

洛東江 上水源의 THM生成 및 除去에 關한 研究

廢棄物分析科

劉平鍾·趙原得·崔誠文·崔圭相·裴基哲

A study on the THM formation and removal of Nak-Dong river raw water.

Industrial waste Analysis Division

P. J. Yoo, W. D. Cho, S. M. Choi, K. S. Choi, K. C. Bae

Abstracts

This study was performed to investigate THM contents of purified water and tap water from June 1990 to March 1991, and using the Nak-Dong river raw water measured THM formation by each factor.

Following results were obtained :

1. The amount of 5mg/ℓ below in chlorination was not over 100ppb the concentration of THM in the current Nak-Dong river.
2. The concentration of THM increased by temperature, pH and chlorine concentration.
3. The 90 percent of formed THM was chloroform.
4. The 60 percent of precursor decreased when coagulate with 20mg/ℓ of alum in pH 7.

I. 緒 論

鹽素消毒은 1908年 美國에서 始作하였는데 1914년까지 美國 大部分의 都市上水가 이러한 方法으로 處理되었으며, 이 結果로 水因性傳染病의 發生頻度가 減少하였다. 이 原因에서 各國에서 上水의 消毒劑로 鹽素를 利用하여 水因性傳染病을 豫防하기 爲한 目的으로 使用하였으나, 1974年 美國 미시시피江下流 New Orleans 地方의 水道水中에 THM을 包含한 各種 有機物이 含有되어 있음이 밝혀지고¹⁾, 이 水道水를 마신 住民의 癌 發生率이 높은 것으로 疫學調査結果 밝혀져 社會에 問題가 되었다.²⁾

따라서 1975年 USEPA에서 美國의 80個 都市를 對象으로 NORS를 實施한 結果 源水中에는 THM이 $1\mu\text{g}/\ell$ 以下로 檢出되었으나 水道水中에 發癌物質인 chloroform이 平均 $21\mu\text{g}/\ell$, 最大 $311\mu\text{g}/\ell$ 로 檢出되었으며, 地下水를 源水로 하는 것보다 地表水를 源水로 하는 것이 더 높은 것으로 나타났다.³⁾

또한 그後 繼續적으로 THM의 生成機構나 低減化方法이 研究되어 THM이 水道水中에 存在하는 humic質과 鹽素와 反應하여 生成한다는 것을 알게 되었다.

이러한 NORS의 結果 및 人體의 影響을 考慮하여 USEPA에서 1979年 飲用水中에 THM濃度에 對한 規制基準을 $100\mu\text{g}/\ell$ 로 設定하였으며⁴⁾, 西獨保健省에서는 年平均 $25\mu\text{g}/\ell$ 를 넘어서는 안되는 것을 提案하였고⁵⁾, 1981年 日本에서도 THM을 年平均 $100\mu\text{g}/\ell$ 以下로 定하였다.⁶⁾

우리나라에서도 1990年 6월부터 THM이 $100\mu\text{g}/\ell$ 을 넘지 아니할 것으로 基準이 定하여졌으며, 이에 따라 本研究팀은 現在 釜山市民의 上水源인 洛東江을 中心으로 THM의 月別變化를 보고, 앞으로의 趨勢, 適切한 處理方案等의 基礎資料를 提供하고자 研究하였다.

II. THM의 生成機構

THM은 가장 簡單한 炭化水素인 Methane(CH_4)의 4個의 水素原子中 3個가 鹽素, 브롬, 요오드 등의 halogen原子로 置換되어진 것이며, Chloroform(CHCl_3), Bromodichloromethane(CH_2BrCl_2), Dibromochloromethane(CHBr_2Cl), Bromoform(CHBr_3) 등이 主種을 이루고 있으며, 특히 Chloroform이 거의 大部分이다. 이러한 THM은 水中의 鐵, 망간等 除去 및 消毒을 目的으로 使用되는 鹽素가 水中의 有機物質인 前驅物質과 反應하여 生成된다.

前驅物質은 天然에 存在하는 有色着色成分인 humic質과 都市下水, 工場排水, 生活排水等에서 排出되는 汚染物에서 生成되는 것으로, humic質에는 植物成分等이 土壤中에서 分解, 縮合해서 生成된 陸成의 質과 水中에 流入된 有機物이나 水生生物成分으로부터 生成된 水成의 것이었다.

