

염소살균과 오존-염소살균 수도수의 사용과 관련한 가정 트리할로메탄 노출 비교평가

조 완 근·권 기 동·동 종 인·정 용**
경북대학교 환경공학과·서울시립대학교 환경공학부·
**연세대학교 예방의학 및 공중보건학과
(2004년 3월 17일 접수; 2004년 6월 23일 채택)

Comparison of Household Trihalomethanes (THMs) Exposure Associated with Use of Municipal Tap Water Treated with Chlorine or Ozone-Chlorine

Wan-Kuen Jo, Ki-Dong Kwon, Jong-In Dong* and Yong Chung**

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Department of Environmental Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

**Department of Preventive Medicine & Public Health, College of Medicine Yonsei University, Seoul 120-752, Korea

(Manuscript received 17 March, 2004; accepted 23 June, 2004)

Evaluated were household THMs exposure associated with the use of municipal tap water treated with chlorine and with ozone-chlorine. The current study measured the THMs concentrations in the tap water and indoor and outdoor air in the two types of household, along with an estimation of THMs exposure from water ingestion, showering, and the inhalation of indoor air. Chloroform was the most abundant THMs in all three media, yet no bromoform was detected in any sample. Contrary to previous findings, the fall water THMs concentrations exhibited no significant difference between the chlorine and ozone-chlorine treated water. However, the spring median chloroform concentration in the tap water treated with chlorine (17.6 ppb) was 1.3 times higher than that in the tap water treated with ozone-chlorine (13.4 ppb). It is suggested that the effects of the water parameters should be considered when evaluating the advantage of ozone-chlorine disinfection for THMs formation over chlorine disinfection. The indoor air THMs concentration trend was also consistent with the water concentration trend, yet the outdoor air THMs concentrations did not differ significantly between the two types of household. The indoor to outdoor air concentration ratios were comparable with previous studies.

The THMs exposure estimates from water ingestion, showering, and the inhalation of indoor air suggested that, for the residents living in the surveyed households, their exposure to THMs in the home was mostly associated with their household water use, rather than the indoor air. The THMs exposure estimates from tap water ingestion were similar to those from showering.

Key Words : Chlorine, Household water use, Inhalation, Indoor air, Ozone-chlorine

1. 서 론

국내의 많은 도시에서 공급되는 수도수의 살균처

리를 위해서 염소가 이용된다. 정수장에서 살균시 이용되는 염소가 부산물인 tri halo methanes(THMs)를 생성시키며¹⁻³⁾, 이러한 THMs는 암을 유발시키거나^{4,5)} 생식기에 악영향을 미치는 것으로⁶⁾ 알려져 있다. 독성이 강한 THMs 생성을 억제시키기 위한 실용적인 대안으로서 오존살균이 이용될 수 있다는 사실이 최근 많은 주목을 받고 있다^{7,8)}. 그러나, 오존

Corresponding Author : Wan-Kuen Jo, Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
Phone : +82-53-950-6579
E-mail : wkjo@knu.ac.kr

살균시에도 가정에 공급되는 수도수의 잔류소독력을 유지시키기 위하여 후처리로서 염소가 첨가된다. 이러한 후처리용 염소의 수도수 첨가는 오존으로 처리되는 수도수에도 잔류염소와 비처리 또는 운송 중 오염으로 인한 수중 유기물질과 반응하여 가정으로 공급되는 과정에서 THMs가 생성될 수 있으나, 이에 대한 자료는 매우 제한적이다.

현재, 국내에서 공급되는 수도수내 THMs를 포함한 휘발성 유기 물질(volatile organic compounds, VOCs)에 대한 법적 기준은 하루 물 2ℓ를 마신다고 가정할 때 특정위해성을 유발시키는 수중 농도에 근거하고 있다. 그러나, 일반가정에서 염소처리된 수도수를 샤워의 목적으로 사용할 때, 수도수 사용자가 VOCs에 노출되어 야기되는 위해성이 염소처리된 수도수 2ℓ를 하루에 마신다고 가정하여 추산된 위해성과 유사하거나 오히려 더 크다는 연구 결과가 나오고 있다⁹⁻¹²⁾. 더욱이 최근에는 하루에 일반수도수를 2ℓ 마시는 경우가 거의 없다. 따라서, 수도수를 마시는 경우뿐만 아니라 일반가정에서 다른 용도로 사용될 때, 이의 사용으로 야기되는 위해성평가에 근거하여 THMs와 같은 VOCs에 대한 음용수 수질기준이 재평가되어야 한다.

