

## 서울지역 먹는물공동시설에서의 브롬이온( $\text{Br}^-$ ) 및 브롬산염( $\text{BrO}_3^-$ ) 분포조사

음용용수팀

홍주희 · 김현상 · 엄정훈 · 길혜경 · 김은숙  
노방식 · 김현국 · 김정연 · 이만호 · 엄석원

### **Distributions of the Bromide( $\text{Br}^-$ ) and Bromate( $\text{BrO}_3^-$ ) Concentrations in Natural Spring Waters within the Seoul Area**

*Drinking & Ground Water Team*

**Ju-hee Hong, Hyun-sang Kim, Jung-hoon Um, Hye-kyung Kil,  
Eun-sook Kim, Bang-sik No, Hyun-kook Kim, Jung-yeon Kim,  
Man-ho Lee and Seok-won Eom**

#### **Abstract**

This study was conducted to investigate the bromide and bromate concentrations in natural spring waters within the Seoul area. The bromide concentrations in natural spring water ranged from  $1 \mu\text{g/L}$  to  $181 \mu\text{g/L}$  (average  $22 \mu\text{g/L}$ ) for April, and from  $1 \mu\text{g/L}$  to  $123 \mu\text{g/L}$  (average  $21 \mu\text{g/L}$ ) during October. In most spring waters, the concentrations of bromide ranged from  $10 \mu\text{g/L}$  to  $30 \mu\text{g/L}$ . When ozonation is performed on water containing bromide ions, they are oxidized to bromate ions; an inorganic disinfection by-product. Bromate ions are possibly carcinogenic; therefore, the bromate concentrations in ozonated spring waters were investigated. In two ozonated spring waters, the concentrations of bromate were below the MDL but in the other spring waters, the concentrations ranged from  $1.3 \mu\text{g/L}$  to  $7.8 \mu\text{g/L}$ . Even though a sample may contain a lower bromide concentration, it may contain a higher bromate concentration, depending on the water conditions. The bromate concentration of ozonated water can varied depending on the CT value, amount of water usage and water quality, such as dissolved organic substances, and pH, etc.

**Key words** : bromide, bromate, ozonation, natural spring water

## 서 론

브롬이온은 지질에 기인하거나 해수의 침입, 인간 활동에 의하여 수계로 유입될 수 있다. 메틸브로마이드(methyl bromide)와 에틸렌 디브로마이드(ethylene dibromide)가 곡물이나 토양경작에 사용되기도 하고, 유연연료에 혼합되기도 한다. 일단 토양에 함유되면 분해되어 지하수나 지표수로 침출된다. 브롬이온은 겨울철 도로에 살포하는 제설제에 일부 혼합되어 있기도 하며, 브롬이온을 함유하고 있는 물질이 하수나 폐수를 통하여 유입되기도 한다(1). 일반적인 자연수 중에는 지질의 영향에 의해 1 mg/L이하의 농도가 함유되기도 하며 해안가 근처에서는 더 높은 농도를 나타내고, 하·폐수 오염에 의하여 그 농도가 상승할 수 있다(2). 인체에 대한 영향은 알려진 바 없으나 브롬이온이 다량 존재하는 물을 고도정수처리공정의 하나인 오존소독 과정을 거칠 경우 인체에 유해한 소독부산물인 브롬산염을 형성할 수 있어 문제가 된다(3).

오존소독부산물인 브롬산염은 1993년 인체 발암가능물질로 분류되어 WHO, US EPA 등에서 음용수의 기준이 제정되었다. 동물실험 결과 과량의 경구 투여시 신장중양, 중피종 등을 유발할 수 있음이 밝혀졌다(4). 브롬산염은 오존과 반응하여 차아브롬산염, 아브롬산염, 브롬산염의 산화단계를 거쳐 생성된다(5). 또한 오존처리 시 브롬산염의 생성에 영향을 미치는 인자들로는 pH, 초기 브롬이온농도, 오존주입량, 무기탄소 함량, 수중 DOC(Dissolved Organic Carbon), 암모니아 농도 등이 있는 것으로 알려져 있다(6).

