

J 정수장의 하절기 THMs 생성현황과 분말활성탄 처리에 의한 저감효과

황갑수 · 이장훈*

군산대학교 공과대학 환경공학과
*호서대학교 공과대학 환경공학과

A Survey of THMs Formation in J Water Purification Plant and Its Reduction by PAC Treatment during Summer

Gap Soo Hwang and Jang Hoon Lee*

Department of Environmental Engineering, Kunsan National University

*Department of Environmental Engineering, Hoseo University

ABSTRACT

This study was conducted to survey trihalomethane(THMs) levels in finished water of J water treatment plant and examine its reduction by powder activated carbon(PAC) treatment. Samples were collected weekly based and head-space technique was employed to determine THMs levels by G.C-ECD. THMs levels in finished waters were highest in August and showed close relationship with water temperature. All the samples satisfied the drinking water limit(100 µg/l) for THMs. The individual formation rates of THMs were 64.8% for CHCl_3 , 28.4% for CHCl_2Br , 6.5% for CHClBr_2 and 0.3% for CHBr_3 , respectively and showed little monthly difference. The reduction efficiency of THMs formation by PAC treatment was 67% during July and August. Bromine substituents were more efficiently reduced than CHCl_3 by PAC.

Keywords : THMs, PAC treatment, Reduction efficiency, Bromine substituents

I. 서 론

트리할로메탄(THMs)은 자연계에 존재하는 Humic acid 및 Fulvic acid 등의 부식질(Humic substances)을 전구물질로 하여 염소처리시 활성염소 및 수중 halogen 과의 반응에 의해 생성되는 것으로 알려져 있는데 생체에 대해서 그들이 가지는 발암성과 변이원성등으로 인해 그간 예민한 관심의 대상이 되어왔다.¹⁻⁵⁾ THMs중에서 가장 주요한 물질인 chloroform은 강력한 발암성 물질(carcinogen)로 생체내에서 주로 적혈구에 의해 운반되어 phosgen, free radical 등의 반응대사물을 생성하여 세포독성을 유발하며 특히 간암발생과 깊은 관련을 갖고 있는 것으로 알려져 있고 THMs의 다른 물질들 역시 Ames test 등에서 변이원성(mutagenicity)을 나타내는 것으로 밝혀져 왔으며 여러 동물실험에서 직장, 신장, 방광, 결장등에서 암을 유발함이 확인되어 왔다.³⁾ 1970년대초 Rook에 의해 음용수중에서 그 존재가 밝혀진 이래 우리나라에서도 정수처리된 음용수중에서 THMs

가 검출됨으로서 큰 사회적 문제로 부각되어 왔으며 이를 반영하여 1990년부터 음용수중 THMs 허용기준치를 0.1 mg/l로 규제하고 있다. 아울러 음용수 생산시 정수 과정에서 THMs 생성을 근원적으로 억제, 방지하기 위한 대체처리법의 개발이 지속적으로 요구되고 있는데 이에 관한 연구의 대부분은 고도 정수처리법의 도입과 대체 소독제의 도입으로 크게 나누어 이루어져 왔다. 이중 후자의 경우 가장 주목받는 대체 소독제로서 오존과 이산화염소가 제시되어 왔지만 이들을 사용시 설치 및 운영비용이 크고 잔류성이 없거나 특히 또 다른 유해 부산물들이 생성될 수 있다는 우려들이 강력히 제기되고 있음으로서 확실한 대체 소독제가 제시되지 않는 이상 염소 처리법은 음용수 소독을 위해 상당기간 계속 사용될 수 밖에 없는 실정이다.^{6,8)}

수처리에 있어 활성탄 흡착은 응집처리와 생물처리로 제거할 수 없는 색도성분등 생물화학적으로 안정한 유기물질중 분자량 1,500정도 이하의 저분자 성분들이 저농도로 존재하는 경우에 제거수단으로서 광범위하게 이

용되며 이취미 물질, 잔류농약, 계면 활성제, 저분자 색도성분등의 제거에 유효하다. 활성탄 흡착에는 분말활성탄(PAC)을 이용하는 방법과 입상활성탄을 이용하는 방법이 있는데 이중 정수장에서 분말 활성탄을 이용하는 경우에는 보통 착수정에 적용하게 되며 대부분 새로운 시설이 필요없고 시설비가 저렴하여 연간의 한정된 시기에 원수의 맛과 냄새가 문제되었을 때 임시수단으로 널리 사용된다.^{9,10)}

본 연구자는 하절기 조류발생등에 의한 원수 수질악화로 분말활성탄 처리를 수행하고 있는 J정수장 시료를 대상으로 급변 연구를 수행하여 실험기간중 THMs 생성현황을 파악하고 분말활성탄처리에 의한 THMs 저감효율 및 그 특성에 관해 규명하고자 하였다.

