2.1 시약

THMs 표준물질은 methanol에 200 mg/L이 용해되어 있는 Supelco사의 제품을 사용하였고, HAAs 과 HANs 표준물질은 MTBE에 각각 20 mg/L, 5000 mg/L이 용해되어 있는 Accustandard사 제품을 이용하였다.

2.2 전처리 과정

THMs은 US EPA 524.2, HANs과 클로랄 하이드레이트는 US EPA 551.1, 할로아세트산은 US EPA 552.3로 시험하였다.

2.3 기기분석조건

THMs의 전처리 기기로는 Tekmar 3000 concentrator Purge & Trap, 분석기기로는 Agilent 6890N GC, 검출기로는 Agilent 5975 MSD를 사용하였다. 할로아세토니트릴과 클로랄 하이드레이트의 분석기기는 Agilent 6890 GC/ECD를 사용하였다. 할로아세트산의 경우에는 Varian CP-3800 GC/ECD를 사용하였다. 소독부산물별 기기분석조건은 Table 1과 같다.

2.4 시료채수

서울에 소재하는 A 정수장은 맥동식 침전시설을 운영하는 정수장으로 착수정에서 전염소 처리를 한다. B 정수장은 횡류식 침전시설을 운영하고 있으며 취수장에서 정수장으로 원수를 운반하는 도수관로 내에서 전염소 처리를 하고 있다. 정수장내 시료의 채수는 착수정수, 침전지 상징수, 여과수, 정수를 채수하였고, 배급수 시스템에서는 배수지 전, 후 지점, 배급수관에서 분기된 수요가의 수도물, 아파트 저수조를 통과한 수도물을 채수하였다.

Table 1 소독부산물 분석기기 운영 조건

기기	기기운영조건										
THMs (GC/MS)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Column : HP-VOC (60 m× 0.32 mm I.D× 1.8 μm film thickness) ◦ Injection mode : splitless ◦ Injection port temp. : 250 °C ◦ Carrier gas : He at 1.0 mL/min ◦ Oven temp. program : 40 °C(2 min) → 10 °C/min → 120 °C(2 min)→10 °C/min→ 210 °C(9 min) ◦ MS Source : 230 °C ◦ MS Quad. : 150 °C 										
HANs CH (GC/ ECD)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Column : DB-1 (30 m × 0.25 mm × 1 μm, film thickness) ◦ Carrier Gas : He at 1.0 mL/min ◦ Injection port temp. : 200 °C ◦ Detector temp. : 290 °C ◦ Column Oven temp. program : <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Initial Temp.</th> <th style="text-align: left;">Rate</th> <th style="text-align: left;">Temp</th> <th style="text-align: left;">Rate</th> <th style="text-align: left;">Final Temp</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>40 °C(hold 2 min)</td> <td>5 °C/min</td> <td>120 °C(5 min)</td> <td>10°C/min</td> <td>210°C(3 min)</td> </tr> </tbody> </table> ◦ Retention Time : 35 min 	Initial Temp.	Rate	Temp	Rate	Final Temp	40 °C(hold 2 min)	5 °C/min	120 °C(5 min)	10°C/min	210°C(3 min)
Initial Temp.	Rate	Temp	Rate	Final Temp							
40 °C(hold 2 min)	5 °C/min	120 °C(5 min)	10°C/min	210°C(3 min)							
HAA5 (GC/ ECD)	<ul style="list-style-type: none"> ◦ Column : DB-1701 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, film thickness) ◦ Carrier Gas : He at 1.0 mL/min ◦ Splitless injection with 30 second delay at 35 °C ◦ Injection port temp. : 200 °C ◦ Detector temp. : 260 °C ◦ Column Oven temp. program <table style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Initial temp.(hold time).</th> <th style="text-align: left;">Rate</th> <th style="text-align: left;">Temp(hold time)</th> <th style="text-align: left;">Rate</th> <th style="text-align: left;">Final temp(hold time)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>35 °C(10 min)</td> <td>5 °C/min</td> <td>75 °C(15 min)</td> <td>5 °C/min</td> <td>135 °C(2 min)</td> </tr> </tbody> </table> ◦ Retention Time : 52min 	Initial temp.(hold time).	Rate	Temp(hold time)	Rate	Final temp(hold time)	35 °C(10 min)	5 °C/min	75 °C(15 min)	5 °C/min	135 °C(2 min)
Initial temp.(hold time).	Rate	Temp(hold time)	Rate	Final temp(hold time)							
35 °C(10 min)	5 °C/min	75 °C(15 min)	5 °C/min	135 °C(2 min)							

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 실험원수 수질특성

실험 대상인 A와 B정수장의 하절기 7, 8, 9월 원수의 수질 변동 추이는 그림 1과 같다. 수온은 두 곳의 취수원수가 실험기간 동안 20 °C 이상을 나타냈으나 7월 중순 장마기간에는 20 °C 이하를 나타내기도 하였다. 수온의 경우 A와 B 정수장의 취수원수가 유사한 온도 분포를 보였다.

