

강원도 동해안 지역 정수장의 THMs 분포

허인량[†] · 신용건 · 박성빈 · 이택수 · 심태흠

강원도보건환경연구원

Distribution of THMs at Drinking Water Purification Plants in the East Coast Region of Gangwon-do

In-Ryang Huh[†], Yong-Keon Shin, Sung-Bin Park, Teak-Soo Lee, and Tae-Heum Shim

Gangwon Institute of Health and Environment

ABSTRACT

Objectives: In an effort to examine the distribution of THMs (Trihalomethane) generated from chlorine disinfection by the drinking water treatment plants located on the east coast region of Gangwon-do, this study surveyed the distribution and concentrations of each component of THMs twice per month for 5 years from 2008 to 2012. Fluctuation pattern in the seasonal generation amount was identified. In addition, the correlation between the concentration of organic substances in water and THMs was assessed, along with stability of purified water quality supplied by the water treatment plants on the east coast by analyzing the composition ratio of each component that constitutes THMs and the detection frequency.

Method: The research was done on purified water supplied by 29 water treatment plants in 7 cities and counties (Goseong-gun, Sokcho-si, Yangyang-gun, Gangneung-si, Donghae-si, Samcheok-si, Taebaek-si) located in Gangwon-do on the east coast. Water samples were collected twice a month from 2008 to 2012 and were investigated for chloroform, bromodichloromethane (BDCM), dibromochloromethane (DBCM), and bromoform, based on analysis through Purge-Trap (Tekmar 3000) devices using FID-attached GC (HP 6890, Hewlett Packard).

Result: THMs concentration detected at Gangneung-si was 0.0086 mg/L, Goseong-gun 0.0019 mg/L, Donghae-si 0.0099 mg/L, Samcheok-si 0.0016 mg/L, Sokcho-si 0.0057 mg/L, Yangyang-gun 0.0027 mg/L and Taebaek-si 0.0038 mg/L. As the THMs composition rate, chloroform constitutes 51.4% followed by bromodichloromethane 22.3%, bromoform 15.2% and dibromochloromethane 11.1% respectively.

Conclusion: Throughout the entire THMs survey areas and period, the maximum concentration was 0.072 mg/L, which did not exceed the water quality standards (0.1 mg/L), and the overall average concentration was very low at 0.0044 mg/L.

Keywords: THMs, Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane, Bromoform, Disinfection by-products

I. 서 론

물은 인간생명을 유지하는데 필수적이고 중요한 역할을 하며 깨끗한 물은 건강한 삶을 위한 기본적인

요소이다. 최근 들어 인구의 증가, 산업화, 생활양식의 변화로 각종 오염물질의 발생이 증가하고 있으며 이들이 상수원을 오염시킬 경우 심각한 사회문제가 발생할 수 있다. 따라서 매일 마시는 먹는 물의 중요

[†]Corresponding author: Gangwon Institute of Health and Environment, Gangwon 210-852, Korea, Tel: +82-33-649-8606, Fax: +82-33-649-8619, E-mail : irhuh@korea.kr

Received: 3 May 2013, Revised: 3 June 2013, Accepted: 7 June 2013

성이 강조되고 있으며, 먹는물의 안정성을 확보하기 위해서는 적절한 정수처리와 소독을 실시해야 한다.

소독부산물(Disinfection By-Products, DBPs)은 미생물의 성장억제 및 살균을 위해 사용된 염소 등이 물속의 유기물질 및 무기물질과 반응하여 생성된다. 1970년대 초반 염소 소독한 수돗물에서 총트리할로메탄이 발생된 후 몇 가지 물질은 발암성으로 알려졌고 해가 거듭될수록 그 농도 및 종류의 기준을 강화하고 있다.