일반가정에서의 수도수는 음용수 이외에도 목욕, 샤워, 세탁, 식기 세척, 및 수세식 화장실에 이용된다. 예를 들면, 샤워시 비교적 좁고 밀폐된 샤워실 공간으로 오염물질이 휘발되어 샤워실 공기 내에는 높은 농도의 VOCs가 존재하게 되고, 샤워 중 인체 피부가 물 속에 잠겨있는 VOCs에 노출되기 때문에, 샤워 중 VOCs에 대한 노출 및 인체부담(body burden)이 심도 있게 연구되었다¹³⁾. 외국의 여러 선진 연구는 샤워실 공기의 trichloroethylene (TCE) 농도는 샤워시간에 따라 증가한다고 보고하였다. 또한, 6분 동안의 샤워를 할 때 야기되는 TCE 흡기노출(inhalation exposure)이 동일한 물을 1ℓ 마실 때 야기되는 식수노출(ingestion exposure)보다 2 배정도 높은 것으로 발표하였다. 샤워 중 흡기노출의 중요성이 강조되어 왔던 것과는 달리, 샤워 중 피부노출(dermal exposure)의 중요성은 큰 관심을 받지 못하다가 1990년에 Jo 등¹³⁾에 의한 샤워중 피부노출에 대한 연구결과가 발표되고서야 이에 대한 관심도 증가하기 시작했다. Jo 등¹³⁾은 샤워 중 흡기노출과 피부노출에 의한 chloroform 인체부담이 유사하다고 결론지었다. 보다 최근 연구에서도 샤워로 인한 chloroform 노출 후 시간경과에 따른 인체 내 chloroform 농도변화를 관찰하였다. 따라서, 염소처리된 수도수 이용과 관련한 시민들의 노출과 위해성을 정확하게 분석하기 위해서는 일반가정에서의 목욕, 샤워, 세탁, 식기 세척, 및 수세식 화장실 이용과 같

이 음용수 이외의 용도로 인한 요인까지도 포함하는 선진기법이 적용되어야 한다. 따라서, 본 연구는 이러한 다경로노출(multi-route exposure) 산정법을 활용하여 염소처리와 오존-염소처리 수도수의 가정 내 이용으로 인한 종합적인 THMs 노출을 산정하고 THMs 오염과 관련한 두 수도수 살균방법을 비교·평가하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 일반가정 수도수의 THMs 오염도조사

일반가정 수도수의 THMs 오염도조사는 염소처리 수도수와 오존처리 수도수로 구분하여 가정에 공급되는 각 수도수에 대하여 THMs 농도를 조사하였다. 조사가정을 위해서 오존처리와 염소처리를 혼용병행하고 있는 대구지역을 선정하였다. 조사내용은 연구비용의 효율성을 최대화하는 범위에서 결정되었다. 조사시기는 봄과 가을철의 두 계절로 구분하고 각 계절에 대하여 조사가정의 수는 염소처리 수도수를 공급받는 15 가구 및 오존-염소처리 수도수를 공급받는 15 가구가 인구비례 대비 조사지점 선정법을 적용하여 결정되었다. 하루 중 시간에 따른 수도수 THMs 오염도의 변화 가능성을 보완하기 위하여 시료는 오전과 오후의 두 차례에 걸쳐 실시되었다. 노출평가지 가정의 구조를 포함한 다른 특성 인자의 영향을 최소화하기 위해서 조사 가구를 평균적인 아파트 평수로(25-40평) 한정하였다. 조사되는 각 가정수도수의 시료채취는 상온에서 수행되었다. 오존처리 수도수와 오존-염소처리 수도수의 잔류염소농도를 비교하기 위하여 수도수 시료채취일 또는 가까운 시일에 조사된 수도수 공급 정수장의 잔류염소농도를 확인하였다.

2.2. 일반가정의 실내·외 공기 중 THMs 오염도조사

일반가정 수도수를 식수 이외의 용도로 이용할 때 가정의 실내공간으로 휘발되는 THMs로 인해 실내공기 중 THMs 오염도를 조사하기 위해서 실내공기시료를 채취하였다. 또한, 실내공기의 상대적인 오염도를 비교·평가하기 위해서 실외공기시료도 동시에 채취하였다. 이러한 일반가정의 실내·외 공기 중 THMs 오염도조사도 일반가정 수도수의 THMs 오염도조사와 유사하게 염소처리 수도수 공급 가정과 오존처리 수도수 공급 가정으로 구분하여 수행되었다. 조사시간대는 대부분의 가족들이 가정에서 지내고, 수도수의 식수 이외 용도로 사용되는 시간이 가장 많은 시간대로(오후 8시-오전 8시) 선정하여 12시간동안 평균 THMs 농도를 조사하였다. 채취장소를 위해서 실내공기시료의 경우에는 아

파트의 거실(1.5 m 높이), 실외공기시료의 경우에는 베란다 외부 창문틀에서(벽에서 최소 30 cm 이상 간격 유지) 채취하였다.

