

銅의 衛生學的 考察(2)

Consideration of the Copper in the Construction of Water Systems from a Hygienical Standpoint

金 永 浩*
Yung Ho Kim

4. 青水現象

4-1 青水現象이란 어떤 것인가

급수 금탕 配管을 銅管으로 사용한 빌딩이나 일반 가정에서 “물에 푸른기가 있다” 또는 “푸른색의 물이 나오는 것 같다”라는 경우가 있다. 그리고 이것이 “銅管에서 銅 이온이 흘러나온 때문이 아닌가?”라고 의심하는 경우도 있을 수 있다. 이러한 일들은 “물” 그 자체가 가지고 있는 성질로서 호수나, 강물이나, 바닷물이 푸르게 보이는 것과 같은 현상일뿐 銅 이온에 의한 것은 아니다.

일반적으로는 용기에 담겨있는 물을 들여다 볼 때 태양광선의 가시광선중 장파장측 에너지의 작은 빛은 수중이나 용기 벽면에 吸收되므로 육안으로는 푸른물로 보이는 것이다. 銅管뿐만 아니라 鋼管 등 다른 配管을 통하여 나온 물도 욕조나 변기에 담아 놓으면 푸르게 보이는 것은 바로 이러한 이유이다.

만약 순수하게 銅 이온의 용출에 의해서 물 자체가 푸르게 보일려면 최소한 수중의 銅이온 농도가 100PPM 이상이 되어야 하는데, 현행 수질기준이 1PPM임을 감안할 때 이러한 정도의 銅 이온 용출은 있을 수가 없는 일이다.

비교적 銅이온의 용출이 많은 배관초기에도 다른 배관재도 마찬가지이다—대체로 2PPM

이하가 测定되나 이는 극히 짧은 기간이므로, 결과적으로 青水라는 것은 욕조나 세면기, 변기 등에 부착되어 있는 불용성 청색물질이 투시되어 물자체가 다시 푸른 것처럼 보이는 것이다.

4-2 銅이온의 溶出

1) 溶出量

모든 금속이 물과 接觸하면 미량의 金屬이온이 溶出한다. 銅管도 사용초기에는 극히 적은 양이지만 銅이온이 溶出한다.

세계 각국의 상수도 水質基準을 보면 정도 차이는 있으나 WHO의 권장기준을 기초로 1 PPM을 採擇하고 있다. 우리나라에서도 표11에서와 같이 동일한 기준이 적용되고 있다.

표11. 上水道 水質 基準(PPM)

成 分	許容量	成 分	許容量
銅	1.0	납	0.1
아연	1.0	크롬	0.05
불소	1.0	비소	0.05
철 및 망간	0.3	.Selenium	0.005

銅은 위색적으로 아무 문제도 없을 뿐만 아니라, 오히려 생리적으로 필요한 미네랄이 되므로 許容量을 1PPM 이상으로 할 수도 있으

나, 衛生的인 측면 보다는 銅이온과의 反應으로 인한 세탁물 및 衛生機器 타입 등의 청색 오염 또는 수도불맛 때문인 것으로 볼 수 있다.

다음은 銅管과 鋼管에 물을 가득 채우고 정체시켰을 때와 물이 흐르게 했을 때의 金屬이온 溶出量을 調査한 결과이다.

표 12. 金屬이온 溶出量

관 No.	수 온 (°C)	각 금속이온 용출량(PPM)			
		동 관		강 관	
		고인 물	흐르는 물	고인 물	흐르는 물
1	20.8	0.53	0.02	24.0	4.0
2	19.5	0.66	0.06	24.0	4.0
3	19.5	0.47	0.02	19.0	6.0
4	18.0	0.61	0.05	25.0	6.0
5	20.5	0.73	0.02	25.0	2.0
6	18.5	0.73	0.04	20.0	6.0
7	19.3	0.64	0.03	21.0	6.0
8	19.0	0.46	0.03	19.6	3.9
9	18.8	0.67	0.02	19.6	5.9
10	19.0	0.82	0.05	33.9	11.6

* 관내경 : 13 mm * 관길이 : 10 m

* 경과시간 - 고인물 : 24시간, 흐르는물 : 30분 후
주) 데이터는 전부 같은 조건으로 얻어진 결과이다.