水道源水中에 humic質의 系統分離는 Fig. 1에 나타난 바와 같으며, humic acid, fulvic acid, 및 hymatomelanic acid로 分類되며, 이들의 分子量은 humic acid는 壹萬에서 數萬, fulvic acid는 壹千以下, hymatomelanic acid는 이들의 中間程度로 推定되고 있다.

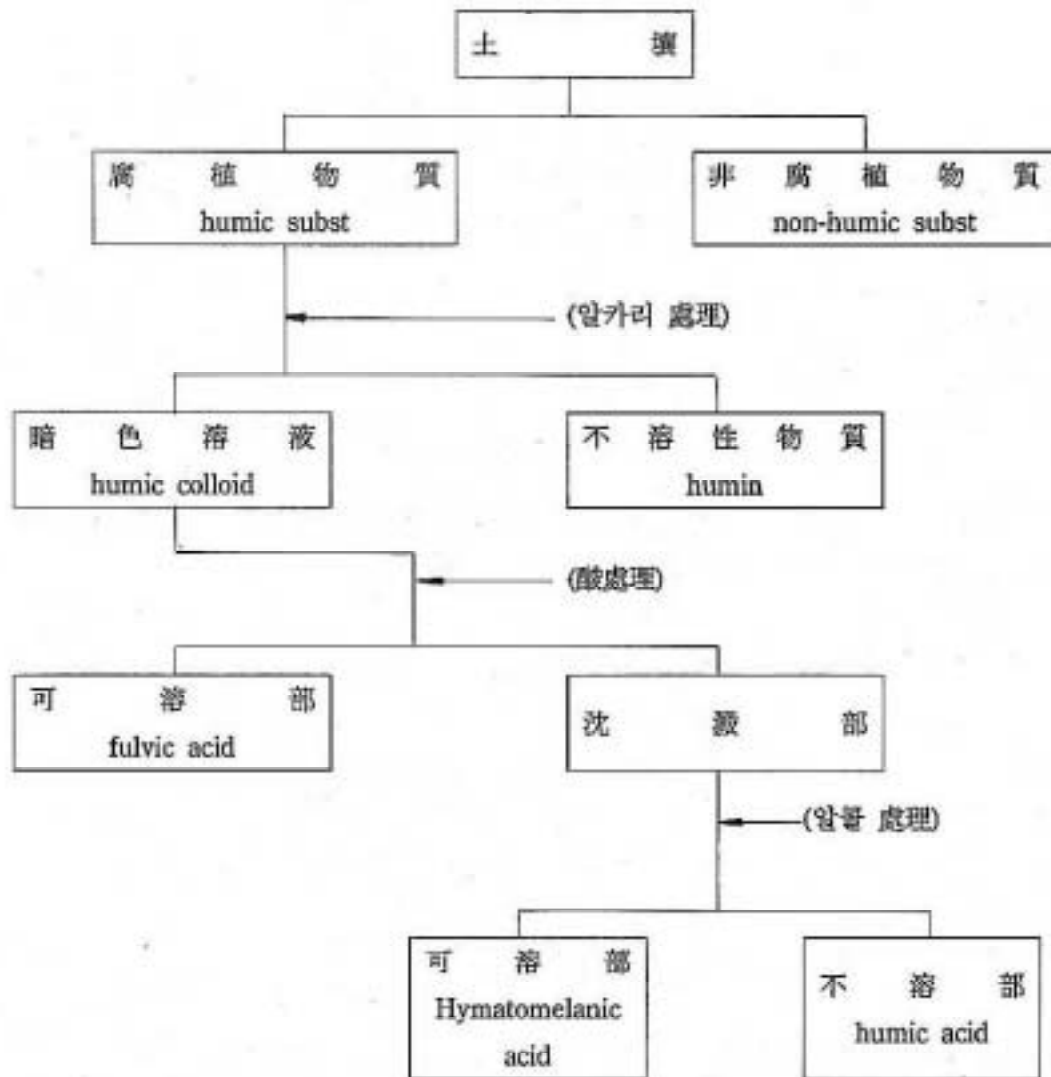


Fig. 1 Oden-Page Fractional Scheme.