2.3. 조사기구 선정

대구지역은 일곱 정수장을 보유하고 있으며 이중 다섯 정수장(Dalsung, Gachang, Gosan, Gongsan and Jukgok)은 염소처리 소독을 하며, 두 정수장(Dooryu and Maegok)은 오존-염소처리 소독을 한다. 조사기구를 선정하기 위해서 일차적으로 대구광역시 정수장별 급수현황¹⁴⁾에 근거하여 공업 또는 농업용수만을 공급하는 Dalsung과 Jukgok을 제외한다. 다섯 정수장의 수도수를 공급받는 구(區) 중에서 염소처리 소독 수도수를 공급받는 세개 구와 오존-염소처리 소독 수도수를 공급받는 두개 구를 선정하였다. 이렇게 선정된 구로부터 조사 동(洞)이 선정된 후에 급수인구비례에 의해서 조사가구가 선정되었다. 연구범위의 한계성으로 인해 조사가구가 한정되어 있기 때문에 조사 동과 조사 아파트 선정시 가능한 한 지역적인 분포를 최대한 고려하는 범위에서 연구수행의 효율성을 고려하였다. 각 정수장에 대한 상세정보는 Table 1에 나타난다.

2.4. 시료채취

수도수 시료는 teflon cap이 부착된 40 mL 유리병을 이용하여 채취되었다. 수도수 시료를 채취하기 전에, 물에 잔류하는 염소의 반응을 억제시키기 위해서 각 시료 병에 sodium thiosulfate 10 mg을 첨가하였다. 물 시료채취 절차를 위해서 EPA Method 502.1¹⁵⁾을 응용하였다.

공기시료는 개인시료채취 펌프(MG-4, AMTEK)와 Tenax trap을 이용하여 채취되었다. 시료채취 trap은 개인의 호흡영역에 설치되며 10-20 ml/min 사이의 유량이 이용되었다. 시료채취량은 분석기기의 감도와 측정 대상물질의 효율적 한계부피(breakthrough volume)에 근거하여 결정되었다.

Tenax trap은 사용 전 증류장치(Soxhlet)에서 methanol (Spectra grade)로 24 시간동안, 그 다음 24 시간동안 n-Pentane을 이용하여 추출 및 세척되었다. 세척된 Tenax trap은 정화된 질소가 공급되는 동안

항온조(220°C) 안에서 24시간동안 건조되었다.

시료채취 절차는 Jo 등에¹⁶⁾ 근거하여 시료의 외부오염을 최소화하는 방법을 이용하였다. 실험실과 현장에서 trap을 취급시 깨끗한 면장갑을 착용하였다. 운반시 trap이 외부공기 및 운반차량내부에서 오염되는 것을 방지하기 위해서, 오염되지 않은 teflon 막이 부착된 마개와 유리관을 이용하였다.

2.5. 시료분석

채취된 수도수 시료의 분석을 위해서 purge & trap system과 기체크로마토그래프(gas chromatography, GC)가 이용되었다. Purge를 위해서 25 ml 용량의 sparger(Supelco, Co.)에 20 ml의 물을 옮겨 담고, hydrocarbon trap을 통과한 N₂ 가스를 이용하여 10분간 purge하여 수증의 chloroform을 1/4 inch Tenax trap에 이전시켰다. 준비된 trap은 24시간 이내에 공기시료의 분석과 동일한 방법으로 분석되었다.

채취된 공기시료는 US EPA의 방법 TO-1을 응용하여 chloroform에 대해서 분석되었다. 모세관(Supelco VOCOL 30 m×0.53 mm ID)과 전자 포획검출기(electron capture detector, ECD)가 장치된 GC(Varian 3400, USA)와 열탈착장치 (thermal desorbing unit, TDU: Supelco TDU Model 890/ 891)가 분석장치로 이용되었다. GC의 온도 프로그램을 위해서 항온조(oven)의 초기온도는 40°C 에서 4분간, 온도상승속도는 8°C/min, 그리고 최종온도 200°C로 조절되고 TDU에서 열탈착을 위해서 온도는 200°C, 열탈착시간은 9분이 이용되었다. TDU에서의 운반기체(N₂)의 유량은 9 ml/min, transfer line의 온도는 240°C, 장치 내의 밸브온도는 230°C로 고정되었다.

2.6. 측정값의 질 검증

측정값의 질 검증(quality assurance) 및 측정값의 질 조절(quality control) 프로그램은 선정된 각 THM에(bromo dichloro methane(BDM), chloroform, dibromo chloro methane(DBM)) 대한 검정선의 결정, 외부표준물질을 이용한 검정선의 확인, 매일의 분석시 실험실 및 현장의 공시료 분석, 분석정밀도

Table 1. Information on municipal water treatment plants(MWTP)

MWTP	Raw Water	Disinfectant used	MWTP Capacity (m ³ /day)	Population Supplied by MWTP
Dooryu	Nakdong river	Ozone-chlorine	310,000	347,678
Gachang	Gachang dam	Chlorine	70,000	113,146
Gosan	Unmoon dam	Chlorine	350,000	559,308
Gongsan	Gongsan dam	Chlorine	40,000	78,160
Maegok	Nakdong river	Ozone-chlorine	800,000	1,346,270