표 12에서와 같이 동관에서의 이온 용출량은 고인물에서 0.4~0.8 PPM, 흐르는 물에서 0.02~0.06 PPM으로 나타났으며, 鐵이온 용출량은 두 가지 實驗形態에서 똑같이 許容基準 0.3 PPM보다 훨씬 초과하고 있다.

銅管에서의 이온 溶出은 사용 기간에 따라 점차적으로 줄어지다가 보호피막이 형성되면 중지된다.

2) 水質의 影響

수질중에서 pH 농도가 동이온 용출량에 미치는 影響을 도시하면 그림 1과 같다.

pH 8~9일때에 용출량이 제일 적고, pH 7 정도에서 용출량은 별로 많지 않다. 보통 상수도는 pH 6.5~7.5가 대부분이므로 銅이온은 1 PPM을 크게 초과하지 않는다. 그러나 지하수 또는 광산지역이나 특수한 하천에서 pH가 유난히 낮을 때에는 銅이온 溶出량이 증가한다.

이러한 水質에서는 알카리성 물질인 소석회 (CaO), 가성소오다 (NaOH), 소다암 (Ca_2CO_3 , NaHCO_3) 등을 添加하여 pH를 높이면 效果가 있다.

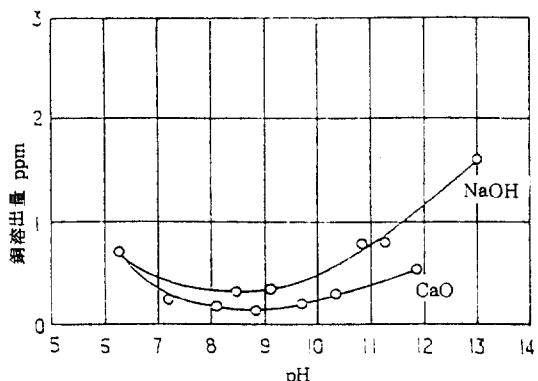
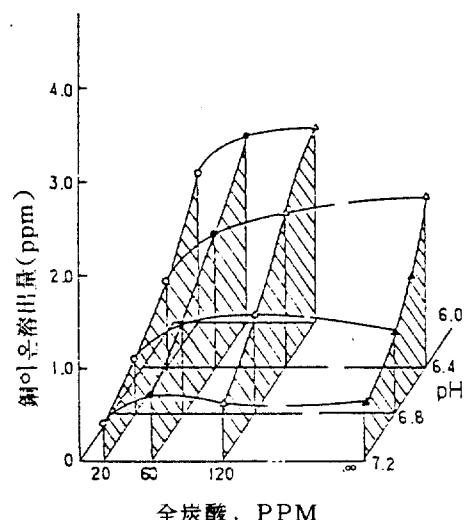


그림 1. 銅이온의 溶出에 미치는 pH의 影響

물속에서도 공기중의 탄산가스와 平衡으로 CO_2 가 용해되어 있다. CO_2 의 일부는 遊離炭酸 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$)으로 存在하며, 遊離炭酸이 많으면 銅이온의 용출이 증가한다.

그림 2는 全炭酸 또는 pH가 동이온의 용출량에 미치는 영향을 나타내고 있다. pH가 낮고 全炭酸 즉 遊離炭酸이 많을 때 銅이온 溶出量은 증가한다. 그러나 全炭酸이 적으면 時間이 經過함에 따라 銅이온의 溶出量도 減少됨을 알 수 있다. 수도물은 遊離炭酸이 보통