서울시내 약수터(이하 먹는물공동시설)의 부적합 요인은 70% 이상이 미생물이다. 따라서 지방자치단체에서는 먹는물공동시설에 살균, 소독시설의 도입을 검토하고 있는 추세이며 UV소독시설과 오존소독시설을 주로 설치하고 있다.

본 연구는 서울시내 먹는물공동시설에 대한 브롬이온 농도를 조사, 분석하고 오존소독 시 브롬산염의 생성가능성을 예측해 보고자 하였다. 또한, 현재 오존소독시설이 도입된 먹는물공동시설을 대상으로 브롬산염 농도를 조사하여 먹는물공동시설

에 대한 안전성을 확보하고자 하였다.

## 연구 방법

### 1. 시료채취

2010년 현재 서울시 관내에서 지정된 먹는물공동시설은 총 308지점이며 이 중 폐쇄, 수원고갈, 폭우피해 등으로 채수가 불가능한 지점을 제외한 299지점에 대한 브롬이온 조사를 2010년 4월과 10월 2차례에 걸쳐 수행하였다.

현재 오존소독시설이 도입되어 있는 먹는물공동시설 총 10지점 중 고장으로 인하여 가동 중지된 2개소를 제외한 8개 지점에 대하여 브롬산염 검사를 실시하였다. 시료는 오존소독기 가동상태를 확인 후 음수대에서 채수하였다.

현재 사용중인 오존발생기는 기기규격상의 오존발생량이 300 mg/hr, 기체발생량이 20 L/min 이다. 이를 바탕으로 계산된 오존주입량은 0.25 mg/L이었다(7). 오존주입량을 조절할 수 있는 장치는 없었고 가동시간과 휴지시간을 조절함으로써 주입농도를 변화시킬 수 있었다. 오존소독은 그림 1과 같이 물탱크의 물을 일부 펌프로 끌어올려 오존소독 후 다시 물탱크로 순환하는 과정을 반복하여 이루어졌으며, 소독이 끝난 후 물탱크에서 보관중인 물이 음수대로 공급되는 방식이다. 따라서 물탱크의 잔류량과 물사용량에 따라 실제적인 오존접촉농도는 다를 것으로 판단한다. 실제 설치된 소독기의 모습은 그림 2와 같다.

### 2. 분석 방법

분석장비는 Dionex사(USA)의 ICS-5000 reagent-free ion chromatograph system을 사용하였다. 브롬이온과 브롬산염을 전도도검출기를 이용하여 정량한 후 acidified KI 시약으로 브롬산염을 발색하여 UV 검출기로 재차 확인하는 방법을 사용하였다. 전도도검출기만을 이용하는 일반적인 이온류 분석법과 달리 발색법으로 재차 확인하는 이유는 전도도 검출기상의 브롬산염의 피크가 염소이온의 거대피크에 근접하여 검출되므로 일반적으로 염소이온이 다량 존재하는 지하수 시료의 경우

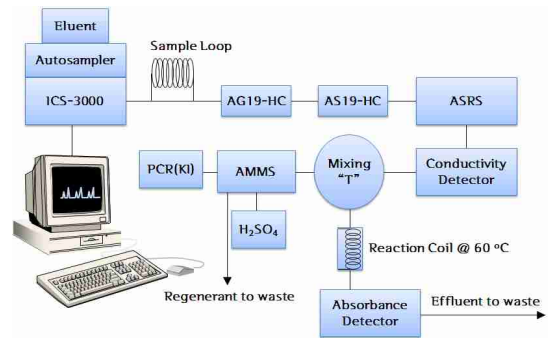


**Fig. 1.** Ozonation system configuration.



**Fig. 2.** Picture of ozonation system.

브롬산염의 정량에 영향을 받을 가능성이 있기 때문이다. 분석흐름도는 그림 3과 같으며 분석조건은 표 1과 같다. 분석용 시료는 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과하여 주입하였으며 표준용액은 Accustandard사의 1,000 mg/L 표준원액을 희석하여 사용하였다. 브롬이온과 브롬산염의 검출한계는 7회 반복분석을 통하여 산출하였으며 검정곡선의 직선성과 함께 표 2에 나타내었다. 또한 표준용액 및 시료의 크로마토그램은 각각 그림 4와 그림 5와 같다.