결정, 각 THM 분석에 대한 검출한계(method detection limit, MDL) 결정 및 시료의 회수율(recovery) 결정을 포함한다. 각 THM에 대한 검정선은 4개의 외부표준물질을 이용하여 결정되고, 이 검정선은 새로이 제조된 외부표준물질로서 확인되었다. 이 확인결과가 검정선에서 20% 이상 벗어나면 새로운 검정선을 작성하였다. 실험실과 현장 공시료가 오염되었다고 판단되었을 때 동일 batch에서 전 처리된 trap을 이용하여 채취된 모든 시료는 무시되었다. MDL은 각 THM에 대해 7회씩 주입하여 얻은 결과를 통계적으로 처리하여 결정되었고, 시료의 회수율은 동일질량의 THM을 GC에 직접주입 7회 그리고 물 시료의 경우에는 순수증류수에 7회 주입하고 공기시료의 경우에는 TDU내에 설치되어 있는 순간회발장치(flash evaporation system, FES)를 통하여 GC에 7회 주입한 결과를 비교하여 구하였다. 분석정밀도는 FES를 통하여 GC에 주입한 일곱 개 결과의 상대표준편차를 이용하여 계산되었다. 시료채취 및 분석의 정밀도를 계산하기 위해서 5개의 공기와 물의 이중시료가 채취·분석되었다.

2.7. 수도수 처리 방법에 따른 THMs 총괄 노출 평가

총괄노출량을 계산하기 위해서 염소처리 수도수와 오존처리 수도수와 관련하여 수도수의 THMs 오염도, 일반 가정의 실내·외 공기 중 THMs 오염도, 식수노출, 흡기노출 모델 및 피부흡수노출 모델이 이용되었다¹⁷⁾. 노출평가지 본 연구에서 조사된 수도수와 실내·외 공기 중 THMs 오염도 자료가 이용되었다. 일반가정에서의 수도수 이용으로는 목욕, 샤워, 세탁, 식기 세척, 및 수세식 화장실 이용 등을 들 수 있다. 본 연구의 노출평가에서는 이들 가정의 수도수 이용 중 가장 대표적인 활동 즉, 샤워시 야기되는 노출을 포함시키고 그 외의 수도수 사용으로 인한 노출정도는 상대적으로 크지 않거나 노출평가를 위한 신뢰성 있는 기초자료가 아직까지는 충분하지 못하기 때문에 포함시키지 않았다.

2.7.1. 흡기노출모델

$$D_i = E_r \times C_a \times R_b \times T_d / W_t \quad (1)$$

여기서, D_i =흡기노출로 인한 THMs 흡입량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$), E_r =호흡기관을 통한 THMs의 흡수율(absorption efficiency), C_a =공기중의 THMs 평균농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), R_b =호흡률(m^3/day), T_d =일중 소요시간분율 및 W_t =표준 성인의 몸무게(kg), 한국성인평균 몸무게=60 kg¹⁹⁾, 호흡기관을 통한 chloroform의 흡수율=0.77¹⁸⁾.

일일 흡기총괄노출량을 계산하기 위해서 아래의

식이 이용되었다.

$$D_{IT} = D_{ii} + D_{io} + D_{is} + D_{ig} \quad (2)$$

여기서, D_{IT} =일일 최대흡기총괄노출량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$), D_{ii} =실내공기노출로 인한 일일 흡기노출량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$), D_{io} =실외공기노출로 인한 일일 흡기노출량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$), D_{is} =샤워 중 샤워실 공기노출로 인한 일일 최대흡기노출량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$) 및 D_{ig} =수도수를 마실 때 야기되는 THMs 흡입량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$).

실내공기노출로 인한 일일 흡기노출량은 다음과 같이 계산되었다.

$$D_{ii} = E_r \times C_{ia} \times R_b \times T_{id} / W_t \quad (3)$$

여기서, C_{ia} 는 본 연구에서 측정된 실내공기중의 THMs 평균 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 이고 T_{id} 는 일중 실내소요시간의 분율로서 0.85²⁰⁾가 이용되었다. 본 노출평가에서는 전 실내소요시간동안 동일한 실내농도에 노출되는 것으로 가정하였다.

실외공기노출로 인한 일일 흡기노출량이 다음과 같이 계산되었다.

$$D_{io} = E_r \times C_{oa} \times R_b \times T_{od} / W_t \quad (4)$$

여기서, C_{oa} 는 본 연구에서 측정된 실외공기중의 THMs 평균 농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 이고 T_{od} 는 일중 실외소요시간의 분율로서 0.15²⁰⁾가 이용되었다. 본 노출평가에서는 전 실외소요시간동안 동일한 실외농도에 노출되는 것으로 가정하였다.