humic acid의 明確한 分子構造는 決定되어 있지 않으나 Quinone, polyhydroxy Benzene, amino acid, aromatic Carbonic acid 등의 縮合体로 되어 있다고 豫想되며, 現在는 몇가지 模 擬構造式中 Fig 2에서 나타난 1978年 Trusell의 分子構造 Model이 가장 많이 利用되고 있다.⁶⁾

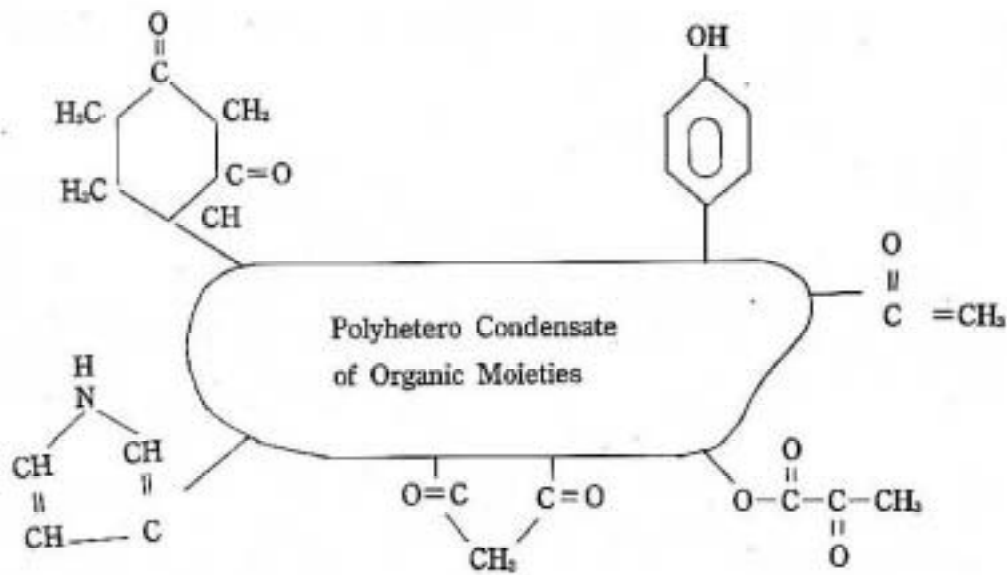


Fig. 2 Model Humic Compound.

Fig. 2에서의 humic acid分子表面의 Ketone基를 包含하는 脂肪族化合物과 OH⁻基를 包含하는 芳香族化合物이 效果的으로 反應하여 Fig. 3이 形成된다.

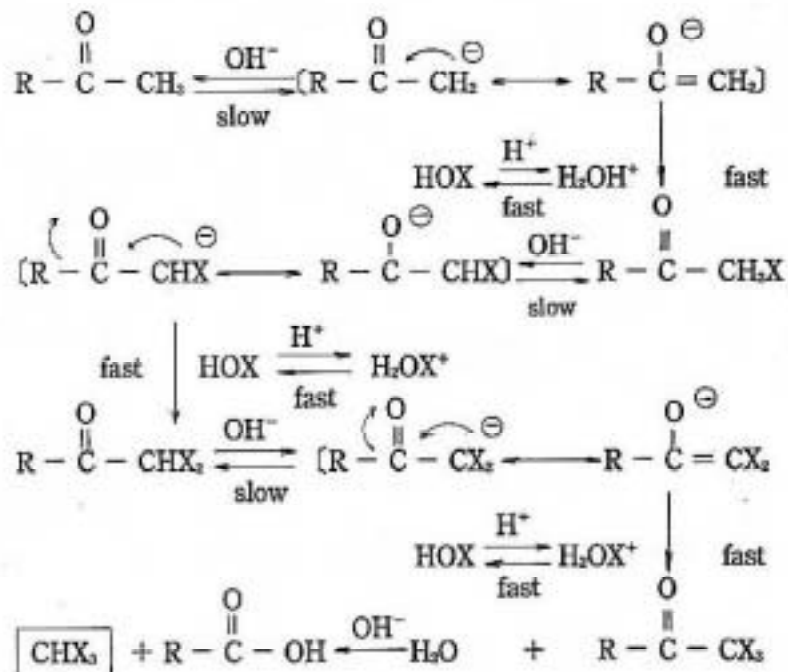


Fig. 3 Haloform Reaction Pathway

Morrow 等²¹⁾이 Cl^- 뿐만 아니라 Br^- 에 대한 影響을 勘案하여 關係式을 提出하였으나, 現在 洛東江은 海水가 逆流되지않기 때문에 Br^- 이 크게 問題되지 않을 것으로 思料되며, 實驗結果 Bromoform 또한 檢出되지 않았다.