**Fig. 3.** IC system configuration for bromate analysis.

**Table 1.** Operation conditions of IC for bromide and bromate analysis

Columns	AG19-HC / AS19-HC, 4 mm
Suppressor	ASRS ULTRA II, external water mode
Eluent Flow	1.0 mL/min
Sample Injection Volume	1,000 $\mu\text{L}$
Eluent	8 mM KOH from 1~10 min 8~50 mM from 9~18 min return to 8 mM at 21 min
Temperature	30°C
Run time	37 min
PCR(Post Column Reagent)	Acidified potassium iodide(KI)
PCR Flow	0.3 mL/min
Postcolumn Temp	80°C

**Table 2.** Linearity and MDLs for Br<sup>-</sup> and BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>(UV and CD detection)

Analyte	Detector	Range (μg/L)	Linearity (r <sup>2</sup> )	Calculated MDL, n=7 (μg/L)	Calculated MRL (μg/L)
Br <sup>-</sup>	CD	1~100	0.9804	0.23	0.73
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CD	0.5~50	0.9993	0.15	0.48
	UV	0.5~50	0.9982	0.21	0.67

## 결과 및 고찰

### 1. 브롬이온 분석결과

2010년 4월 286개 지점, 10월 299개 지점의 먹는물공동시설에 대한 브롬이온의 농도조사를 수행한 결과 각각 1~181 μg/L(평균값: 22 μg/L), 1~123 μg/L(평균값: 21 μg/L)의 범위로 나타났다. 그림 6, 그림 7과 같이 대부분 지점이 10~30 μg/L의 값을 갖는 것으로 나타났다. 또한 서울시 먹는물공동시설 전 지점에서 브롬이온이 미량이나마 존재함이 확인되었다. 문헌에 따르면 브롬이온 100 μg/L 이하의 농도에서도 브롬산염은 생성 가능하다(2). 따라서 서울시내 먹는물공동시설에 오존소독시설을 도입할 경우 유기물농도, 오존접촉시간 등의 조건에 따라 브롬산염 생성 가능성이 있음을 의미한다.

그림 6과 같이 계절로는 전체적인 수질의 변화가 있었던 일부지점을 제외하고는 대체로 봄과 가을의 농도에는 통계적으로 유의한 차이가 나타나지 않았다.(paired t test, p=0.081)

지역별 먹는물공동시설의 브롬이온의 농도분포는 그림 8과 같다.

### 2. 브롬산염 분석결과

2010년 11월에 오존소독시설이 가동 중인 8개 먹는물공동시설(지점A~지점H)을 대상으로 브롬산염의 농도를 조사한 결과, 표 3과 같이 2개 지점에서 불검출, 6개 지점에서 1.3~7.8 μg/L의 범위로 나타났다.

C지점과 D지점의 경우 현장 도착 시 오존소독장치가 고장으로 가동중지 상태였으며 현장수리

직후 음수대가 아닌 오존소독기 후단에서 직접 채수하였다. 따라서 물탱크와 오존소독기를 반복 순환하며 접촉한 다른 지점에 비해 오존접촉시간이 짧았을 것으로 추정된다.