샤워 중 샤워실 공기노출로 인한 일일 최대흡기노출량이 다음과 같이 계산되었다.

$$D_{is} = E_r \times C_{sa} \times R_b \times T_{sd} / W_t \quad (5)$$

여기서, T_{sd} 는 일중 샤워시간의 분율로서 1.16×10^{-3} (5.4 min/day \times 0.31 회/day)이¹⁹⁾ 이용되었고, C_{sa} 는 샤워실 공기중의 THMs 최대농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$)로서 아래의 관계식을 이용하여 계산되었다:

$$A_{max} = C_w \times V_w / V_b \quad (6)$$

여기서, A_{max} 는 샤워실 내 최대공기농도($\mu\text{g}/\text{m}^3$), C_w 는 수도수의 THMs 평균농도($\mu\text{g}/\text{L}$), V_w 는 샤워 동안 사용되는 물의 양(28.5 L)¹⁹⁾ 그리고 V_b 는 샤워실의 체적(10 m^3)²¹⁾.

2.7.2. 피부접촉노출모델

$$D_d = D_i \times F \quad (7)$$

여기서, D_i =피부노출로 인한 THMs 흡입량($\mu\text{g}/\text{kg}$), F =흡입노출에 대한 피부노출에 의한 인체부담의 비. 일일 최대 피부총괄노출량을 계산하기 위해서 아래의 식이 이용되었다.

$$D_{dT} = D_{ds} + D_{db} \quad (8)$$

여기서, D_{ds} =샤워로 인한 일일 피부노출량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$), D_{db} =목욕으로 인한 일일 피부노출량($\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{day}$).

샤워로 인한 일일 피부노출량이 다음과 같이 계산되었다.

$$D_{ds} = D_{is} \times F_s \quad (9)$$

여기서, F_s 는 샤워 중 chloroform 흡입노출에 대한 피부노출에 의한 인체 부담의 비(0.93)¹³⁾이고 다른 THMs들에 대해서도 chloroform의 흡수율이 적용된다.

2.7.3. 식수노출모델

$$D_{ig} = E_i \times C_w \times V_{wi} / W_t \quad (11)$$

여기서, E_i =소화기관을 통한 THMs의 흡수율, C_w =수도수의 THMs 평균 농도($\mu\text{g}/\text{L}$) 및 V_{wi} =하루 마시는 물의 양(L/day). 소화기관을 통한 THMs의 흡수율은 최대 흡수율인 100%로 가정하였다¹³⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자료의 정도관리 프로그램

각 THMs에 대한 검정선의 상관계수는 0.95-0.99로서 허용한계에 있었으며, 외부표준물질을 이용한 검정선의 확인 결과에 근거하여 검정선이 결정되었다. 각 THMs에 대하여 결정된 분석정밀도, 검출한

계, 및 회수율은 Table 2와 같다. 각 선정 THMs에 대한 정밀도는 물시료 측정의 경우 7-9% 범위이고 공기시료 측정의 경우 8-11% 범위로서 미국 EPA가 전통적으로 허용하는 정밀도인 20% 이하로 나타났다. 회수율은 물시료와 공기시료 측정의 경우 각각 94-97% 및 94-96% 범위로서 미국 EPA가 전통적으로 허용하는 회수율인 80-120% 범위 내로 나타났다. 검출한계의 경우 수도수 검출한계는 0.02-0.07 ppb 범위로 나타났고, 공기 검출한계는 0.02-0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 나타났다.

3.2. 수도수 THMs 농도

염소처리 수도수와 오존-염소처리 수도수 내 BDM, chloroform 및 DBM의 중앙값 농도가 Table 3에 요약되었다. Chloroform이 가장 높은 농도로 검출되었다고 bromoform은 전혀 검출되지 않았다. 봄철의 경우, 염소처리 수도수의 chloroform 중앙값 농도(17.6 ppb)가 오존-염소처리 수도수 농도(13.4 ppb)보다 1.3배 높게 나타났다. 이러한 경향은 원수의 수질변수가 유사할 때 염소처리수보다 오존-염소처리수에서 낮은 농도의 THMs를 보고한 선행연구들의 결과와 일치한다^{7,8)}. 한편, 이러한 결과는 염소살균과 오존-염소살균 정수장에서 총 THMs 또는 chloroform 농도차이와는 다른 양상으로 나타났다. Table 4에서 나타난 바와 같이 오존-염소살균처리 정수장인 Dooryu와 Maegok 정수장의 봄철 총 THMs 및 chloroform 평균농도가 각각 0.018 ppb 및 0.011

Table 2. Sampling and analytical precisions, detection limits, and recovery efficiencies

THMs	Precision(%)		MDL		Recovery(%)	
	Water	Air	Water(ppb)	Air($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Water	Air
Bromoform	9	11	0.07	0.04	96	94
BDM	7	8	0.04	0.06	94	95
Chloroform	7	9	0.07	0.03	97	96
DBM	8	9	0.02	0.02	94	94

*BDM: bromo dichloro methane; DBM: dibromo chloromethane

Table 3. Household median water(ppb), indoor($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and outdoor($\mu\text{g}/\text{m}^3$) concentrations of three THMs(BDM, chloroform and DBM) associated with use of municipal tap water treated with chlorine or ozone-chlorine in two seasons