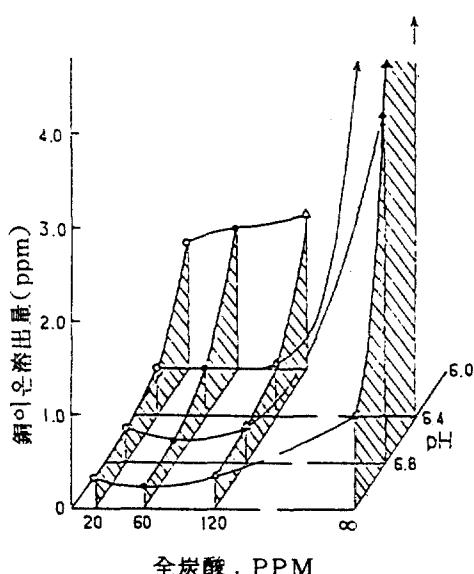


그림 2. 全炭酸, pH의 變化에 따른 銅의 溶出量

10PPM 이하(全炭酸은 50PPM정도) 이므로 이러한 수질에서의 銅이온 溶出量은 1~3PPM을 초과하지 않는다.

지하수 등에서도 pH가 낮고 遊離炭酸이 많을 경우 銅이온 용출량을 줄일려면 알카리성 물질을 添加하거나 炭酸ガス를 추출하여 pH를 높여주므로써 效果를 볼 수 있다.

銅이온 溶出에 影響을 미치는 것 중에는 황산이온과 鹽素이온도 포함되나 보통의 수도물은 황산이온이 10~70PPM, 鹽素이온이 5~50PPM인 경우가 대부분이므로 이러한 정도는 그림 3과 같이 銅이온 용출에 영향을 끼치지 않는다.

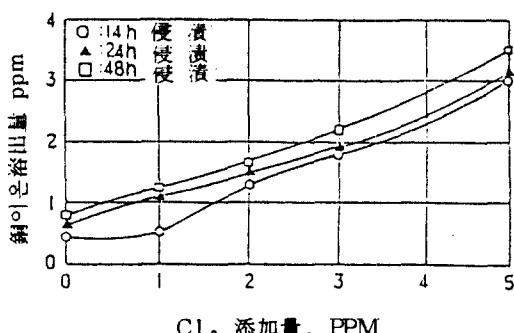


그림 3. 銅이온의 溶出에 미치는 鹽素의 影響

3) 溫度의 影響

그림 4는 흐르는 물의 溫度와 銅이온 용출량과의 관계를 나타낸 것이다. 흐르는 물에서는 温度가 높을수록 溶出反應이 빠르므로 銅이온 溶出量이 증가한다. 60°C이면, 0.04PPM 정

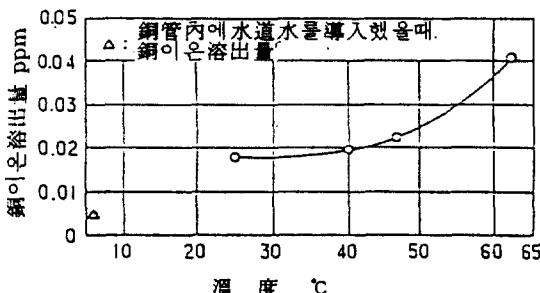


그림 4. 溫水量 銅管內에導入했을때 銅이온의 溶出에 미치는 溫度의 影響(銅管: 内經 10mm, 長 1m, 流速: 1m/sec)

도가 된다. 물이 정체된 상태에서는 약간의 차이가 있다.

그림 5에서는 温度가 높으면 빠르게 銅이온 溶出이 최대치인 0.6~0.7PPM에 도달하고, 그 후 감소하는 것도 빠르다는 것을 보여준다. 용출된 銅이온이 정체되어 있는 물속에서 再析出하는 이유는 温度가 높으면 용출과 재석출의 反應이 빠르게 진행되기 때문이다.

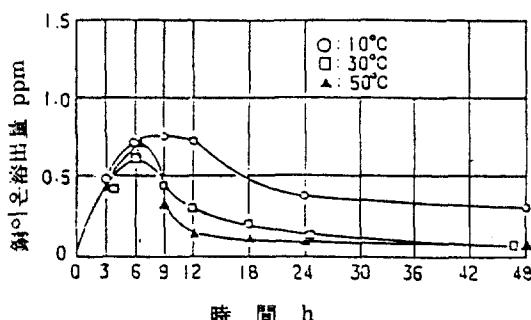


그림 5. 銅管內에水를充填했을 때 銅이온의 溶出에 미치는 水溫과 寢水時間의 影響

4) 時間의 影響

한번 溶出한 銅이온은 정체되어 있는 물속에서 재석출한다. 즉 정체시간이 길어도 용출량이 계속 증가하는 것이 아니고 반대로 감소한다. 따라서 長時間 물이 정체되어 있었던 해

도 銅이온 용출량은 1PPM을 초과하지 않는다.