암모니아성 질소는 팔당댐수를 취수하는 A 취수원수와 왕숙천의 영향을 받는 B 정수장 취수원수가 상호 다른 농도분포를 나타내고 있었다. 장마철인 7월 중순경이 암모니아성 질소 농도의 변화가 큰 것이 파과점 염소주입을 하는 전염소처리 방식에서 같은 기간이라도 전염소 주입량이 다르게 나타나는 원인이 되었다.

총유기탄소의 농도분포는 장마철인 7월경에 2~3 mg/L에서 변화가 심하다가 8월 이후에 2 mg/L 전후로 일정하게 유지되고 있었고 COD 농도는 A원수가 B원수보다 높은 농도 분포를 보이다가 장마철인 7월 중순에 농도 변화가 심하다가 8월 이후 일정하게 A원수의 농도가 높았다. 그림 1에 하절기 A와 B 취수원수의 수온, 암모니아성 질소, SS, COD의 농도를 나타내었다.

3.2. 하절기 염소처리와 소독부산물 생성능

하절기 A, B정수장의 전염소 투입 특성을 보면 장마철 초기에 집중 강우에 따른 오염물질의 유입 증가로 B정수장의 전염소 투입량이 최대 5 mg/L 까지 증가하였음을 알 수 있다. 하지만 후염소 투입량의 경우 두 정수장 모두 1 mg/L 내외로 일정한 수준을 유지하고 있었다. 하절기 소독부산물의 생성의 주요요인이 전염소 투입량에 기인함을 알 수 있었고 하절기의 소독부산물의 생성량을 줄이기 위해서 전염소 투입량을 적절히 조절할 필요가 있었다.

그림 2는 장마철에 A와 B정수장의 염소투입량/TOC를 일정하게 조절하여 투입하고 온도를 25 ℃로 유지시킨 후에 4시간, 24시간, 48시간 경과한 후에 THMs와 HAAs가 생성된 농도를 나타낸 것이다. B정수장의 경우 A 정수장 원수와 비교하여 단위 TOC 농도에 따른 염소주입농도에 따라 THMs, HAAs이 높게 생성되었다. THMs의 경우 염소 주입농도를 높임에 따라 THMs의 발생량이 A 정수장 원수에서 더 높았다.