THMs	Season	Chlorine			Ozone-chlorine		
		Water	Indoor	Outdoor	Water	Indoor	Outdoor
BDM	Spring	0.28	0.03	0.03	0.28	0.03	0.03
	Fall	1.96	0.03	0.03	1.86	0.03	0.03
Chloroform	Spring	17.6	0.30	0.20	13.4	0.20	0.20
	Fall	21.5	0.39	0.20	22.0	0.40	0.20
DBM	Spring	0.36	0.02	0.01	0.37	0.02	0.01
	Fall	0.79	0.02	0.01	0.85	0.02	0.01

Table 4. Average total THMs and chloroform concentrations(ppm) in treated water of MWTP during surveyed periods(spring and fall)

Disinfectant	MWTP	Total THMs		Chloroform	
		Spring	Fall	Spring	Fall
Ozone-chlorine	Dooryu	0.017	0.030	0.010	0.023
	Maegok	0.019	0.051	0.011	0.038
	Average	0.018	0.041	0.011	0.031
Chlorine	Gachang	0.008	0.031	0.005	0.023
	Gosan	0.008	0.023	0.005	0.017
	Gongsan	0.007	0.034	0.005	0.026
	Average	0.008	0.029	0.005	0.022

ppb로서 염소살균처리 정수장인 Gachang, Gosan 및 Gongsan 정수장의 총 THMs 및 chloroform 평균농도가 각각 0.008 ppb 및 0.005 ppb 보다 높게 나타났다. 이러한 차이에 대한 원인은 연구한계상 조사되지 않았지만 다른 수질변수들의 복합작용에 기인하는 것으로 사료되므로 이에 대한 조사를 위한 장래연구가 제안된다^{7,8)}. 한편, 봄철 수도수의 chloroform 농도는 가을철 수도수의 chloroform 농도보다 낮게 나타났다.

봄철 수도수의 chloroform 농도와는 다르게, 가을철 chloroform 농도의 경우에는 염소처리 수도수와 오존-염소처리 수도수간에 통계적인 유의성이 없는 것으로 나타났다. 염소처리 수도수의 chloroform 중앙값 농도가 21.5 ppb이고 오존-염소처리 수도수 농도가 22.0 ppb로 서로 유의하게 나타났다. 유사하게, 다른 두개의 THMs(DBM, BDM) 농도도 두 계절 모두에 대하여 염소살균 수도수와 오존-염소살균 수도수 사이에 통계적인 유의성이 없는 것으로 나타났다. 염소처리 수도수와 오존-염소처리 수도수내의 THMs 농도가 서로 유사하게 나타난 것은 최근의 선행연구와는^{7,8)} 상반되는 결과이다. 이들 선행연구는 THMs 농도가 염소처리 음용수와 비교하여 오존-염소처리된 음용수에서 낮게 측정된 것으로 보고하였다. 다른 선행연구들^{23,24)}에 근거하면 THMs의 생성은 잔류염소의 양, 브로마이드와 암모니아 농도, PH, 온도 및 유기물질의 양과 형태에 의존한다. 따라서, 앞에서 암시된 바와 같이 실제적으로 염소처리 공법과 비교할 때 오존-염소처리 공법이 저농도 THMs 생성에 대한 장점이 있는지 없는지를 규명하기 위해서는 이들 염소처리공법과 오존-염소처리공법의 공정전반과 더불어 원수를 포함한 여러 수질변수에 대한 조사도 병행이 되어야 함이 제안된다.

3.3. 실내·외 THMs 농도

염소처리 수도수를 공급받은 가정과 오존-염소처리 수도수를 공급받은 가정의 실내공기 중 BDM,

chloroform 및 DBM의 중앙값 농도가 Table 3에 요약되었다. 수도수 농도와 유사하게, 실내공기에서 chloroform이 가장 높은농도로 검출되었으며 bromoform은 전혀 검출되지 않았다. 가을철의 경우, 실내공기 중 chloroform 농도는 염소살균 수도수를 공급받은 가정과 오존-염소살균처리 수도수를 공급받은 가정들 사이에 통계적인 유의성이 없는 것으로 나타났다. 가을철 실내공기에 대하여 염소처리 수도수를 공급받은 가정에서 chloroform 중앙값 농도가 $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고 오존-염소처리 수도수를 공급받은 가정의 농도가 $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로 서로 유의하게 나타났다. 유사하게, 다른 두개의 THMs(DBM, BDM) 실내공기 농도도 두 계절 모두에 대하여 염소살균 수도수 공급가정과 오존-염소살균 수도수 공급가정 사이에 통계적인 유의성이 없는 것으로 나타났다. 그러나, 봄철 실내 chloroform농도 경우에는 염소살균 수도수를 공급받은 가정과 오존-염소살균처리 수도수를 공급받은 가정들 사이에 통계적인 유의성이 있는 것으로 나타났다. 봄철 실내공기에 대하여 염소처리 수도수를 공급받은 가정에서 chloroform 중앙값 농도가 $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 로서 오존-염소처리 수도수를 공급받은 가정의 농도가 $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 보다 1.5배 높게 나타났다. 공기농도에 대한 이러한 양상은 수도수 농도 변화와 유사하게 나타났다. Table 5에 나타난 바와 같이, 염소살균 수도수를 공급받은 가정과 오존-염소살균처리 수도수를 공급받은 가정 사이에 사용한 수도수의 양은 서로 유사하게 나타났기 때문에 수도수 사용량이 실내공기농도 차이에 영향을 미친 것은 아닌 것으로 판단된다. 나아가, 본 연구결과는 수도수 THMs 농도가 실내공기농도와 직접적인 관련이 있다는 선행연구결과²⁵⁾를 확인하였다.