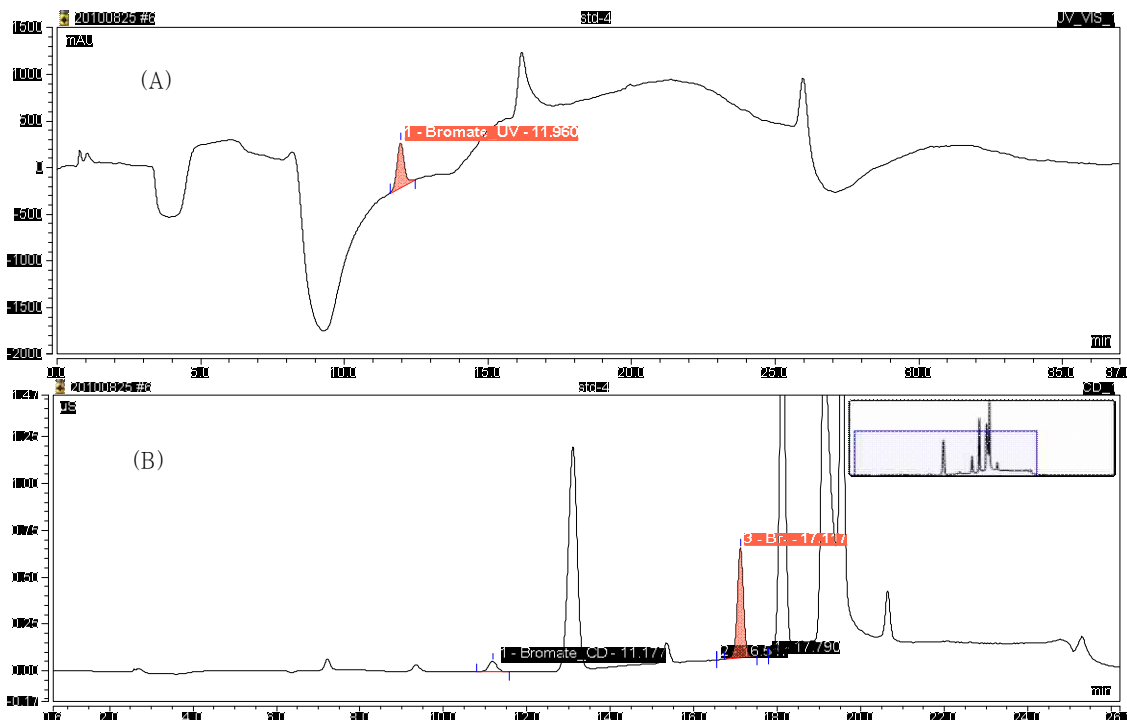
**Table 3.** bromate concentrations of ozonated spring waters

Sampling site	Bromate Conc. (μg/L)
A	5.2
B	N.D.
C	2.0*
D	1.3*
E	1.4
F	7.7
G	N.D.
H	7.8