II. 실험

1. 시료 채취 및 분석항목

원수 및 정수시료의 채취는 현재 군산시에서 운영중인 J정수장을 선택하였다. J정수장은 표준식 정수처리 공정을 채택하고 있으며(Fig. 1) 본 실험기간동안 7월 말부터 9월 초순사이에 수질상황에 따라 20 mg/l 주입용량의 분말활성탄 처리를 수행하였다. 채수는 98년 6월부터 9월까지 매주 1~2회씩 실시하였는데 원수는 1 l Polyethylene bottle에 채수하였고 정수는 200 ml Glass bottle에 만수가 되도록 채수한후 10% H₃PO₄를 넣어 pH 2로 보정하고 Ascorbic acid를 적당량 넣은후 빙냉보존하여 분석에 사용하였다. 정수는 THMs와 함께 수온, pH, 잔류염소, DO, KMnO₄ 소비량, TOC 및 UV₂₅₄를 측정하였으며 원수에 대해서는 수온, pH,

COD, TOC 및 UV₂₅₄를 측정항목으로 하였다.

2. 분석방법

1) THMs의 분석¹¹⁻¹³⁾

THMs의 분석은 Gas chromatograph-ECD(Hewlett Packard 5890 Series Plus II)를 사용하여 Headspace 법에 의해 수행하였다. 용량 20 ml의 Headspace vial에 시료 10 ml를 정확히 취하여 Teflon-lined silicone septum으로 막고 그 위를 Aluminium cap으로 고정시킨다. Vial을 격렬히 흔들어 혼합한 후 40°C 조건으로 오븐내에서 1시간동안 방치하여 시험용액으로 하고 기상 1 ml를 취하여 즉시 G.C에 주입하였다. 표준용액으로는 Supelco사의 THMs mixture용액을 사용하였으며 G.C의 분석조건은 Table 1과 같다.

2) 잔류염소(Residual chlorine)

Diethyl-p-phenyldiamine(DPD)적정법에 의해 채수현장에서 즉시 측정하였다. 300 ml 삼각 flask에 인산완충액 5 ml 및 DPD용액 5 ml를 취하고 흔들어 섞는다. 여기에 시료 100 ml를 가하여 진탕한 후 황산 제1철 암모늄용액으로 적색이 소실될 때까지 신속히 적정하고 소비된 황산 제1철 암모늄용액의 ml수를 구한다.

3) 수온 및 pH

채수 현장에서 Orion 250 A pH meter로 즉시 측정하였다.

4) KMnO₄ 소비량

시료 100 ml를 삼각 flask에 취하여 0.01N KMnO₄ 10 ml를 정확히 가하고 수욕상에서 가열하여 5분간 끓인다. 0.01 N 옥살산나트륨용액 10 ml를 가하여 탈색시키고 즉시 0.01N KMnO₄ 용액으로 미홍색이 소실되지

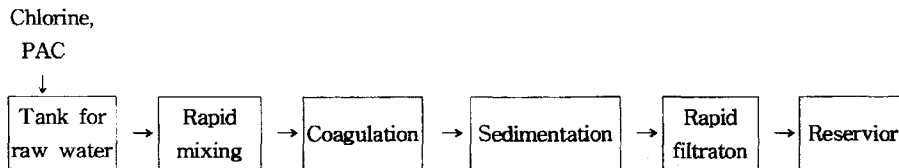


Fig. 1. Schematic diagram of water treatment process in J water purification plant.