정수처리과정에서 염소소독으로 인하여 발생하는 소독부산물 중에서 규제대상 유기화합물인 총트리할로메탄(THMs)은 수중의 유기물이 염소와 결합하여 나타나는 일련의 유기할로겐화합물로서 methan의 유도체이다. 음용수로부터의 Chloroform 섭취는 THMs 총 섭취의 70%에 해당하며, 1년간 평균 61 mg 이라고 EPA에서 보고하고 있다. Chloroform은 중추신경계통의 작용을 억제하며 간장과 신장의 작용에 영향을 미친다. 체중 70 kg인 남자의 경우 치사량은 4.4 g으로 알려져 있으며 Chloroform이 13.2~31.8 g/m³의 농도로 함유된 공기에 3-10분간 노출되었을 때 73%가 흡수된다고 하며¹⁾ KBrO₃는 신장에 종양을 일으키는 것으로 보고된바 있다.²⁾

1974년 Rook³⁾은 라인강에서 염소소독 시 발생하는 발암물질인 Chloroform 등의 트리할로메탄이 생성되는 기작을 밝혀내었으며, Bellar⁴⁾는 염소처리과정에서 발생된 휘발성유기화합물에 대하여 생성 메카니즘을 밝혀내었으며, 오늘날 휘발성유기화합물을 분석할 때 일반적으로 쓰이는 Gas Chromatography의 Purge & Trap 방법을 이용하여 10⁹g 까지 분석하는 방법이 개발되었다.

미국 EPA 및 일본 후생성에서도 THMs 농도에 대하여는 차츰 규제수준을 높이고 있으며⁵⁾ 우리나라도 정수의 VOCs 기준은 1990년 THMs 0.1 mg/L로 설정하고 2006년 소독부산물 4종과 할로초산 3종에 대한 규제기준을 지정하였으며 다른 소독부산물들에 대하여도 지속적인 모니터링을 실시하고 있다. 환경부에서는 지하수에 대한 VOCs를 전국적으로 조사한바 있으며 이중 18.8%의 지점이 오염물질이 기준치 이상으로 검출된 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 동해안에 위치한 정수장에서 공급되는 정수에 대하여 염소소독으로 발생하는 소독부산물의 분포실태를 알아보고자 각 성분의 분포와 농

Table 1. Drinking water purification plants at east sea area of Gangwon-Do

Region	Plants Number	Plant name
Goseong-gun	5	Gangseong, geojin, jukwang, Toseong, Hyonnai
Sokcho-si	3	Solak, Sokcho, Haksapyong
Yangyang-gun	4	Namai, Tangyang, Osaek, Inku
Gangneung-si	4	Yongok, Okge, Hongje2, Hongje3
Donghae-si	3	Samun, Iwon, Sueun
Samcheok-si	5	Dongmak, Makyoo, Mapyong, Okwon, Imwon
Taebaek-si	5	Danggol, Baeksan, Wondong, Hyonri, Hwajeon
Sum	29	

도에 대하여 조사하였으며, 계절별 발생량의 변화 양상을 알아보기 위해 2008년부터 2012년 까지 5년간 월 2회에 걸쳐 지속적으로 모니터링 하였다. 또한 수질 내 존재하는 유기물의 농도와 THMs의 상관관계를 평가하고 THMs에 대한 조성비와 검출빈도를 분석하여 동해안지역 정수장에 공급되는 정수의 수질안정성을 평가하고 수질관리에 대한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 조사대상 및 기간

강원도 동해안 지역에 위치한 7개 시·군 (고성군, 속초시, 양양군, 강릉시, 동해시, 삼척시, 태백시)의 29개 정수장에서 공급되는 정수에 대하여 조사하였으며(Table 1), 기간은 2008년부터 2012년까지(삼척시 2008-2010년) 매월 2회에 걸쳐 조사하였다.

2. 조사항목 및 분석방법

소독부산물중 Trihalomethanes(THMs)을 구성하는 Chloroform(CHCl₃), Bromodichloromethane(BDCM: CHCl₂Br), Dibromochloromethane(DBCM:CHClBr₂), Bromoform(CHBr₃)을 조사하였다.