III THM의 測定法²²⁾

1. Liquid/Liquid Extraction Method

檢水 120ml를 vial에 取하고 silicon 마개로 막은後 커꾸로하여 二個의 注射器를 vial의 silicon 고무마개에 찌른後, 한쪽으로는 n-Hexane 10ml를 注入하고, 나머지쪽은 檢水 10ml를 빼낸다. 200回上下로 vial를 回轉시켜 抽出한 後, 10分間 放置하고 GC syringe로 1 μ l程度를 取하여 GC에 注入하는 方法으로 THM을 짧은 時間內에 簡單히 測定할 수 있는 長點은 있으나 回收率이 낮고 極微量일 境遇는 測定이 不適當한 短點이 있다.

그러나, 現行 保社部에서 規定한 方法으로서, 우리나라 上水를 檢査하기 爲해서는 別問題가 되지 않는다. 따라서, 本 研究에서는 이 測定法으로 하기로 하였다.

2. Head Space Method

試料容器內에서 gas狀態나 aqueous狀態가 平衡을 이루게 하면서 各 物質이 같은 唯一한 二個의 分配常數를 適用하여 濃度를 測定하는 方法으로서 當田伴一等의 論文에 잘 說明되어 있다.²³⁾

3. Purge & Trap Method²⁴⁾

Head-Space 方法을 改良한 裝置로서 試料에 純粹한 gas를 넣어넣어 물에 녹아있는 揮發性物質을 氣體狀態로 轉換시키는 purging 裝置를 지나, 氣體狀態로 轉換된 모든 有機物들이 多孔性高分子 trap에서 吸着濃縮되고, trap에 吸着된 모든 有機物은 熱로서 脫着시켜 GC에 注入하는 裝置로서 1 μ g/l水準의 發揮性 有機物質을 分析할 수 있는 方法이다.

4. CLSA(Closed Loop Stripping Analysis) Method

分子量이 작거나 中間程度인 有機物을 Closed loop裝置로 吸着시킨 後, 少量의 carbon disulfide를 抽出溶媒로 使用하여 有機物을 抽出分析하는 方法이다.

IV. 結果 및 考察

1. 季節에 따른 濃度變化

調査時期：90年 6月부터 91年 2月까지 每月 採水하였다.

調査對象：德山淨水場 淨水 및 管末水를 調査對象으로 하였으며, 採取方法은 停滯되어 있는 물을 5分間 排出시킨後 미리 蒸溜水로 洗은 유리瓶에 氣泡가 생기지 아니하도록 조용히 採取하고 pH가 約2가 되도록 磷酸(1+10)을 試料 10ml當 1방울넣고 물을 取하여 攪제운後 密封하여 實驗室로 運搬하였다.

結果 및 考察：Table 1에 나타난 바와 같이 管末水에서 最高値는 90年 7月 34.17 $\mu\text{g}/\ell$ 이며, 最低値는 91年 2月 5.89 $\mu\text{g}/\ell$ 이다. Fig. 4에서 보면 大體적으로 夏節氣에는 鹽素消毒이 過多한 關係로 多少 높으며 冬節氣에는 낮다는 것을 알수 있다. 또한, THM中에서 CHCl_3 가 約 90%로 第一 많은量을 차지하고 있으며, CHBrCl_2 , CHBr_2Cl 順으로 生成되며, CHBr_3 는 生成되지 않았다.

Table 1. THM Concentration of Purified Water and Tap water at Duk-San water plants.