Table 1. Gas chromatographic conditions for THMs analysis

Injection port temperature	200°C
Detector temperature	250°C
Column	HP-1 capillary column, 30 m×0.53 mm I.D., 2.65 μm film
Oven temperature	40°C for 4min, then to 100°C at 10°C/min
Detector	Electron capture detector(ECD)
Linear velocity	25 cm/sec., N ₂
Split/Splitless	Splitless

Table 2. The characteristics of water quality in J water purification plant

	Tem. (°C)	pH	DO (mg/l)	COD (mg/l)	KMnO ₄ consumption (mg/l)	TOC (mg/l)	UV ₂₅₄ (Absorbance)	Residual chlorine (mg/l)
Raw	Jun.	22.1						
	Jul.	25.7	6.85	6.0	3.3	4.6	0.075	-
	Aug.	26.7	(6.72~6.95)	(5.7~6.8)	(2.6~3.8)	(4.0~5.7)		
	Sep.	20.0						
Finished	Jun.	22.6						
	Jul.	26.6	6.62	8.5	-	2.2	0.032	1.4
	Aug.	27.3	(6.52~6.70)	(8.1~9.3)		(0.5~1.7)	(1.7~2.6)	(0.7~1.9)
	Sep.	20.0						

Each value represents mean or mean(min.~max.).

않고 남아있을 때까지 적정한다.

5) DO, TOC 및 UV₂₅₄

DO는 수질공정시험법상의 Winkler-azide나트륨변법에 의해 즉시 측정하였으며 TOC는 Ionic 1505 TOC analyzer, UV₂₅₄는 Shimadzu 1601 UV/visible spectrophotometer를 각각 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 원수 및 정수의 수질특성

98년 6월부터 9월사이의 실험기간중의 채수시료에 대해 분석한 J정수장 원수 및 정수의 수질 특성은 Table 2와 같다. 실험기간중 수온은 원수와 정수 모두에서 8월, 7월, 6월, 9월순으로 높았고 정수가 원수에 비해 높은 수치를 나타내었다. pH는 원수가 정수에 비해 모든 시료들에 있어 약간 높은 수치를 보였으며 DO는 정수에서 원수보다 모든 시료들에 있어 높은 수치를 나타내었다. 실험기간중 TOC는 원수 및 정수의 평균치가 각각 4.6 mg/l, 2.2 mg/l였고 UV₂₅₄는 원수 및 정수의 평균치가 각각 0.075, 0.032로 나타나 현재 J정수장에서 운영되고 있는 처리시스템에 의해서는 TOC 52.2%, UV₂₅₄ 57.3%의 비슷한 수준의 제거효율이 얻어짐을 알 수 있었다. 원수의 COD는 평균 3.3 mg/l였으며 정수의 KMnO₄ 소비량과 잔류염소는 각각 1.2 mg/l, 1.4 mg/l의 평균치를 나타내었다. 정수의 pH와 KMnO₄ 소비량은 모두 음용수 수질기준을 만족하였다.

2. THMs생성 현황 및 특성

J정수장에서는 실험기간중 원수에 대해 전염소처리를 수행하고 있었는데 이에 따라 생성된 정수중 THMs의 분석을 Headspace법에 따라 GC-ECD로 분석하였으며 그 결과에 대한 전형적인 chromatogram을 Fig. 2에

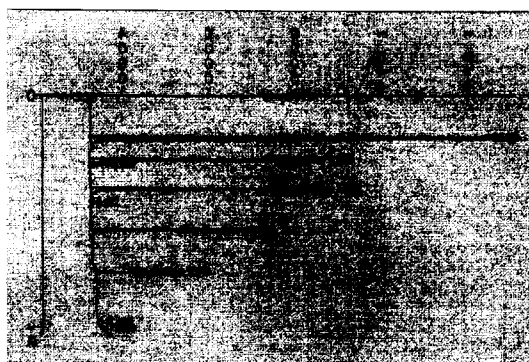


Fig. 2. Typical chromatogram of THMs.

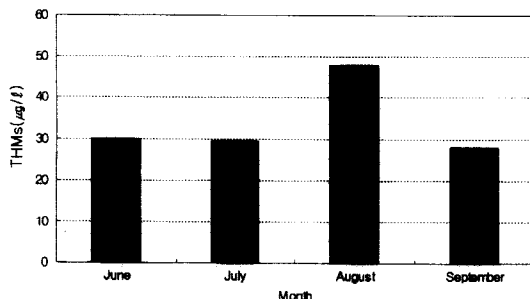


Fig. 3. Monthly variation of THMs levels in finished water of J water treatment plant.