분석방법은 먹는물공정시험법⁶⁾에 의하여 분석하였으며 Purge-Trap(Tekmar 3000) 장치와 전자포획검출기(GC-ECD:HP 6890, Hewlett Packard)를 이용하

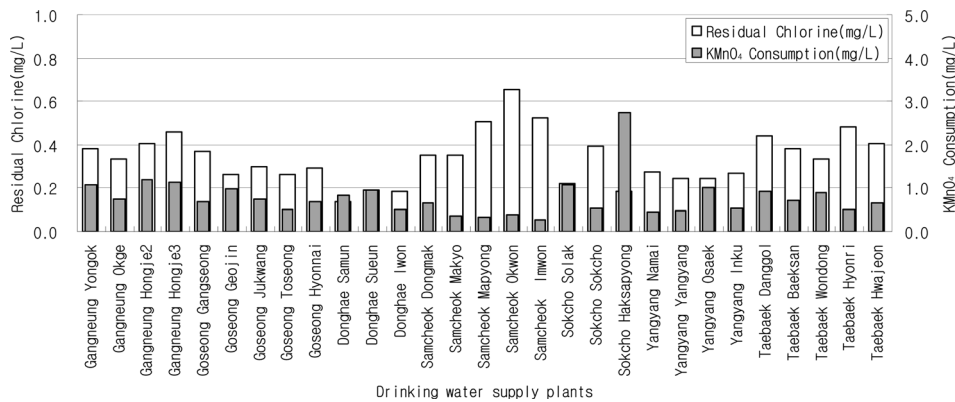


Fig. 1. $KMnO_4$ Consumption and free residual chlorine at drinking water purification plants of east sea area of Gangwon-Do.

여 시료중의 휘발성유기화합물을 비활성기체(N_2)로 퍼지시켜 기상으로 추출한 다음 트랩관으로 흡착 농축하고 가열 탈착 시킨 후 모세관 칼람을 사용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 정수장별 수질 특성

Fig. 1은 각 정수장의 5년간 $KMnO_4$ 소비량 및 유리 잔류염소 평균 농도를 보여준 그림이다. 정수장 별 $KMnO_4$ 소비량의 범위는 0.31-2.37 mg/L로 속초학사평 정수장이 가장 높았으며 7개 시군 별 평균치는 0.4-1.0 mg/L로 강릉시가 가장 높았고 동해안지역 전체로 보면 0.75 mg/L를 유지하고 있었으며 수질기준 100 mg/L에 비해서는 크게 낮은 농도를 유지하고 있었다.

정수장의 염소소독으로 인한 잔류염소의 기준은 관말에서 4 mg/L 이하로 규정⁷⁾되어 있으며, 정수장에서는 동절기 0.1 mg/L 이상 하절기에는 0.2 mg/L 이상을 지침으로 운전하고 있다. 이에 각각의 정수장 별 유리잔류염소 농도는 0.13-0.66 mg/L로 동해시 사문정수장이 가장 낮았고 삼척시 옥원정수장이 가장 높았으며 시군 별 평균 농도도 삼척이 가장 높았고(0.48 mg/L) 동해시가 가장 낮았고(0.17 mg/L) 동해안지역 29개 정수장의 5년간 총 평균치는 0.34 mg/L를 유지하고 있는 것으로 조사되었다.

2. THMs 분석결과

1) 연도별 지점별 농도분포

THMs의 연도별 분포는 Fig. 2와 같다. 강릉시 각 정수장의 5년간 평균 THMs 농도는 연곡정수장이 0.0051 mg/L로 가장 낮았고 홍제3정수장이 0.0125 mg/L로 가장 높았다. 그리고 4개 정수장의 총 평균은 0.0086 mg/L이었고 THMs의 연도별 농도는 R^2 가 0.64-0.99로 증가하는 추세를 보였다. 고성군의 5개 정수장에서는 0.0008-0.0040 mg/L의 분포를 보였고 전체 평균은 0.0087 mg/L이었다. 그러나 강릉정수장처럼 연도별 증가 경향은 보이지 않았다. 동해시 3개 정수장의 5년 평균 농도는 0.0050-0.0159 mg/L였으며 연도별 증감은 보이지 않았다. 삼척시에는 5개 정수장이 있으며 2008년에서 2010년까지 3년간 결과를 평가하였고 정수장 별 평균 농도 범위는 0.004-0.022 mg/L이었고 각 정수장의 총 평균은 0.0016 mg/L를 보였다. 속초시 3개 정수장 별 평균 농도는 0.004-0.0075 mg/L의 분포를 보였고 학사평정수장에서 연도별 THMs 농도가 증가하는 경향을 보였다. 양양군 4개 정수장의 정수장 별 평균 농도는 0.0008-0.0039 mg/L의 분포를 나타냈으며 정수장의 평균농도는 0.0027 mg/L였다. 마지막으로 태백시의 5개 정수장의 농도분포는 0.0026-0.0054 mg/L 이었고 평균농도는 0.0038 mg/L이었다. 그리고 동해안 7개 시군의 THMs의 전체 조사 지점 및 기간 중 최대 농도는 0.072 mg/L로 수질기준(0.1 mg/L)이 초과된 적은 없었으며, 전체 평균농도는 0.0044 mg/L로 매우 낮은 수준이었으며, 먹는물 수질의 안정성을 유지하는 것으로 조사되었다.