(unit : $\mu\text{g}/\ell$)

月 別	淨 水	管末水 THM	管末水 CHCl_3	管末水 CHBrCl_2	管末水 CHBr_2Cl	管末水 CHBr_3
90年 6月	6.76	7.39	7.06	0.33	ND	ND
7月	18.64	34.17	26.68	6.83	0.66	ND
8月	7.47	14.16	12.27	1.57	0.32	ND
9月	15.91	18.17	13.42	2.59	2.16	ND
10月	12.52	13.30	11.90	1.11	0.29	ND
11月	9.60	9.62	9.30	0.32	ND	ND
12月	8.51	9.62	8.61	1.01	ND	ND
91年 1月	8.37	9.03	8.44	0.59	ND	ND
2月	6.63	5.89	5.61	0.22	0.06	ND
3月	6.81	9.64	8.44	1.20	ND	ND

ND : 不檢出

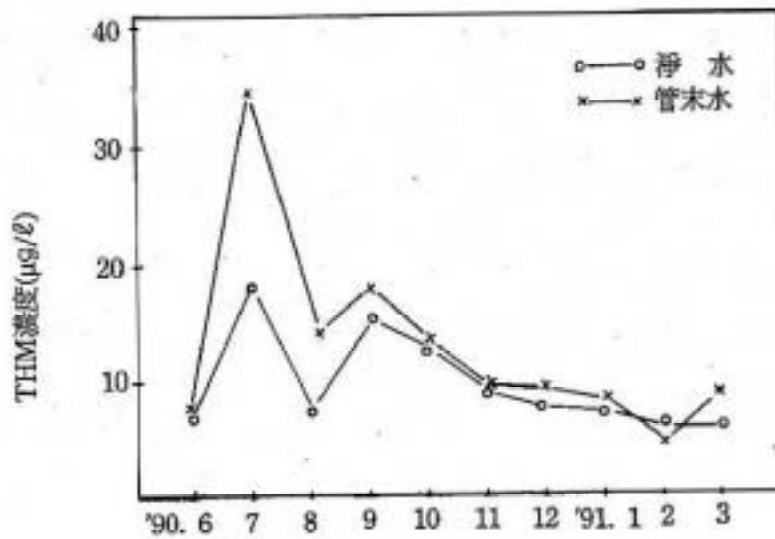


Fig. 4 Seasonal Variation of Purified water and Tap water at Duk-San water plants.

2. 距離에 따른 THM濃度變化

調査時期：90年 10月中 3회에 걸쳐 實施하였다.

調査對象：淨水場에서의 給水量에 따라 家庭給水栓의 直水를 60個所 測定하였으며, 그 地點은 Table 2와 같다.

結果 및 考察：Table 3에 나타난 바와 같이 距離에 따라 THM濃度가 多少 增加한다는 것을 알 수 있었다. 五倫淨水場의 撿測 24.9µg/l가 檢出된 것은 水質汚染 및 鹽素의 過多投與로 因한 것으로 思料된다.

Table 2. Sample point of Tap water in Busan area.

淨 水 場	淨水場으로 부터의 距離				
	2km未滿	2~5km	5~10km	10~20km	20km以上
鎭山淨水場	-	-	鎭浦洞	甘田洞外 7個洞	長川洞外 17個洞
華明淨水場	-	德川洞 1個洞	水營洞外 1個洞	廣安洞外 9個洞	龍湖洞外 4個洞
鳴巖淨水場	釜谷洞	盤如洞	-	-	-
五倫淨水場	釜谷洞	-	-	-	-
梵魚寺淨水場	南山洞	-	-	-	-

Table 3. THM Concentration of Tap water by the Distance from water plants

(unit : $\mu\text{g}/\ell$)

淨水場	淨水場으로 부터의 距離				
	2km未滿	2~5km	5~10km	10~20km	20km以上
德山淨水場	—	—	15.0	15.1	15.7
華明淨水場	—	18.0	14.3	16.8	19.8
鳴藏淨水場	7.5	11.7	—	—	—
五倫淨水場	24.9	—	—	—	—
梵魚寺淨水場	4.5	—	—	—	—

3. THM生成에 影響을 미치는 因子

1) 水溫에 따른 影響

實驗方法：源水를 0℃, 20℃, 35℃로 變化시키면서 鹽素 30ng/ℓ를 加하여 pH7에서 THM의 生成量을 調査하였다.