銅管內에서 長時間 정체시켰던 물이 放水했을 때 銅이온 용출에 미치는 정체시간과 방수량과의 관계는 그림6과 같다.

초기에는 물속에 많은 銅이온이 포함되어 있으나, 38時間 정체한 경우에도 1PPM 정도이다. 이때의 물은 약간 방수시키면 銅이온량은 줄어든다.

방수초기에 동이온량이 많은 것은 물이 정체되어 있을 때 한번 석출한 銅이 약간 불안정한 상태이므로 물을 방수하기 시작해서 새로운 물과 接觸하면 再溶出하기 때문인 것으로 보여진다.

아침에 처음 사용할때나 使用頻度가 적었을 때에는 약간의 물을 放水한 다음 사용하는 것이 좋다.

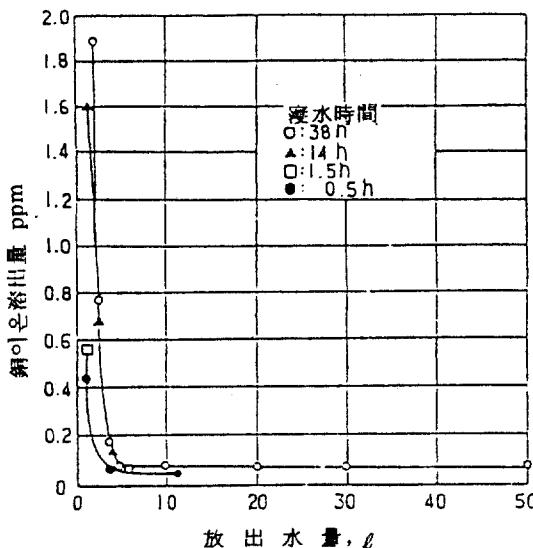


그림6. 數年間 使用한 銅管에 水道水를 充填했을 때 銅이온의 溶出에 미치는 寢水時間과 放出水量과의 關係

5) 使用期間의 影響

銅管의 사용초기에는 비교적 銅이온 溶出이 많다. 그러나 계속 사용함에 따라 관내면이 서서히 산화되어 보호피막이 형성되면서 銅이온溶出은 중지된다.

銅管에 보호피막이 형성되어 銅이온 溶出이

거의 중지될 때까지는 1개월 미만에서 수개월 정도 걸리지만 수질에 따라서는 1~2년이 걸리는 경우도 있다.

pH가 낮은 지하수를 사용할 경우에는 관내면에 보호피막 형성이 늦어지므로 동이온 용출이長期間 계속될 수 있다. 이 때에는 알カリ성 물질로 水質處理(소석회, 가성소다, 소다 염 등으로 pH를 조정)하면 效果가 있다.

보통 수도물은 銅이온 용출이 점차적으로 감소되므로 육조나 세탁물이 푸른색이 된다면 그것은 일시적인 현상으로서 時間이 지나면 없어진다.

4-3 銅이온의 溶出事例(日本의 경우)

1) 오피스 빌딩의 급수 급탕배관의 例

銅管에서 溶出되는 이온량은 水質, 溫度, 유속 및 時間 등의 영향을 받게 되는데 銅管을 사용한 빌딩에서 銅이온 溶出量을 測定한 결과를 보면 다음과 같다.

(1) 1974년 4월부터 1975년 11월까지 1년 7개월간 급수 급탕배관에서의 동이온 용출량은 水質基準인 平均 1PPM이 하이었다.