제시하였다. 실험기간중 월별 THMs생성수준은 Fig. 3과 같이 6월 29.4 µg/l, 7월 29.3 µg/l, 8월 47.9 µg/l, 9월 28.0 µg/l의 평균치로 8월의 THMs생성수준이 가장 높고 6월과 7월은 비슷하였으며 9월의 생성수준이 가장 낮은 것으로 나타났다. 이중 6월과 7월의 THMs생성수준이 비슷하였으나 7월중 분말활성탄 처리시를 제외한 THMs생성수준은 평균 34.0 µg/l로 6월의 평균치

에 비해 높았으며 9월중에는 비교적 수온이 높은 초순의 분말활성탄 처리를 하지 않은 경우와 수온이 떨어지는 중순이후에 비해 높은 THMs생성수준을 보였다. 실험기간중 모든 시료에 있어 THMs생성농도는 음용수

수질기준인 100 µg/l을 만족하였으나 특히 8월중 분말활성탄처리를 실시하지 않은 경우 THMs생성량이 허용기준치에 근접하는 69 µg/l~81 µg/l 수준인 경우도 있어 이에 따라 J정수장에서는 THMs생성과 관련하여 8월중의 수질관리에 각별한 노력을 기울여야 할 것으로 판단된다. 이상의 월별 THMs생성수준 결과로부터 THMs생성은 수온과 밀접한 관계가 있음을 우선적으로 확인할 수 있었다.

실험기간중 THMs의 성분별 생성수준은 CHCl₃ 64.8%, CHCl₂Br 28.4%, CHClBr₂ 6.5%, CHBr₃ 0.3%로 나타났으며 월별에 따른 차이는 거의 없었다(Fig. 4). 윤등⁷⁾은 수원시 K정수장에서 생성된 총 THMs중 CHCl₃의 생성비중이 76%, CHCl₂Br의 생성비중이 16~18%, CHClBr₂의 생성비중이 3~5%의 수준으로 브롬 치환된

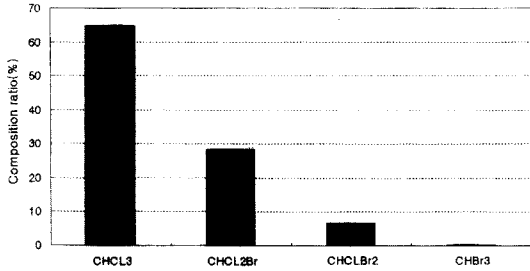


Fig. 4. Distribution of individual THMs.