한편, 실외공기의 경우 THMs 농도는 계절에 상관없이 염소살균 수도수를 공급받은 가정과 오존-염소살균처리 수도수를 공급받은 가정 주위에서 통계적인 유의성이 없는 것으로 나타났다(Table 3).

두 계절 모두에 대하여 실외공기 중 THMs 농도는 실내공기보다 낮게 나타났고 이러한 결과는 선행연구²⁵⁾와 일치한다. 실외공기에 대한 실내공기 중 농도비는 THMs 종류에 따라 1.0 - 2.0의 범위이었다 (Table 6).

3.4. THMs 총괄노출

염소처리 수도수와 오존-염소처리 수도수 사용과 관련하여 THMs에 대한 식수 노출, 흡기노출 및 피부흡수노출이 계산되어 Table 7에 요약되었다. THMs에 대한 식수노출량과 샤워시 야기되는 흡기노출과 피부접촉노출의 합한 노출량과 큰 차이는 없으므로 나타났다. 예를 들면, 가을의 경우, 식수노출로 인한 클로로포름 노출량이 0.62 µg/exposure-kg이고 샤워로 인한 합산 노출량이 0.56 µg/exposure-kg로 계산되었다. 이러한 결과는 선행연구 결과들과^{13,17,25)} 유사하게 나타났다. 실내공기흡기로 인한 THMs 노출량이 가정의 전체 THMs 노출량의 5% 내외에 불과하였다. 따라서, 가정에서 THMs에 대한 노출은 실내공기보다는 수도수의 사용활동과 관련이 있는 것으로 나타났다.

THMs 노출에 대하여 실내공기노출량이 가정의 전체노출량에 비해 아주 적은 기여를 하기 때문에 염소살균 수도수와 오존-염소살균 수도수를 사용하는 가정들 사이의 THMs 노출량 차이는 수도수 THMs 농도 차이에 비례하는 것으로 나타났다. 예를 들면, 염소살균 수도수를 공급받는 가정에서 식수노출, 샤워 그리고 실내공기 흡기노출로부터 chloroform 봄철노출량 (1.00 µg/exposure-kg)이 오존-염소살균 수도수를 공급받는 가정(0.81 µg/exposure-kg)보다 낮게 나타났다. 또한, 염소 살균 수도수를 공급받는 가정에서 수도수 중 봄철 chloroform 농도도(17.6 ppb, 중앙값) 오존-염소살균 수도수를 공급받는 가정의 수도수 chloroform 농도(13.4 ppb, 중앙값)보다 낮게 나타났다. 그러나, 만약, 실내공기로부터 흡기노출량이 전체노출량에 기여하는 정도가 본 연구 결과보다 커지면 전체노출량 차이가 수도수 농도와 비례관계를 갖지 않게 될 것이다. 나아가, 외국의 경우, THMs 노출경로 중 흡기노출이 가장 큰 기여를 하는 것으로 보고되었는데²⁵⁾, 본 연구 결과와는 차이가 있다. 이러한 차이는 선행연구²⁵⁾에서 나타난 수도수 사용으로 인한 흡기 및 피부접촉 노출에 대한 실내공기 THMs 농도가 본 연구의 경우 보다 상대적으로 높기 때문으로 사료된다.