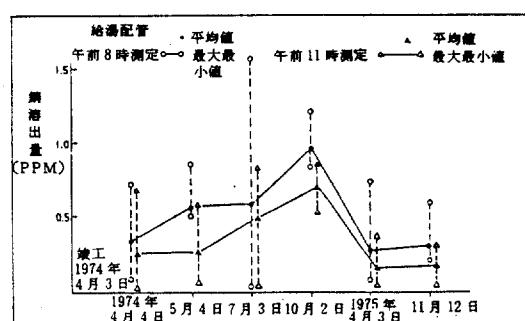
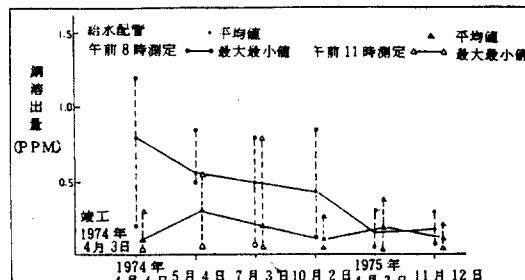


그림7. 某超高層빌딩의 給水, 給湯用 銅管에서의 銅溶出量(2F, 10F, 22F, 40F, 52F의 最大, 最小 및 平均值)

(2) 급수 급탕을 비교하면 급수는 용출량이 적고 안정되어 있으나 급탕은 6개월 정도까지 서서히 증가되고 1년정도부터 안정되고 있다.

(3) 오전 8시와 11시의 测定值를 보면 급수 급탕 모두 8시에 溶出量이 많이 测定되는데, 이것은 야간에 정체되어 있던 물에 용출되어 있던 銅이온이 처음으로 수돗꼭지를 여는 아

침에 유출되는 것으로 볼 수 있다.

이러한 現象은 용접작업시 사용한 후렉스 (flux)의 여분이 관내면에 남아 있다가 사용 초기에 물을 푸르게 보이게 하는 경우일 수도 있다. 이런 경우로 판명되면 후러싱(fushing)하여 관내에 남아있는 여분의 후렉스를 씻어내주면 된다.

2) 개인병원의 급탕배관例

표 13. 銅配管內 水質測定值

水質測定期間	pH	Cl ⁻	遊離炭酸	總酸度	總alkali度	銅이온
配管後 1個月	6.8	14.3 PPM	3.5 PPM	6.0 PPM	16 PPM	0.6 PPM
配管後 4個月	6.9	33	4.4	5.0	23	0.05이하

표 14. 水質比較(PPM)

區分	pH	銅	鐵	납	망간	鹽素이온	규소	遊離炭酸	용존산소	총경도(CaCO ₃)
水質基準	5.8~8.6	1이하	0.3이하	0.1이하	0.3이하	200이하	—	—	—	300이하
使用水道水	5.6	0.03	0.11	0.01	0.06	—	17.2	21.5	6.8	38.8

목욕할 때 사용한 수건이 연한 푸른색이 되었다. 동관내면에 페막형성이 되기전까지의 초기현상이거나 후렉스의 영향을 받은 것으로 판단되었으며, 배관후 4개월만에 그러한 현상이 없어졌다.

또 다른 예로 鋼管을 사용해 왔으나 2년간 계속 赤水가 나오기 때문에 銅管으로 교체한 경우였는데, 욕조 및 수건이 엷은 푸른색이 되었다. 水質分析值는 水質處理前 급탕은 pH5.7이고, 銅이온 溶出量은 2.0PPM, 水質處理後에는 pH 7.1이고, 銅이온 溶出量은 0.09PPM으로 나타났다.

地域이 광산지대이고, 酸性水質이므로 유리탄산을 많이 포함하고 있어 銅管에는 그다지 적합한 수질이 아닌 것이 주요인이었다. 水質處理後에는 青水問題가 發生되지 않았다.

3) 大阪가스의 調査例

(1) 現象

日本의 “大阪가스”는 大阪에 있는 N社에서 青水現象이 보인다는 신고를 받고 원인규명을 위해서 급탕수를 分析하였다.

욕조에 가득차 있는 하루전에 사용한 물은 분명이 緑青色으로 보였으나 銅이온 分析結果 여러 급탕수 공히 1PPM이하였으며 포리에틸렌통에 별도로 採取한 급탕수는 무색투명하였다. 포리에틸렌 욕조는 아이보리(Ivory) 이었다.