結果 및 考察：源水를 水溫에 따라 變化시켜 THM의 生成量을 調査한 結果는 Fig. 5와 같다. THM生成量은 反應溫度和 反應時間에 따라 크게 다르며, 反應時間에 따른 生成量의 比率은 35℃가 가장 크고, 5℃가 가장 작다. 또한, 溫度가 높을수록 THM生成이 增加하며, 鹽素와 反應後 初期에는 急激히 增加하다가 50時間以後에는 거의 THM의 變化가 없음을 알수 있다. 96時間에서 5℃와 35℃의 THM生成量은 約 2.5倍의 差異가 났으며, 20℃와 35℃의 差異도 約 1.5

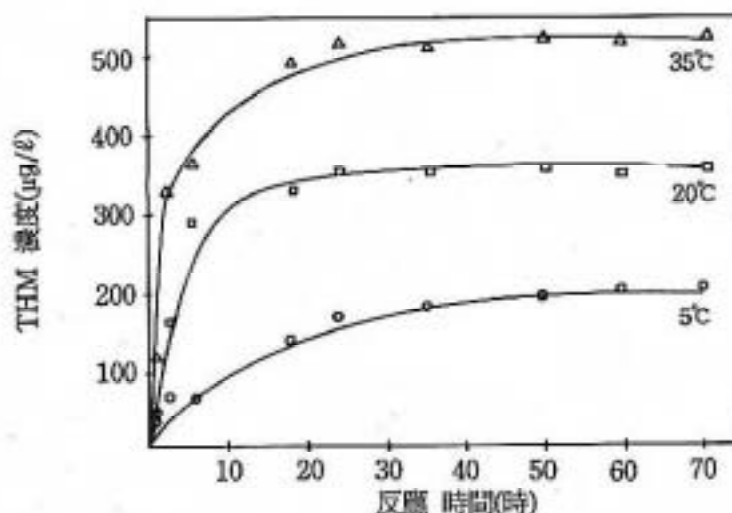


Fig. 5 Formation of THM at the Various Temperature in Raw water

배에 달했다. 따라서, 여름철에는 溫度가 높으므로 THM生成이 높아진다는 것을 알수 있다. 但, 이 數値는 洛東江 源水를 鹽素處理하였으며, 鹽素投與量도 淨水場의 5mg/l보다 많이 投與하였으며 現 淨水場 淨水의 THM 濃度보다는 相當한 差異가 있다.

2) pH에 따른 影響

實驗方法: 源水를 pH 5, 7, 9로 變化시키면서 鹽素 30mg/l를 加하여 20℃에서 時間對別로 THM生成量을 調査하였다.

結果와 考察: 一般的으로 THM은 pH가 높을수록 生成量이 많고, pH 10附近에서 最大値가 되며 그 以上에서는 減少하는 것으로 되어 있다. 本 實驗에서는 Fig. 6과 같이 pH 5, 7, 9로 하였는데, pH7을 基準으로 하면 反應時間이 3時間後에는 pH9는 1.3배, pH 5는 0.4배, 24時間에서는 pH9는 1.2배, pH 5는 0.6배, 50時間後에는 pH9는 1.1배, pH5는 0.7배로 pH9에서는 pH7에서 보다 反應初期의 THM生成이 빨리 됨을 알 수 있으며, pH5에서는 反應이 늦게 持續적으로 서서히 增加 하는 것으로 보여진다.

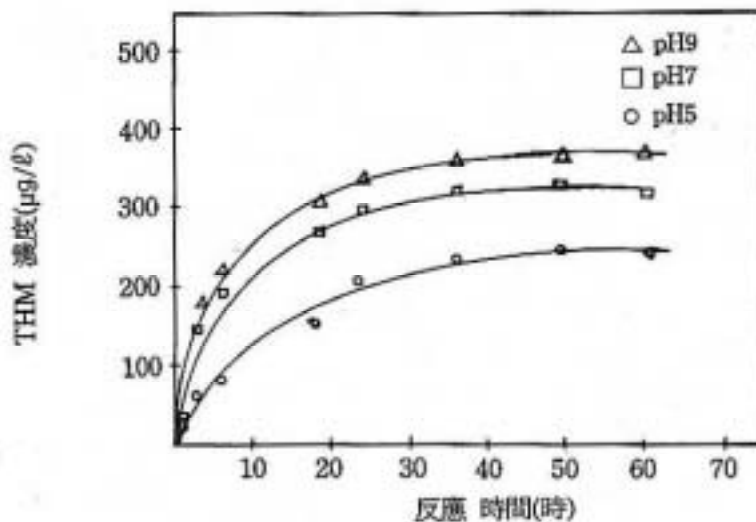


Fig. 6 Formation of THM at the Various pH in Raw water

3) 鹽素 注入量에 따른 變化

實驗方法: 源水에 鹽素를 2, 5, 8, 16mg/l를 各各 注入하여 20℃, pH7에서 時間對別로 測定 하였다.