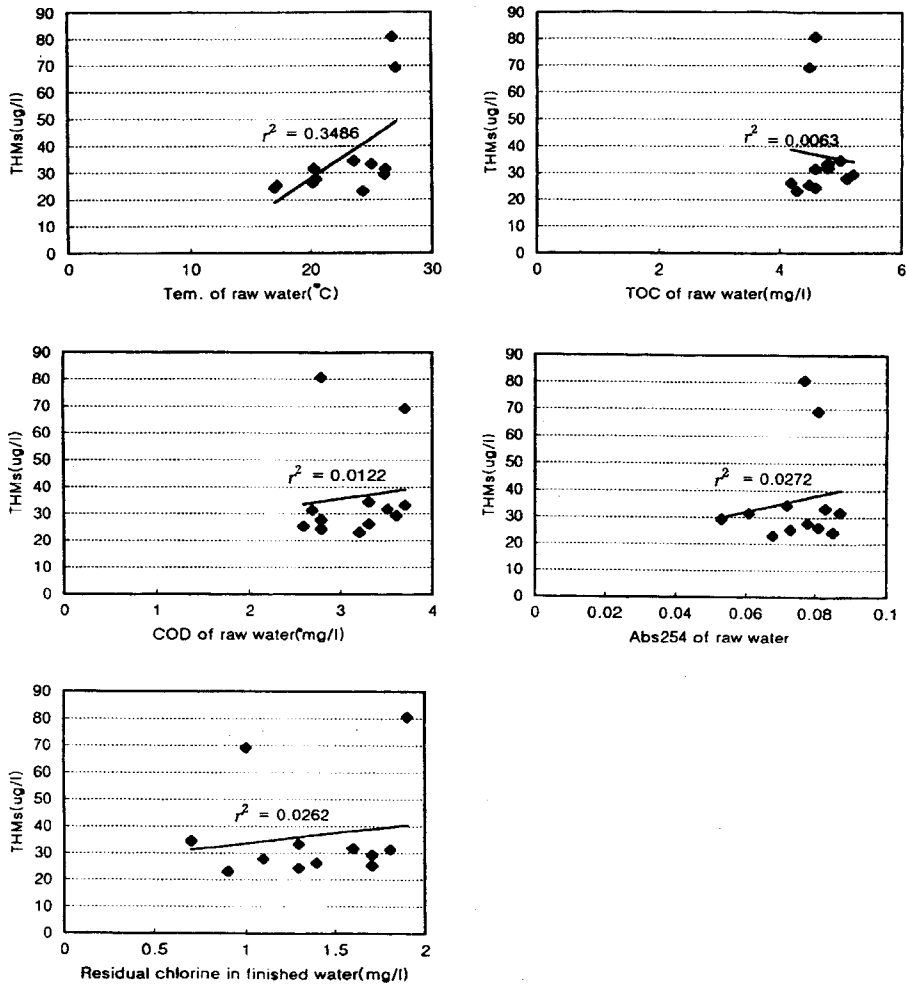


Fig. 5. Correlation between water quality and THMs formation.

THMs농도는 전체 THMs농도의 1/5미만으로 분포하며 이는 국내 THMs관련연구 결과들¹⁴⁾과 일치한다고 보고하였다. 그러나 실험기간중 J정수장에서 생성된 THMs 중 브롬치환된 THMs비중은 약 35%를 차지하는 것으로 나타나 윤의 보고와는 상당한 차이를 나타내었는데 이에 관해서는 J정수장 원수가 개수로를 따라 장거리를 이동함으로써 농업적 인자등의 영향에 기인된 수질특성의 차이를 가장 주요한 요인으로 생각할 수 있으며 앞으로 이에 관한 지속적인 관찰이 필요할 것으로 사료된다.

일반적으로 THMs의 생성은 수온, pH, 전구 유기물질 및 주입염소량등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험기간중 THMs생성과 이들 인자들의 상관관계를 검토하였을 때 Fig. 5에서와 같이 역시 원수의 수온과 THMs생성과의 상관관계가 $r^2=0.3486$ 으로 가장 높은 것으로 나타났고 다음으로 원수 UV₂₅₄, 정수 잔류염소와 THMs생성과의 상관관계가 거의 비슷한 수준이었으나 그 정도는 매우 미미하였다. 그러나 THMs생성수준이 75 µg/l 이상으로 특이하게 높은 두 경우를 제외하고 상관관계를 검토하면 TOC($r^2=0.2962$), 수온($r^2=0.2257$), COD($r^2=0.1936$)의 경우에서 비교적

높은 상관관계가 보여졌으며 정수 잔류염소($r^2=0.012$), UV₂₅₄($r^2=0.0004$)의 경우, 상관관계는 극히 미미한 것으로 나타났다. Suflet¹⁶⁾는 비특이적 유기물 측정지표들인 TOC, UV₂₅₄등이 실제 THMs생성과의 높은 상관성을 보여주지 못하는 것으로 지적하였는바 상기의 결과도 이를 반영하였다. 본 실험에서는 원수의 pH범위가 비슷한 수준으로 THMs생성과의 상관관계를 파악할 수는 없었다.

3. 분말활성탄처리에 의한 THMs생성의 저감효과

하절기중 원수 수질의 악화시 분말활성탄처리를 수행하는 J정수장에서 분말활성탄처리에 의한 실제 THMs생성 저감효과 및 그 특성에 관해 규명하고자 하였다. 7월말부터 9월초사이 수질상황에 따라 분말활성탄처리시의 THMs생성수준은 18.0 µg/l의 평균치를 나타내 7월중 분말활성탄 처리를 하지 않았을 경우의 평균 THMs생성수준 34.0 µg/l에 비해 57.1%의 저감효율을 보였으며 8월중 분말활성탄 처리를 수행하지 않았을 경우의 평균 THMs생성수준 74.9 µg/l에 비해서는 76.0%에 이르는 높은 저감효율을 나타내었다. 아울러 이를 7월과 8월중 분말활성탄 처리를 수행하지 않았을 경우의 평균 THMs생성수준 54.5 µg/l과 비교하면 67.0%의 저감효율을 보인 것에 해당한다(Fig. 6). 분말활성탄에 의한 THMs생성능(THMFP)의 저감효율에 관한 그간의 연구결과를 보면 Table 3에서와 같이 초기농도, 분말활성탄의 주입량 및 접촉시간 등의 실험조건들에 따라 3%~70%범위의 다양한 제거효율들이 보고되어 왔다. 현장 원수의 수질변동 및 운영조건의 차이로 인해 일률적인 비교는 어렵지만 전반적으로 본 실험에서 얻은 현장에서의 실제적 저감효율은 이들 연구결과들과 비교할 때 보다 우수한 수준으로 평가되며 따라서 원수 수질의 악화시 분말활성탄처리를 현장에서 최적조건으로 정수처리에 적용한다면 THMs생성 저감에 크게 기