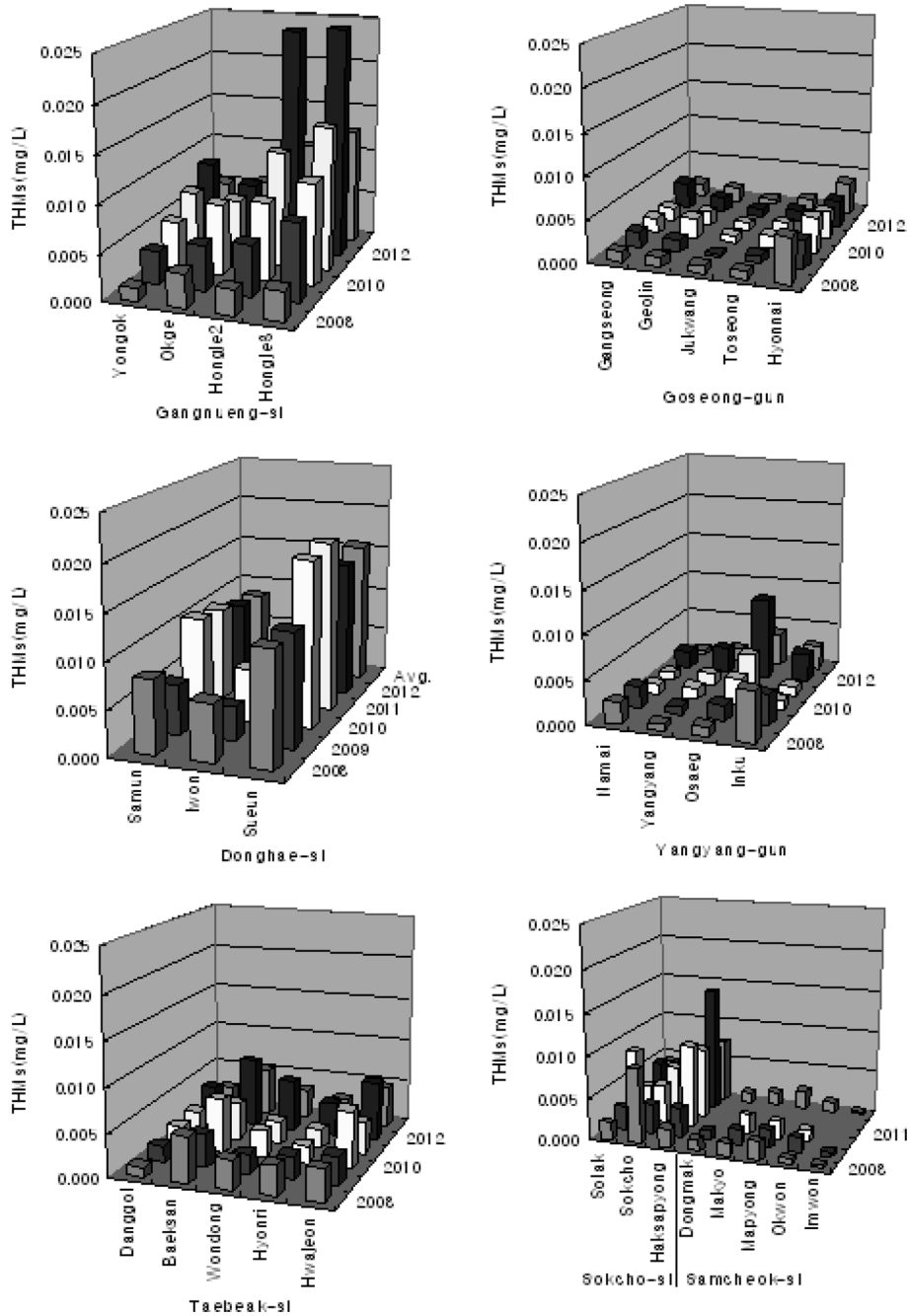


Fig. 2. THMs Concentration variation at drinking water purification plants of east sea area of Gangwon-Do.

2) 지역별 THMs 성분의 조성비

지역별 THMs성분의 조성비는 매월 분석자료가 누락되지 않은 2011~2012년의 자료를 이용하였다. 최

근 2년간의 동해안 정수장 전체의 평균 THMs 농도는 0.0068 mg/L 였으며 강릉시와 동해시가 0.0133 mg/L, 0.0104 mg/L로 높았고 나머지는 0.0010-0.0080 mg/L

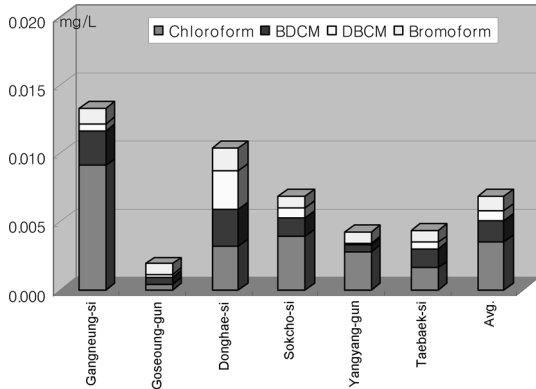


Fig. 3. Concentration variation of THMs.

의 분포를 보이고 있었다(Fig. 3). THMs을 구성하고 있는 각각의 성분 별 분포를 조사한 결과 각각의 농도 조성비는 7개 지역 전체 평균에서 볼때 Chloroform이 51.4%로 가장 높았고 그 다음으로 BDCM(22.3%), Bromoform(15.2%), DBCM(11.1%) 순이었다. THMs중 가장 많은 부분을 차지하는 Chloroform의 시군 별 조성비는 강릉시에서 68.4%로 가장 높았으며 고성군에서 28.3%로 가장 낮았다.

3) 검출빈도

우리나라의 먹는물 수질기준에서 THMs은 Chloroform, BDCM, DBCM, Bromoform의 합으로 기준이 정해져 있으며 본 절에서는 THMs을 구성하는 각 성분의 검출빈도를 평가하였다. 검출빈도는 검출된 시료

수를 총 시료수로 나눈 값으로 정의된다.⁸⁾ THMs을 구성하는 대부분이 Chloroform이었으며 검출빈도는 49.1%(2008년)에서 73.5%(2009년) 사이였고 검출농도는 0.0001~0.063 mg/L였다. BDCM의 검출빈도는 58.6%(2011년)에서 88.4%(2009년)의 분포를 보였고 전체적인 검출농도는 0.0092~0.0128 mg/L로 나타났다. DBCM의 검출빈도는 28.8%(2011년)에서 44.9%(2009년)였으며 검출된 범위는 0.0001~0.014 mg/L였다.