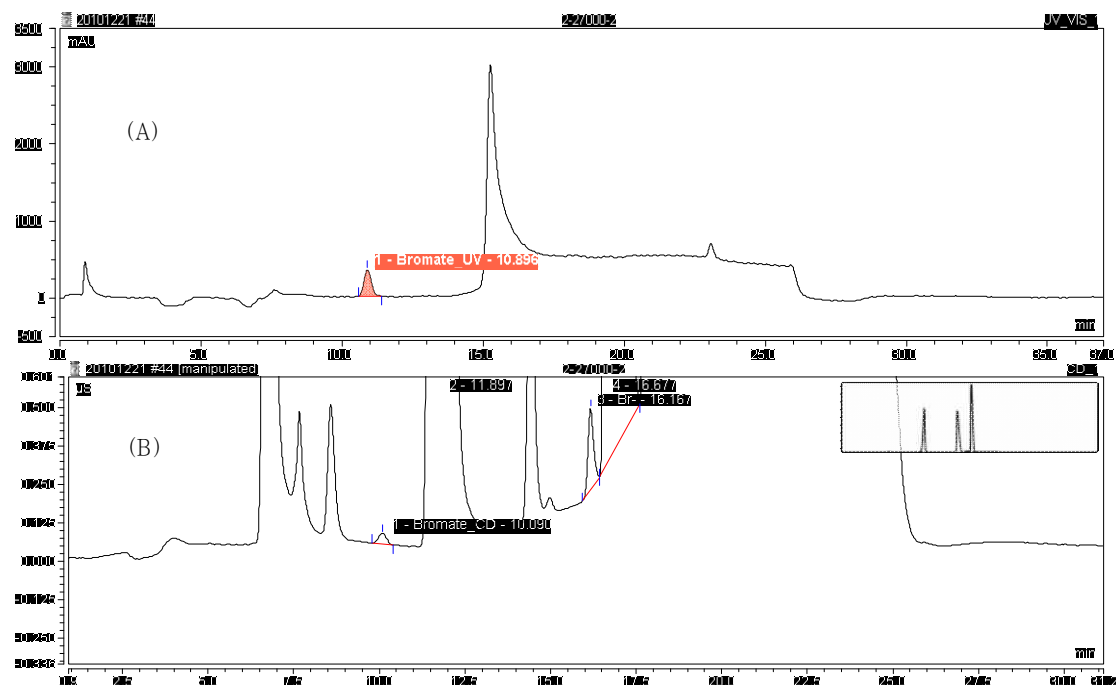
\* Sampling right after ozonation.

### 3. 브롬이온과 브롬산염의 상관관계

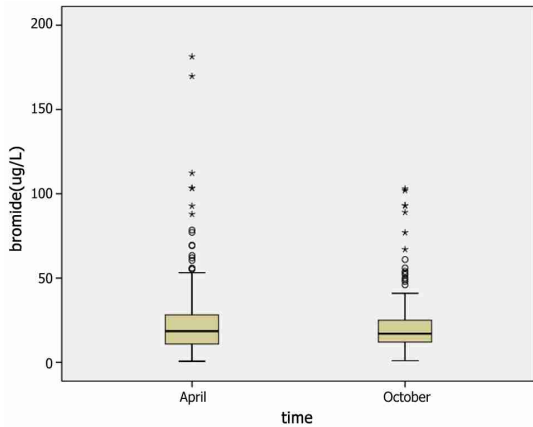
브롬이온이 브롬산염으로 산화되기 위한 조건으로는 브롬이온과 오존의 존재이다. 또한 이 반응에 영향을 미치는 인자들로는 오존과의 접촉시간, 수중유기물농도(Dissolved Organic Carbon), 암모니아성질소의 농도, 알칼리도, pH 등의 영향을 받는 것으로 알려져 있다(7). 브롬산염은 오존주입농도가 높을수록, 오존접촉시간이 길수록 브롬이온이 높을수록, 유기물이 적을수록, pH가 높을수록 더 많이 생성되는 것으로 알려져 있다(10).



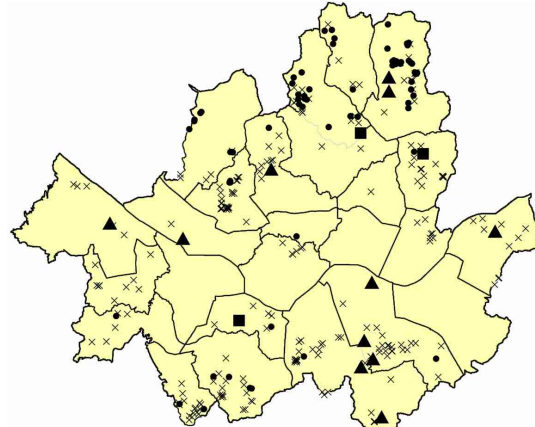
**Fig. 4.** Chromatograms of (A) bromate in UV detector and (B) bromate and bromide in conductivity detectors.