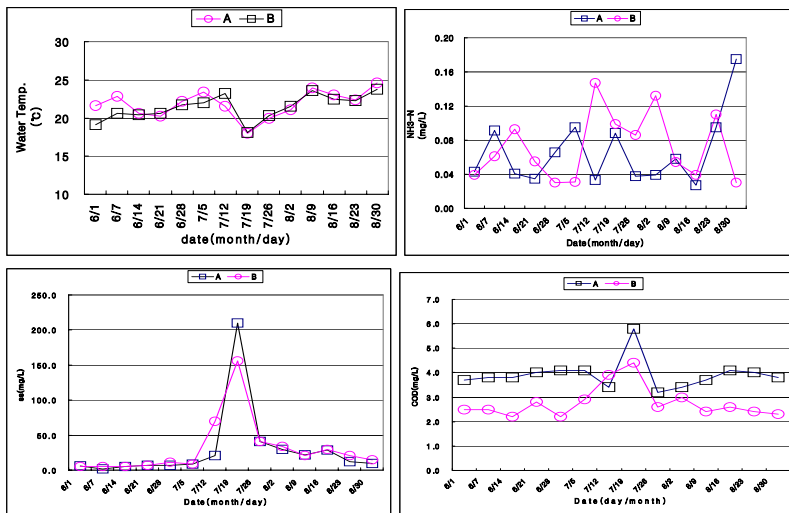


그림 2 하절기 A와 B 취수원수의 수질특성

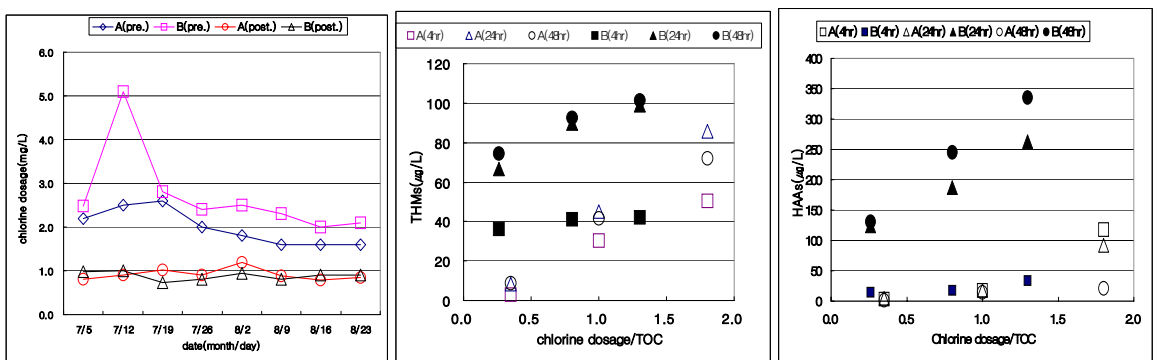


그림 3 정수장 전·후염소 투입량과 THMs, HAAs의 생성능

3.3 정수처리공정의 소독부산물 분포특성

A, B 정수장 모두 전염소 처리된 원수는 잔류염소가 침전지 상정수나 여과수에 이르면 대부분 모두 소멸되고 여과 공정 이후에 후염소 처리에 의해서 잔류염소가 유지되는 특성을 보이고 있었다. 정수처리 공정이 진행됨에 따라서 잔류염소가 소모됨에도 불구하고 THMs의 경우 농도가 계속 증가하였다. HAAs의 6종 화합물중 주로 검출되는 TCAA, DCAA는 정수처리 공정별로 지속적으로 증가하는 THMs와는 다른 농도 분포 특성을 보였다. 즉, DCAA는 전염소를 투입한 후 얼마 되지 않은 착수정수에서 농도가 가장 높았다가 침전지 상정수, 여과수에 이르면 농도가 50%이상 감소되었고 정수에 대하여 염소를 처리한 후에는 다시 농도가 급격히 증가하는 특성을 보였다. TCAA는 침전지 상정수까지 농도가 증가하다가 여과수에서는 감소하는 특성을 보였다. 전염소 투입 위치가 다른 두 정수장에 대하여 조사한 결과, 취수장에서 전염소 처리를 하는 B정수장의 경우 침전지 상정수에서 가장 높은 농도를 보였으나, 착수정 부근에서 전염소 처리를 하는 A 정수장에서는 여과수에서 농도가 가장 높았다. A 정수장의 정수처리 공정에서 전염소 처리에 따른 소독부산물의 발생비(HAAs/THMs)를 살펴보면 전염소 처리수, 침전지 상정수, 여과수로 공정이 진행될수록 4.54, 1.98, 0.13으로서 초기 공정에서는 HAAs의 발생이 높았고 후속공정으로 진행할수록 HAAs의 농도는 감소하고 THMs의 농도는 증가하여 소독부산물의 발생비가 역전되었다. 이러한 경향은 B 정수장에서도 유사하게 나타났다. 이러한 결과는 HAAs의 생성속도가 THMs 보다는 빠르다는 것을 나타내며, 생성된 HAAs는 잔류하는 염소와 반응하여 다른 부산물로 변화하거나 미생물에 의해서 분해되는 등 다양한 요인에 의해서 감소되고 있었다.