結果 및 考察: Fig. 7에 나타내었듯이 2mg/l에서는 THM의 最大濃度가 약 25µg/l 程度 生成되는데, 이는 鹽素의 不足으로 因하여 THM이 더 以上 生成 되지 않으며, 5mg/l의 境遇 에는 THM 國內 基準值인 100µg/l를 넘지 않을 것으로 思料된다.

그러나, 염소 16mg/l을注入 하였을 境遇에는 180 μ g/l까지 生成될 수 있다는 것을 看過해서는 안된다.

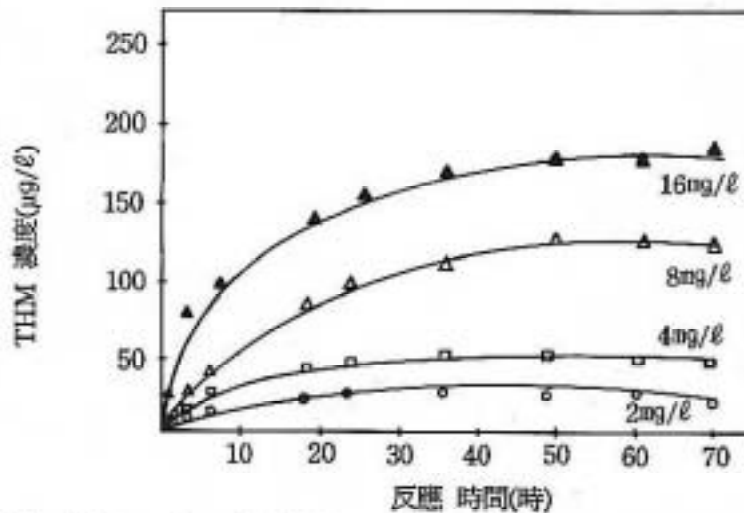


Fig. 7 Formation of THM at the Various Concentration in Raw water

4. 凝集에 의한 前驅物質除去

THM을 減少시키기 爲해서는 前驅物質減少, 鹽素消毒位置變更, THM除去 및 代替消毒劑 開發等이 있으며, 現在로서는 凝集으로 前驅物質을 減少시키는 것이 資本投資가 적게되며, 運營費가 最小이고, 잘 알려진 工法이기 때문에 가장 現實的인 것으로 報告되어져 있다.

原理: 凝集劑는 一般적으로 濁度를 低減化시키며, 또한 有機物도 低減시킨다. 有機物質을 低減化시키기 爲한 凝集效率에 影響을 미치는 化學的 要因은 pH, 凝集劑種類, 量, 그리고 凝集劑와 高分子化合物의 混合比率인데, pH에 있어서는 pH 5와 6에서 가장 除去效率이 높다. 또한, humic質은 凝集劑 自體와 直接反應으로 結合하여 humic質과 凝集劑사이에는 化學量論的인 關係가 成立된다.¹⁰⁾

實驗方法: 源水의 pH를 5, 7, 9로 變後 alum을 10mg/l, 20mg/l, 40mg/l으로 變換시켜 magnetic stirrer로 1分間 急速攪拌 後 30分間 緩速攪拌하여 15分間 靜置하여 遠心分離後 上澄液에 鹽素 10mg/l을 加하여 50時間 反應시킨後 THM을 測定하였다.¹⁰⁾

結果 및 考察: 一般적으로 凝集沈澱에 있어 alum 5mg/l以下의 낮은量으로는 40-50%의 THM生成能이 減少되는 것으로 報告되어 있으나 本 研究에서는 10mg/l以上을 注入하였다. Fig. 8에 나타났듯이 pH5에서 alum 20mg/l일때 約 80% 除去되었으며, pH7에서 alum 20mg/l일때 約 60%가 除去되었다.