**Fig. 5.** Bromate and bromide chromatograms of ozonated spring water sample.

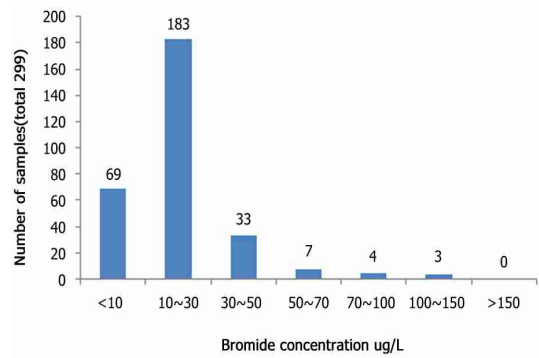
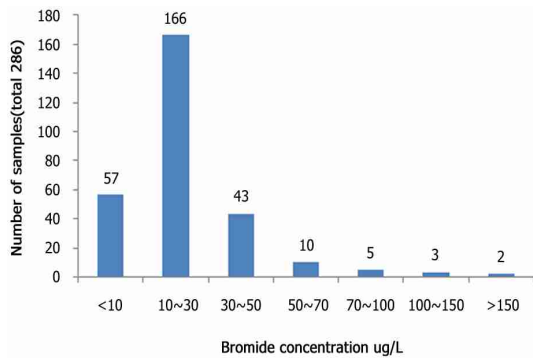


**Fig. 6.** Distribution of bromide concentrations in Seoul natural spring water. The horizontal lines in the box plot represent median values.



**Fig. 8.** Bromide concentrations of spring waters in Seoul.

- : < 10  $\mu\text{g/L}$
- × : 10  $\mu\text{g/L}$  ~ 50  $\mu\text{g/L}$
- ▲ : 50  $\mu\text{g/L}$  ~ 100  $\mu\text{g/L}$
- : > 100  $\mu\text{g/L}$

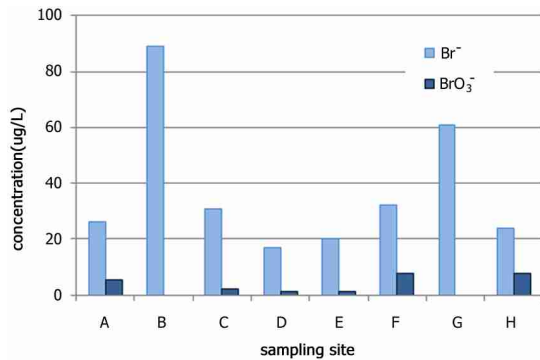


**Fig. 7.** Frequency distribution of bromide concentration in Seoul natural spring water April(left) and October(right).

2010년 11월 서울시내 오존소독시설이 도입·운영 중인 8개 먹는물공동시설을 대상으로 브롬이온과 브롬산염의 농도를 그림 9에 나타내었다. 수중의 브롬이온 농도가 오존소독 이후 브롬산염 농도로 변환되는 상관관계를 알아보기 위하여서는 오존소독이 이루어지기 전의 원수에서 브롬이온을 분석하여야 한다. 그러나 원수의 채수가 불가능한 현장 구조 때문에 오존소독기와 물탱크를 거쳐 나온 물을 음수대에서 채수하여 브롬이온의 농도를 측정하였다.

그림에서 보는 바와 같이 B지점과 G지점의 경우 브롬이온이 다른 지점 보다 월등히 높음에도 브롬산염은 검출되지 않았다. 반면 A, F, H지점의 경우 브롬이온이 20  $\mu\text{g/L}$ 안팎의 농도로 비교적 낮았으나 브롬산염은 5  $\mu\text{g/L}$  이상으로 높게 생성되었다.