4) 유기물질과 THMs 농도 관계

수중의 유기물은 유리잔류염소와 반응하여 전자를 받아들임으로써 산화되는데, 일반적으로 염소는 carbon이나 nitrogen을 산화시키고 자신은 염화물로 환원된다. 자연수의 염소요구량 중에서 아주 작은 양이 organic compound로 치환되고 나머지는 유기물로 환원된다.⁹⁾ 본 절에서는 29개 정수장의 연평균 KMnO₄ 소비량과 THMs 농도를 비교하였다(Fig. 4). 그 결과 결정계수 R²는 0.3으로 결정되었으며 시군 별로 볼 때 강릉시에서 0.52로 가장 높았으며 정수장 별로는 강릉시 옥계정수장에서 0.9로 가장 높게 나타났다 이밖에 정수장에서는 전반적으로 결정계수가 낮게 나타나 두 변수간 유의성이 보이지 않았다. 낙동강원수를 대상으로 최 등¹⁰⁾은 THMs과 KMnO₄ 소비량과 상관관계를 0.76이라고 보고하였는바 본 연구와 상이한 결과를 보여주었는데 이는 낙동강의 수질과 본 연구대상의 정수 수질의 현격한 차이에서 기인한 것으로 판단된다.

Table 2. Detection frequency and concentration of THMs

year	2008		2009		2010		2011		2012	
	R(mg/L)	F(%)	R(mg/L)	F(%)	R(mg/L)	F(%)	R(mg/L)	F(%)	R(mg/L)	F(%)
THMs	0.001 ~0.039	278/332 83.7	0.0001 ~0.0213	305/358 85.2	0.001 ~0.0526	275/295 93.2	0.001 ~0.037	245/268 91.4	0.001 ~0.072	211/231 91.3
Cholroform	0.0001 ~0.0295	163/332 49.1	0.0001 ~0.0117	263/358 73.5	0.00011 ~0.0404	184/295 62.4	0.001 ~0.034	123/268 45.9	0.001 ~0.063	132/231 57.1
BDCM			0.0001 ~0.0092	313/354 88.4	0.00011 ~0.0128	236/295 80.0	0.001 ~0.011	157/268 58.6	0.001 ~0.011	148/231 64.1
DBCM			0.0001 ~0.0101	159/354 44.9	0.0010 ~0.0122	101/295 34.2	0.001 ~0.009	76/264 28.8	0.001 ~0.014	72/231 31.2
Bromoform					0.0010 ~0.0061	219/275 79.6	0.001 ~0.009	170/264 64.4	0.001 ~0.017	146/221 66.1

F(%) : Detection frequency=(Detection Sample number/Total sample number)×100

R : Concentration Range of Detection Sample (mg/L)

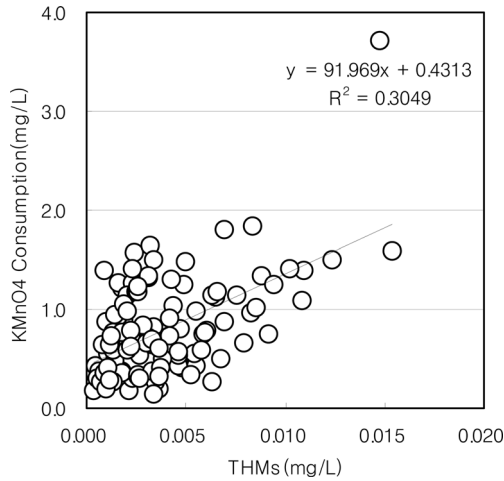


Fig. 4. KMnO₄ Consumption and THMs concentration of drinking water purification plants.

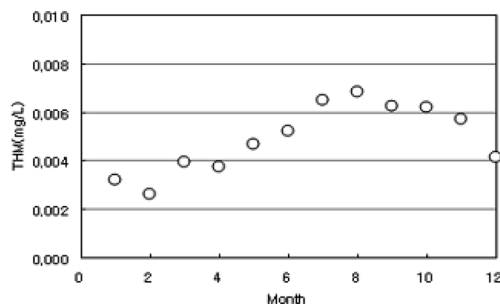


Fig. 5. Monthly variation of THMs.