(2) 分析結果

乳白色 반투명 포리에틸렌통과 내외면을 白色으로 칠한 불투명 포리에틸렌통에 하루전에 사용한 욕조의 물을 가득 채웠을 때 色相의 차이와 포리에틸렌 욕조에 하루전 사용한 물을 가득 채웠을 때의 色과 給水 또는 급탕만을 가득 채웠을 때 色相의 차이를 분석한結果 前者에는 분명한 色相 차이가 있었다.

즉 반투명 포리에틸렌통은 무색이고, 불투명 포리에틸렌통은 륙청색이었다. 後者는 色相을 전혀 느낄 수 없었다.

이상의 결과에서 N社의 青水原因是 銅化合物이 작색한 것이 아니고, 물 또는 욕조 벽면에 비친 入射光內의 長波長側 빛이 吸收되어 푸르게 보이는 것으로 판단되었다.

4-4 青綠物質의 發生原因과 青色污染의 除去方法

1) 青色物質의 發生原因

銅管을 使用한 建物이나 住宅의 위생기구 타일의 이음부위 또는 세탁물 등에 부분적인 青色오염 현상이 발생하는 경우는 전술한 바와 같이 수질 등의 영향으로(극히 드물게 발생되는 현상),原因是 미량의 銅이온이 비누 또는 물때에 섞여있는 脂肪酸 등과 反應하여 青色의 不溶性 銅비누가 생성부착하기 때문이다.

즉 타일바닥의 이음부위나 소량의 물이 가끔 흐르는 변기 또는 지저분한 세탁물 등에서는 비누찌꺼기나 물때에 섞여있는 지방산과 銅이온을 포함한 소량의 물이 反應하여 蒸發濃縮되므로 青色의 어떠한 銅鹽을 발생하는 것이다.

그러나 時間이 경과하면서 물의 흐름이 계속되면 관내면이 점차적으로 酸化되어 엷은 보호막이 형성되므로 銅이온 溶出은 줄어들고 이러한 현상은 없어지게 된다.

2) 青色污染의 除去方法

(1) 세면기 욕조 또는 타일 이음부위

암모니아수 10% 溶液을 조금 바르고 스푼지 등으로 닦거나 식초 등으로 중화시킨 물로 닦아낸다. 鹽酸 5% 溶液으로도 除去되는데 사용후에는 稀釋한 소다 溶液과 물로 씻어주어야 한다. 가정용 수세미(工業製品)로 쉽게 지워지므로 陶器製 욕조나 변기 등은 너무 강하게 문지르지 않아도 된다. 나무로 되어 있는 것은 식초나 표백제를 사용한다.

(2) 세탁물

10~15%의 희초산용액(가정용 식초)을 사용하여 70~80℃ 溫度에서 세탁하면 즉시 脫色된다. 그러나 계속 사용하여 세탁물이 누렇게 變色되었을 때는 표백제를 사용한다.

5. 結論

銅이라는 金屬을 사용하는 경우에 이제까지의 문시 되어오던 몇 가지 事項에 대한 文獻研究結果 다음과 같은 確證을 얻어냈다.

1) 飲料水에 包含된 銅

一定量이 물에 包含되어야만 飲料水로써의 成分이 조성되므로 물에 銅이 包含된 자체에不安해 할 必要是 없다.

다만, 研究結果 막에 대한 감각이 예민한 경우, 5PPM 이상에서 차이를 느낄 수 있으나, 水質基準이 1PPM이고 보면, 인위적이 아니고서는 上水道와 같은 飲料水에 많은 銅이 包含될 수 없다.

양조장, 麥酒工場, 製菓工場, 藥品製造工場 등 사람이 먹는 물질을 만드는 용기나 조리기기구에 銅이 매우 중요하게 쓰이고 있다는 점이나, 配管系統에 使用하고 있는 銅合金製 밸브류, 各種 衛生器具用의 水栓類, 과거에 사용했거나 지금도 사용되고 있는 놋그릇, 놋수저 등이 銅으로 만들어졌다는 사실들에서 더 우연하게 理解되는 일이다.

2) 緑青의 有害論은 事實無根이다.