B지점의 경우 탁도가 0.82 NTU로 다른 지점보다 높았으며 현장 확인 시 최근 수질의 변화로 오존소독기 전단의 필터가 여러 입자상 물질들로 인하여 쉽게 변하여 있었으며 필터수명이 급격히 줄



**Fig. 9.** Comparison of bromide and bromate concentration.

었다는 사실로 미루어보아 소독기 전단의 원수에 다량의 입자상 물질 및 유기물이 포함되어 있음을 추측할 수 있었다. 실제로 표 4에서 보는바와 같이 B지점의 과망간산칼륨소비량은 다른 지점 보다 높았다. 이로 미루어보아 원수에 다량의 입자상물질이 존재하여, 고탁도를 유발하는 입자상물질과 유기물이 잔류오존을 소모시켜 브롬산염의 생성을 방해한 것으로 판단된다.(9)

또한 표 4에서 보는바와 같이 G지점의 경우 염소이온, 증발잔류물, 경도 등의 항목에서 먹는물로 부적합한 것으로 나타났으며 과망간산칼륨소비량도 타지점보다 높아 잔류오존이 수중의 유기물을 산화시키는데 소모되어 브롬산염의 생성에 방해요

인으로 작용한 것으로 보인다. 수중유기물이 존재할 경우 오존이 유기물의 산화에 소모되어 브롬화된 유기물을 생성함으로써 브롬산염의 생성이 감소하였다는 연구결과가 존재한다(9).

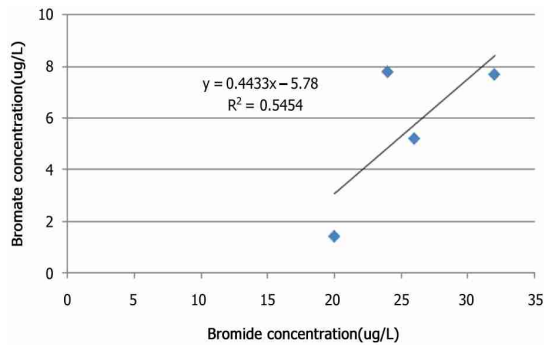
또한 연구결과에 따르면 동일조건에서 오존접촉시간이 증가할수록 브롬산염의 발생이 증가하는 것으로 나타났다. 초기에는 브롬산염의 발생이 거의 없다가 접촉시간이 어느 수준 이상이 되었을 때 브롬산염의 발생이 급격히 늘어났다(7). 따라서 본 연구의 결과에서 브롬산염이 검출되지 않은 B지점과 G지점의 경우도 먹는물공동시설 이용객의 감소로 물 사용량이 줄어들어 물탱크와 오존접촉조 사이의 계속되는 순환으로 접촉시간이 증가할 경우 브롬산염이 발생할 가능성이 있는 것으로 판단된다.

오존소독기의 고장으로 소독기 바로 후단에서 채수하여 충분한 접촉시간을 갖지 못했을 것으로 추정되는 C, D지점과 브롬산염이 검출되지 않은 B지점과 G지점을 제외한 나머지 네 지점에 대한 브롬이온과 브롬산염의 상관관계를 그림 10에 나타내었다.

조사지점의 수가 많지 않아 상관관계를 명확히 확인하기는 힘들었으나 그림에서 보는 바와 브롬이온의 농도와 브롬산염의 농도간의 양의 상관관계가 있는 것으로 나타났다.

**Table 4.** Comparison of water quality parameters at ozonated spring waters in Seoul(April, 2010)

No.	sampling site	Consumption of KMnO <sub>4</sub> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	Turbidity (NTU)	TDS (mg/L)
1	A	0.9	7	0.00	146
2	B	1.2	76	0.82	360
3	C	0.5	20	0.00	188
4	D	0.5	3	0.21	120
5	E	0.8	18	0.00	180
6	F	1.6	68	0.29	237
7	G	2.2	425	0.00	920
8	H	0.9	9	0.00	214



**Fig. 10.** Comparison of bromide and bromate concentration.

또한 A, E, H지점의 경우로 미루어보아 브롬이온이 비교적 낮은 농도에서도 브롬산염의 생성은 가능하였다. 따라서 이용객이 적은 시기에는 물탱크의 물이 오존과 계속 반복하여 접촉하게 되어 오존과의 접촉시간이 늘어날 수밖에 없는 현재의 소독시스템으로는 오존과의 접촉시간이나 수중 유기물 양의 변화 등에 따라 브롬산염 농도가 더 높아질 가능성이 있을 것으로 예측되어 지속적인 모니터링이 필요할 것으로 판단한다.