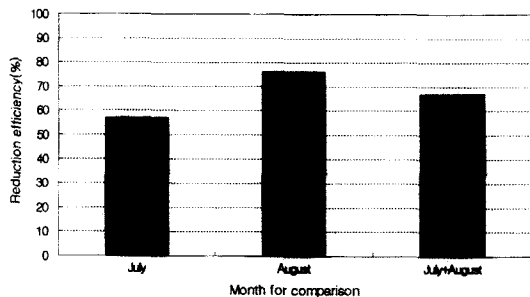


Fig. 6. The reduction rate of THMs formation by PAC treatment.

Table 3. Removal of THMFP by PAC adsorption¹⁰⁾

Initial concentration (mg/m ³)	PAC dose (g/m ³)	Contact time (h)	Removal by PAC (%)	Reference
55	8~100	0.6	27~69	Symons('70)
410	10~125	2.5	5~10	Henz et al.('80)
-	9.5~222	-	3~57	Simons et al.('81)
30~50	7~22	0.5	36~56	Anderson et al.('81)
130	7~27	2	20~70	Singley et al.('84)
159	18~25	24~48	4~19	Hoehn et al.('87)
315	25~75	4	32~52	Chadik & Any('87)
284	25~75	4	29~56	
475	35~100	4	29~55	

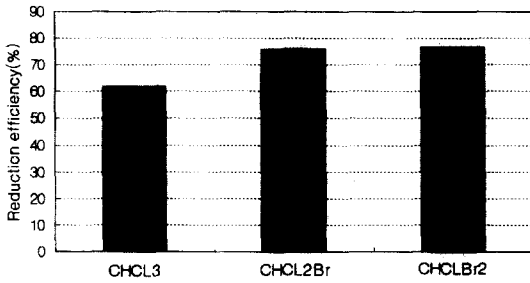


Fig. 7. The reduction rate of individual THMs by PAC treatment.

여할 수 있음을 확인할 수 있었다. THMs구성성분중 CHBr₃는 분말활성탄 처리시 정수시료들중에서 검출되지 않았으나 분말활성탄을 처리하지 않았을 경우의 검출농도가 극히 미량이어서 제거효율에 대한 일반적인 평가가 어려울 것으로 생각된다.

7월과 9월초사이 분말활성탄 처리에 따른 THMs생성 저감효율을 THMs구성성분에 따라 비교하면 CHCl₃는 61.9%, CHCl₂Br은 75.9%, CHClBr₂는 76.4%의 저감효율을 각각 나타내었다(Fig. 7). Singley등은 THMs를 동일 조건에서 분말활성탄에 2시간동안 접촉시켰을 때 최대 흡착량이 CHCl₃는 1.87 mg/g, CHCl₂Br은 6.2 mg/g, CHClBr₂는 5.6 mg/g, CHBr₃는 12.6 mg/g이며 Freundlich상수 K값은 각각 2.6 mg/g, 7.9 mg/g, 4.8 mg/g, 19.6 mg/g이었음을 보고¹⁷⁾한 바 있다. 본 실험의 결과에서도 분말활성탄에 의한 CHCl₂Br과 CHClBr₂의 저감효율이 거의 동일한 수준으로 나타난점을 제외하고는 상기의 실험실적 연구결과와 일치하는 경향을 보였다고 할 수 있으며 아울러 다른 연구결과에 의하면 활성탄에 의한 CHClBr₂의 제거효율이 CHCl₂Br의 제거효율에 비해 다소 높은 것으로 보고되고 있는바 이와 관련하여서는 대상시료수의 THMs농도에 따른 차이를 검토하는 것이 필요할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

하절기 J정수장의 THMs생성 현황과 분말활성탄처리에 의한 THMs저감효과 및 그 특성을 규명하기 위해 수행한 본 실험의 결과는 다음과 같다.