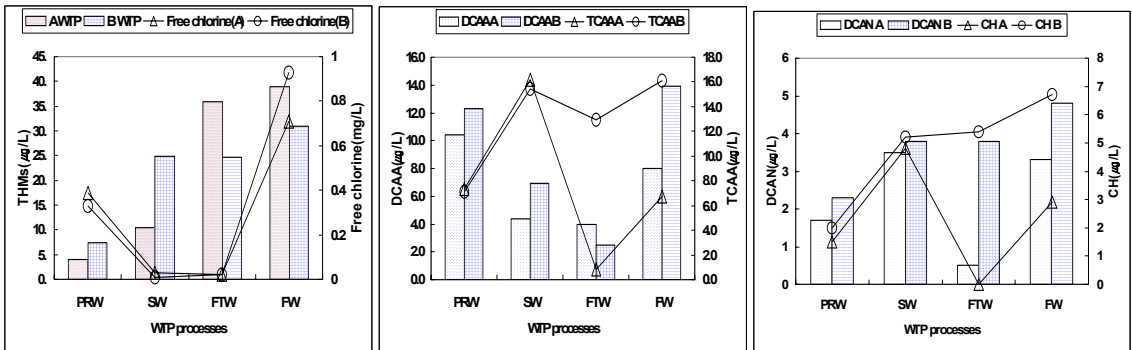


그림 4 A,B 정수장에서 공정별 소독부산물 농도 변화

3.4 배급수 시스템에서 소독부산물 분포특성

정수장에서 염소를 투입한 후 정수에서 측정된 잔류 염소량은 A 정수장에서 0.7 mg/L, B 정수장에서 약 0.9 mg/L 수준이었고 관망에서 측정된 최저 잔류염소량은 0.3 mg/L 정도로서 0.4 ~ 0.6 mg/L의 염소가 소모되었다. 그림 4에 보인바와 같이 배급수 시스템에서 THMs의 농도 증가는 약 10 µg/L 정도 상승하는 것으로 나타났다. 즉 A 정수장 수계의 경우 약 40 µg/L에서 50 µg/L으로, B 정수장 수계에서는 30 µg/L에서 40 µg/L으로 상승하였다. THMs의 농도는 배수지 전후에서 최대 농도에 도달하였고 이후에는 일정하게 유지되었다. 반면 HAAs 중 DCAA, TCAA 농도는 배수지를 거치면서 약 50 % 가량 상승하여 최대값을 보이다가 관망로 갈수록 농도가 다시 감소하는 등 농도 변화가 크게 나타났다. HAAs/THMs의 비는 배급수 계통에서 일정 지점까지 상승하다가 관망의 말단지점에 근접할수록 낮아졌다. 그러나 정수장내 공정수와 같이 급격한 변화를 보이지는 않았다. 클로랄 하이드

레이트, DCAN은 A정수보다 B의 정수가 높은 농도를 보이고 있었고 10 $\mu\text{g/L}$ 부근의 농도 분포를 보였다.

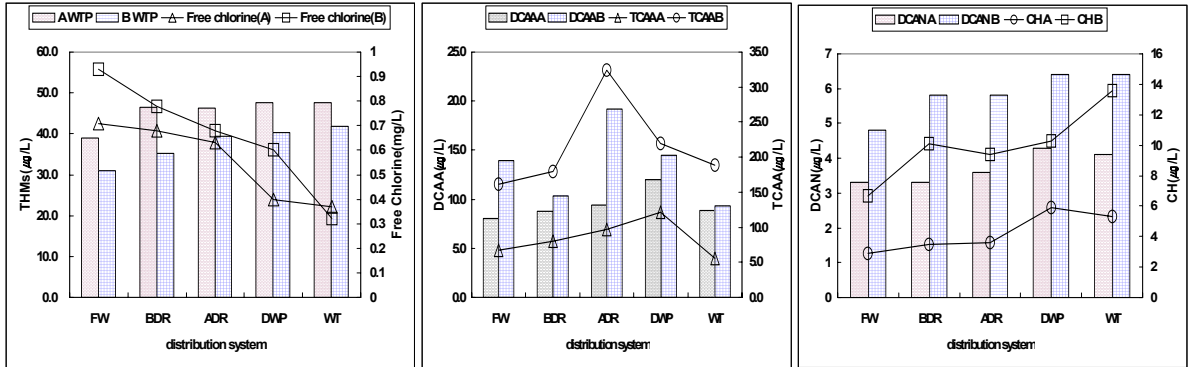


그림 5 A와 B 정수장의 배급수시스템에서 소독부산물 농도변화

4. 결론

하절기 THMs의 형성은 전 염소 처리에 의해 A 정수장의 경우 약 75%, B 정수장의 경우 약 60%가 형성되었다. 후염소 처리에 의해서는 각각 25%, 40%의 THMs의 농도가 증가하여 전염소처리가 THMs 발생의 주요 요인임을 확인할 수 있었고 배수지 전·후 지점에서 최대 농도를 보였고 관망 말단 지점에서는 일정하게 유지되었다. HAAs는 THMs의 농도 분포와는 달리 전염소 처리수나 침전지 상정수에서 최대값을 보이다가 공정이 진행될수록 농도가 감소하는 특성을 보였다. 배급수 시스템에서는 배수지 전후에서 가장 높은 농도를 나타내다가 이후에는 감소하는 특성을 보였다. 따라서 이러한 변화특성은 THMs나 HAAs의 잔류하는 농도를 조사하기 위해서는 샘플링 지점 선정을 중요한 요소로서 고려하여야 할 것으로 판단되었다.

팔당댐 상류의 원수를 이용하는 A정수장의 소독부산물 발생시 THMs가 가장 높은 비율을 차지하고 있었고, 반면 왕숙천의 영향을 받고, 잠실 수중보 상류의 원수를 사용하는 B 정수장의 소독부산물은 A 정수장에 비하여 HAAs, HANs, 클로랄 하이드레이트의 농도가 높았다. 6종의 HAAs 화합물 중 TCAA, DCAA 2종의 화합물이 주로 검출되는 소독부산물이었다.

참고문헌

1. Singer, P. C. 1994, Control of Disinfection By-products in Drinking Water, Jour. of Env. Eng., 120(4):727
2. Rodriguez, J. M., Levallois, P., 2004, Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in Drinking water distribution system, Water Research 38(2004) 4367-4382
3. Zumstein, J., Baffle, J., 1989. Circulation of Pedogenic and Aquagenic Organic Matter in an Eutrophic Lake. Water Res., 23(2):229.
4. Hyun Seong Chang, et al., Characteristics of Disinfection Byproducts in Tap Water of Seoul, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 2, pp. 216-226, April, 2006.