## 결 론

2010년 서울시 관내 먹는물공동시설을 대상으로 브롬이온과 브롬산염에 대한 분석을 시행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 2010년 4월 286지점, 10월 299지점의 먹는물공동시설에 대한 브롬이온의 농도조사를 수행한 결과 각각 1~181  $\mu\text{g/L}$ (평균값 : 22  $\mu\text{g/L}$ ), 1~123  $\mu\text{g/L}$ (평균값 : 21  $\mu\text{g/L}$ )의 범위로 나타났으며 대부분 지점이 10~30  $\mu\text{g/L}$ 의 값을 갖는 것으로 나타났다.
2. 서울시 관내 먹는물공동시설 중 오존소독시설이 도입·운영 중인 8개 시설을 대상으로 브롬산염의 농도를 조사한 결과 2개 지점에서 정량한계 미만으로 불검출되었고 나머지 지점에서는 1.3~7.8  $\mu\text{g/L}$ 의 수준으로 나타났다.

3. 오존소독시설이 운영 중인 8개 지점에서의 브롬이온과 브롬산염의 농도를 비교하여 본 결과, 브롬이온이 높으나 브롬산염이 검출되지 않은 지점은 타 지점에 비하여 유기물의 농도가 높았다.
4. 브롬산염이 검출된 4개 지점에 대한 브롬이온과 브롬산염의 상관관계를 살펴본 결과 양의 상관관계가 있는 것으로 나타났다.
5. 브롬이온과 브롬산염의 발생분포로 볼 때 브롬이온의 농도가 높지 않더라도 브롬산염은 생성가능 하였으며, 오존과의 접촉시간, 수량, 수질 등의 변화에 따라 그 농도는 더 높아질 수도 있을 것으로 예측된다.
6. 서울시내 먹는물공동시설 전 지점에서 브롬이온이 검출되어 오존소독시설 도입 시에는 면밀한 검토가 필요하며 현재 소독시설을 운영 중인 공동시설의 경우에는 브롬산염에 대한 지속적인 모니터링이 반드시 필요할 것으로 판단한다.

## 참고문헌

1. 환경부 : 오존 및 이산화염소에 의한 소독부산물 관리방안에 대한 연구. 2004.
2. APHA AWWA WEF : Standard methods for the examination of water & wastewater, 21st edition, 2005.
3. Gunten UV : Bromate formation in Advanced Oxidation Processes. AWWA, 88(6):53, 1996.
4. USEPA : Toxicological review of bromate (CAS No. 15541-45-4), In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System(IRIS), ERA/635/R-01/002, 2001.
5. Symons JM : Technical Note : Does Hydroxy Radical Oxidize Bromide to Bromate? AWWA, 89(6):106, 1997.



6. Kranser SW, Glaze WH and Weinverg, HS : Formation of control of bromate during ozonation of water containing bromide. JAWWA, 85(5):62, 1993.
7. Tyrovola K and Diamadopoulos E : Bromate formation during ozonation of groundwater in coastal areas in Greece. Desalination, 176:201~209, 2005.
8. Rodney SM, Brenton CN, Dennis EM and David ED : Bromide levels in natural waters : its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. Chemosphere, 57:329~335, 2004.
9. Peter J, Simon AP and Rosie S : Modeling bromate formation during ozonation. Ozone Science & Engineering, 29:429~442, 2007.
10. Mitrakas M and Simeonidis C : Conditions affecting bromate formation during ozonation of bottled water. Ozone Science & Engineering, 25:167~175, 2002.