銅이라는 金屬만이 갖는 Color Cycle은 建築物의 미관을 改善하고, 古風化시키는 目的에 사용될 정도로 현대의 科學이 發展해 있는 마당에 視覺的으로 緑青이 毒과 같이 보이는 것은 오랜기간의 觀念일 뿐이다.

앞에서 다룬 研究結果以外 美國, 프랑스 銅센터(Copper Development Association-CDA로 표기함)의 報告書에도 “綠青은 冷水는 물론 热는 물에서도 溶解되지 않으므로 直接 입을 통하여 體內에 들어가는 일은 있을 수 없다”고 記錄하고 있다.

“납中毒”이란 말은 있어도 “銅中毒”이란 表現은 없다든지, 伸銅產業體에 종사하는 사람들에게는 銅 자체로 인한 職業病이 없다는 등의 實際의in 데이다는 매우 중요한 뜻을 包含하고 있는 것이다.

3) 青水現象

바다나 강물을 볼 때 과랗게 보이는 現象이나, 가정의 욕조, 변기나 세면기 같은 위생도기에 받아 놓은 물이 과랗게 보이는 現象은 동일한 것으로 빛의 산란에 의한 것이다. 오히려 맑고 깨끗한 感을 주는 것이다.

銅이온의 溶出에 의하여 물의 색이 과랗게 보이기 위해서는 100PPM 이상의 농도가 되어야 한다. 實際로는 있을 수 없는 現象이다.

以上 設備分野와 密接한 관계가 있는 몇 가지 부분을 다루었으나, 技術的인 内容以外에도 痘理學, 藥學 및 醫學의인 内容이 다분히 포함되어 있는 것이 銅이란 金屬이 갖는 範圍이다. 본고에서 다루지 못한 더 깊은 内容은 차후 다시 한번 세밀하게 論議될 수 있는 機會가 있을 것으로 기대된다.

參 考 文 獻

1. 中村直勝・和田忠朝監修, 銅ものがたり, 社團法人日本銅センター, 1978. 9.
2. Kohoe, R. A., Cholak, J. and Largent, E. J., The Concentrations of Certain Trace Metals in Drinking Water. *J. Am. Water Works Assoc.* 36:637-644(1944).
3. Braidech, M. M. and Emery, F. H., Spectrographic Determination of Minor Chemical Constituents in Various Water Supplies in the United States, *J. Am. Water Works Assoc.* 27:533-580(1935).
4. 社團法人日本銅センター, 銅と衛生, 1981. 8.
5. Public Health Service Drinking Water Standards, 1962. Washington, G.P.O., 1962.
6. Cohen, J. M. Kamphake, L. J. Harris, E. K., and Woodward, R. L., Taste Threshold Concentrations of Metals in Drinking Water, *J. Am. Water Works Assoc.*, 52:660-670(1960).
7. Thresh, J. C., The Action of Water Upon Copper Pipes. *Lancet* 208:675-677(1925).
8. Haase, L. W. and Ulsamer, O., Copper in the Construction of Water Systems From the Physical, Chemical and Health Standpoints. *Kleine Mitt. Mitgl. Ver. Wass Boden-u. Lufthyg.*, 1933, p. 47.
9. Amsbary, F. C., Jr., Progress Report on the Use of Copper Sulfate in the Control of Bacteriological Aftergrowths. *J. Am. Water Works Assoc.*, 37:294-301(1945).
10. Copper Development Association Inc. Application Data Sheet, "Copper in Drinking Water".
11. 社團法人日本銅センター, 銅の衛生學的研究, 1982. 5. 第三版(1969. 4 初版).
12. 社團法人日本銅センター, 繼・銅の衛生學的研究, 1979. 11. 再版.
13. 社團法人日本銅センター, 繼續・銅の衛生學的研究, 1980. 5. 初版.
14. 社團法人日本銅センター, 銅, 44 號, 1984. 10.
15. 社團法人日本銅センター, 銅, 45 號, 1984. 11.
16. 社團法人日本食品衛生協會, 食品衛生研究, Vol.34, No.10, "綠青(鹽基性炭酸銅)の毒性".