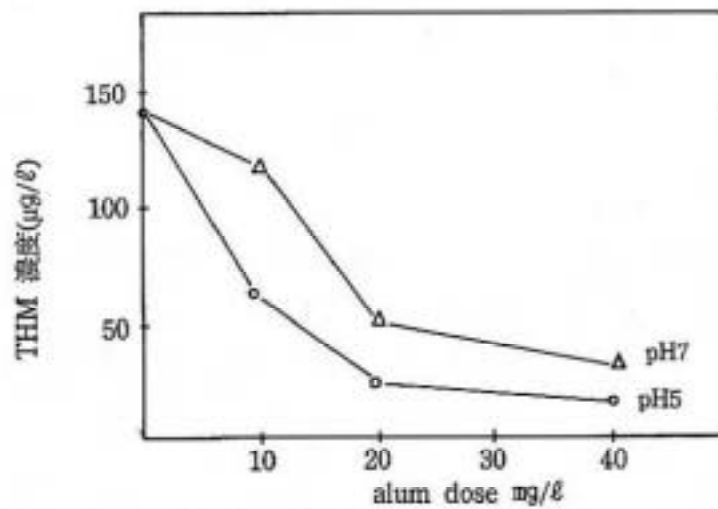


Fig. 8 The Removal Effect of Precursor in Raw water with Various Alum Dose.

V. 結 論

洛東江 源水에 對한 THM의 季節, 距離에 따른 變化, 各因子別 生成變化 및 凝集에 對한 除去效率은 다음과 같다.

1. THM生成量은 겨울보다 여름이 높으며, 其中 約 90%가 Chloroform이었다.
2. 淨水場에서의 距離가 멀수록 接觸時間이 길기때문에 THM濃度가 多少 增加하였다.
3. 溫度 및 pH가 높을수록 THM生成이 增加하며, 50時間 以後에는 THM이 거의 增加되지 않았다.
4. 鹽素投與量이 많을수록 THM濃度가 增加하였으며, 鹽素投與量이 2mg/ℓ일 境遇에는 THM이 25µg/ℓ밖에 生成되지 않았다.
5. pH7에서 alum 20mg/ℓ으로 處理하였을때 前驅物質의 60%가 除去되었다.

參 考 文 獻

1. New Orleans Area Water Supply study(Draft Analytical Report), Lower Mississippi River Facility, EPA, Slidell, La. 1974.
2. Harris R. H., Brechen E. M.: Is the water safe to Drink? Part 1, 2, 3, Consumer Report, Jun, July, August. 1974.
3. Symans J. M., Bellar T. A., Carswell J. K. et al. National Organics Reconnaissance sur-

- vey for Halogenated Organics, Journal AWWA 67, 634.
4. Environmental Protection Agency : National Interim Primary Drinking water Regulations, Control of Trihalomethanes in Drinking water. Federal Register. November 29, 1979.
 5. T. L. Weil, et al., "Organische Halogene Verbindungen in Schwimmbeck enwässer 1. Mitteilung, Bestimmung leichtflüchtigen Halogene Kohlenwasserstoffe," Z, wasser Abwasser Forschung Vol. 13, No. 4, 1980, p 141.
 6. 梶澤貴子, 眞柄泰基, "トリハロメタン生成能による 浄水処理プロセスの評価(I)," 「日本水道協会誌」, Vol. 50, No. 557, 1981, p 25.
 7. Black A. & Christman R., "Chemical Characteristics of Fulvic Acids," Journal AWWA, 55 : 897, 1963.
 8. R. R. Trussell and M. D. Umphres, "The Formation of Trihalomethanes", Journal AWWA November 1979. p 607.
 9. C. M. Morrow and R. A. Minear, "Use of Regression Models to Link Raw water Characteristics to Trihalomethane Concentrations in Drinking water", University of Illinois, May 1985.
 10. 이규석, 서영화, "Trihalomethane의 측정법 확립에 관한 연구", 과학기술처, 1988.
 11. 富田伴一等, "Head Space法による 飲料水中の クロロホルムの 定量方法," 衛生化学, Vol. 24, 1978, p 187~193.
 12. M. M. Varma, M. R. Siddique, and K. T. Doty, "Purge and Trap Scores High with Low THM Concentration."
 13. 權肅杓, 鄭勇, 趙熙在, "서울地域水道水の Trihalomethane 調査研究," 「水道」第31號, 1984, p 6~7.
 14. M. C. Kavanaugh, "Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursor", Journal AWWA, November 1978.
 15. 方白源, "洛東江下流上水道原의 Trihalomethane 生成과 前驅物質의 除去에 關하여," 釜山 開放大學 「研究報告」 第 28 輯 1987. 12.