1. 하절기중 J정수장 원수 및 정수의 수온은 8월중에 가장 높았으며 실험기간중 원수의 평균 COD는 3.3 mg/l였고 현재 J정수장에서 운영되고 있는 처리시스템에 의해서는 TOC 52%, UV₂₅₄ 57%수준의 제거효율이 얻어짐을 알 수 있었다. 실험기간중 정수의 pH와 KMnO₄소비량은 모두 음용수 수질기준을 만족하였다.

2. THMs생성수준은 수온이 가장 높은 8월중에 가장 높았고 실험기간중의 모든시료에 있어 THMs생성농도는 음용수 수질기준인 100 µg/l를 만족하였다. THMs의 성분별 생성수준은 CHCl₃ 64.8%, CHCl₂Br 28.4%, CHClBr₂ 6.5%, CHBr₃ 0.3%로 나타나 브롬치환된 성분들의 생성비중이 비교적 높았으며 월별에 따른 성분별 생성수준의 차이는 거의 없었다.

3. J정수장에서는 실험기간중 분말활성탄처리에 의해 7,8월중 분말활성탄처리를 수행하지 않았을 경우 대비 67%에 이르는 높은 THMs생성 저감효과를 기할수 있었으며 THMs 성분별로는 CHCl₃이 61.9%의 제거율을 보인데 비해 CHCl₂Br이 75.9%, CHClBr₂가 77.5%의 제거율을 나타내 브롬치환물들이 분말활성탄처리에 의해 높은 제거효율로 제거됨을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) B. Hileman, The chlorination question., Environ. Sci. Tech., **16**(1), 15A-18A, 1982.
- 2) H. Sontheimer, Drinking water and its treatment., Environ. Sci., Tech., **14**(1), 510-514, 1980.
- 3) J. Doull, C. D. Klassen and M. O. Amdur, Toxicology., New York, Macmillan Publishing Co., 1997.
- 4) T. A. Jorgenson, E. F. Meierhenry and M. Robinson, Carcinogenicity of chloroform in drinking water to male Osborne Mendel rats and female B6C3F1 mice., Fundam. Appl. Toxicol., **5**, 760-769, 1985.
- 5) E. Testai, S. D. Marzio and L. Vitozzi, Multiple activation of chloroform in hepatic microsomes from uninduced B6C3F1 mice., Toxicol. Appl. Pharmacol. **104**, 496-503, 1990.
- 6) 황갑수 : 군산시의 전주시 음용수중의 THMs생성 현황., 군산대학교 공학연구소 논문집, **2**, 349-359, 1992.
- 7) 윤제용, 송명석 : 기존 정수처리 공정에서 트리할로메탄 생성 및 제거 특성에 관한 연구., 한국 수질보전 학회지, **12**(2), 159-166, 1996.
- 8) 박영규 : 상수고도처리에 있어서 오존산화와 생물학적 활성탄 여과, 대한 환경공학회지, **16**(6), 701-710, 1994.
- 9) 유명진, 조용모 : 共譯, 상수처리 정수의 기술-, 동화기술, 114-118, 1997.
- 10) 韓國 化學工學會, 韓國 工業 化學會, 吸着劑와 그의 活用に 관한 workshop(III), 1995.
- 11) A. Adachi, J. Ueda, Y. Funakura and T.: Kobayashi, Trihalomethane levels in tap water samples obtained from Kinki area in Japan., Jpn. J. Toxicol. Environ. Health, **40**(4), 388-392, 1994.
- 12) 日本 藥學會, 衛生試驗法 註解, 金原出版(株), 1428-1430, 1995.
- 13) P. Chambon, M. Taveau and J.: Vial, Survey of THM levels in Rhone-Alps watersupplies., Water Res., **17**, 65-69, 1983.
- 14) 권숙표, 조희제, 정 용 : 서울지역 수도수 중의 Trihalomethane 조사연구, 연세대학교 환경공해 연구소, 환경과 공해, **2**, 77-85, 1991.