5) 계절별 농도 분포

THMs의 계절별 차이를 평가하기 위하여 7개 지역 정수장의 5년 자료를 월별로 추출하여 평가하였다. 국내정수장의 잔류염소 농도와 소독부산물에 관한 연구에서 박은 THMs의 월별 농도에 대하여 분산분석을 평가한 결과 1, 2월 보다는 6, 7, 8월이 높게 나타났다고 보고하였으며¹¹⁾ 본 연구에서도 7, 8월에 0.0065, 0.0068 mg/L로 최대치를 나타내어 박의 연구와 같은 결과를 보여 주었다(Fig. 5). 연구에 의하면 THMs이 수온의 영향을 많이 받기 때문에 보고하였으며 여름철에 특히 이에 대한 관리가 필요할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

1. 강원도 동해안지역에 위치한 7개시군 29개 상

수도 정수장별 5년간 KMnO₄ 소비량의 범위는 0.31-2.37 mg/L였으며 전체평균 0.75 mg/L를 유지하고 있었다. 또한 정수장 별 유리잔류염소 농도는 0.13-0.66 mg/L로 5년간 총 평균치는 0.34 mg/L를 유지하고 있었다.

2. THMs의 5년간 평균 농도는 강릉시 정수장이 0.0086 mg/L이었고, 고성군 0.0019 mg/L, 동해시 0.0099 mg/L, 삼척시 0.0016 mg/L, 속초시 0.0057 mg/L, 양양군 0.0027mg/L, 마지막으로 태백시에서 0.0038 mg/L이었다.

3. THMs 각각의 농도 조성비는 Chlorform이 51.4%로 가장 높았고 BDCM 22.3%, Bromoform 15.2%, DBCM 11.1%를 차지하였다.

4. THMs의 5년평균 검출빈도는 89.0%였으며 각 성분별 검출빈도는 BDCM 72.8%, Bromoform 70.0%, Chlorform 57.6%, DBCM 34.8% 순이었다.

5. 유기물의 지표인 KMnO₄ 소비량과 THMs의 농도를 비교한 결과 결정계수 R²는 0.3으로 나타났으며 시군 별로 볼 때 강릉시에서 0.52로 가장 높았으며 정수장 별로는 강릉시 옥계정수장에서 0.9로 가장 높게 나타났고 이밖에 정수장에서는 전반적으로 결정계수가 낮게 나타나 두 변수간 유의성이 보이지 않았다.

6. THMs의 계절별 차이를 평가하기 위하여 5년 자료를 월별로 추출하여 평가한 결과 7,8월에 0.0065, 0.0068 mg/L로 최대치를 보여주었다.

7. 동해안 7개 시군의 THMs의 전체 조사 지점 및 기간 중 최대 농도는 0.072 mg/L로 수질기준(0.1 mg/L)이 초과된 적은 없었으며, 전체 평균농도는 0.0044 mg/L로 매우 낮은 수준 이었으며, 먹는물 수질의 안정성을 유지하는 것으로 조사되었다.

참고문헌

1. Choi SH, Production and Counter plan of Trihalomethan, Hanriver Environment Research Center.
2. Bull,R.J.and Kopfler,F.C..Health Effect of Disinfectants and Disinfection by-products, AWWARF Report, Denver, 1991.
3. J.J. Rook, Formation of Haloform During Chlorination of Natural Water, *Water Treatment & Examination*, 23(2); 234-243: 1974.
4. Thomas A. Bellar, James T. Lichtenberg. The

- Determination of Volatile Organic Compounds at the $\mu\text{g/L}$ Level in water by gas Chromatography, EPA-670/4-74-009, Cincinnati, Ohio, U.S.A. 1974.
5. Japan Ministry of Health and Welfare. Counterplans for Total Trihalomethanes in Drinking Water, *J.JWWA.*, 561; 76-85: 1981.
 6. Ministry of Environment, Drinking water Analysis Method, 2011.
 7. Ministry of Environment, Drinking water management guide line, 2011.
 8. Lee JH, Occurrence of disinfection by-production and distribution in drinking water, Master Thesis, Industry Graduate School, Daejeon University; 2005.
 9. Hwang SJ, Reduction plan and THM production characteristic according to occurrence at water treatment. *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*. 1990: 125-131.
 10. Chio SJ. Organic material's behavior and THM formation characteristics by water treatment process, Master Thesis, Yeungnam University; 2006.
 11. Park JS, Statistical analysis on chlorine residual and disinfection by-products (THMs and HAAs) in Korea water treatment effluents, Master Thesis, Kukmin University; 2009.