4. 요약 및 결론

수도수 살균 방법에 대한 현행 유지 또는 대체방안 모색을 판단하기 위한 수도수 관리 정책 수립에

Table 5. Mean water amount (µg/m³) consumed during overnight air sampling periods by households supplied with chlorine or ozone-chlorine treated water in two seasons

Spring		Fall	
Chlorine	Ozone-Chlorine	Chlorine	Ozone-Chlorine
1.10(0.62)	1.16(0.56)	1.05(0.44)	1.09(0.57)

*Values in parentheses are the standard deviations

Table 6. Median concentrations of THMs(µg/m³) in household indoor and outdoor air samples in two seasons

THMs	Spring			Fall		
	Indoor	Outdoor	I/O	Indoor	Outdoor	I/O
BDM	0.03	0.03	1.0	0.03	0.03	1.0
Chloroform	0.30	0.20	1.5	0.40	0.21	2.0
DBM	0.02	0.01	2.0	0.02	0.01	2.0

I/O represents the ratio of indoor air concentration to outdoor air concentration

Table 7. Dose estimates of THMs(µg/exposure-kg) for ingestion(Ing), shower(Sho) and indoors(Ind) associated with households using municipal tap water treated with chlorine or ozone-chlorine according to season

THMs	Season	Chlorine				Ozone-chlorine			
		Ing	Sho	Ind	Total	Ing	Sho	Ind	Total
BDM	Spring	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.02
	Fall	0.05	0.05	<0.01	0.10	0.05	0.05	<0.01	0.10
Chloroform	Spring	0.50	0.45	0.05	1.00	0.34	0.42	0.05	0.81
	Fall	0.62	0.56	0.06	1.24	0.63	0.56	0.06	1.25
DBM	Spring	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.02
	Fall	0.02	0.02	<0.01	0.04	0.02	0.02	<0.01	0.04

필수적인 과학적 자료를 제시하기 위해서 염소처리와 오존처리 수도수 중 THMs 오염도를 조사하고 수도수 사용으로 인한 시민들의 THMs 노출을 평가 수행하였다. 수도수, 실내 및 실외 공기 모두에서 target THMs 중 chloroform이 가장 높은 농도를 보였고 다음이 BDM 그리고 DBM의 농도 순서로 나타났다. Bromoform은 어느 매체에서도 검출되지 않았다. 봄철과 가을철 모두에 대하여 수도수의 THMs 최대농도가 현재 음용수질기준인 100 ppb이하로 나타났다. 계절적으로는, 봄철보다 가을철에 수도수 내 THMs 농도가 높게 나타났다.

봄철 chloroform 농도의 경우, 염소살균 수도수보다 오존-염소살균 수도수에서 낮게 측정되었다. 이러한 결과는 THMs 생성에 대한 오존-염소살균의 장점을 확인하는 것이다. 그러나, 가을철의 경우에는 염소살균 수도수와 오존-염소살균 수도수 사이에 chloroform 농도 차이가 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 다양한 수질변수들의 복합작용에 기인하는 것으로 사료된다. 따라서, 본 연구 결과는 THMs 생성과 관련하여 염소살균에 대한 오존-염소살균의 장점을 평가할 경우에는 여러 수질변수도 함께 고려되어야 함을 간조하고 있다.

실내공기 THM 농도가 수도수 농도와 비례관계에 있었고, 이는 수도수 농도가 실내공기에 직접적으로 영향을 미친다는 것을 확인하는 것이다. 그러나, 실외공기 THMs 농도는 염소살균 수도수를 공급받는 가정과 오존-염소살균 수도수를 공급받는 가정 사이에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 종합적으로, 일반 가정의 주거민의 THMs 노출은 실내 공기 또는 실외공기의 흡기노출보다는 가정의 수도수 사용과 밀접한 관계가 있으므로, THMs 노출을 최소화하기 위해서는 THMs로 오염된 수도수의 가정사용에 대한 관리가 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 “지역대학 우수과학자 지원연구(R05-2003-000-10066-0)”의 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- 1) U. S. Environmental Protection Agency, 1997, Community Water System Survey-Volume II. Detailed Survey Result Tables and Methodology Report, EPA 815-R-97-001b.
- 2) Singer, P. C. and D. A. Reckhow, 1999, In “Water Quality and Treatment, A Handbook for Community Water Supplies”(R. D. Leterman, Ed.), 5th edition, McGraw-Hill, New York, Chapter 12, 1-51.
- 3) Gunten, U. V., A. Driedger, H. Gallard and E. Salhi, 2001, By-products formation during drinking water disinfection: a tool to assess disinfection efficiency, *Water Res.*, 35, 2095-2099.
- 4) Clark, R. M., J. A. Goodrich and R. A. Dringer, 1992, Drinking water and cancer mortality, *Sci. Total Environ.*, 53, 153-172.
- 5) Morris, R. D., A. M. Audet, I. F. Angelillo, T. C. Chalmers and F. Musteller, 1992, Chlorination, chlorination by-products, and cancer: a meta-analysis, *Amer. J. Public Health*, 82, 955-963.
- 6) Bove F, M. C. Fulcomer and J. E. Savrin, 1995, Public drinking water contamination and birth outcomes, *Am. J. Epidemiol.*, 141, 850-862.
- 7) Glaze, W. H. and H. S. Weinberg, 1993, Identification and occurrence of ozonation by-products in drinking water, American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, 13-18pp.
- 8) Richardson, S. D., Jr. A. D. Thruston, T. V. Caughran, P. H. Chen, T. W. Collette and T. L. Floyd, 1999, Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3368-3377.
- 9) Andelman, J. B., 1995, Inhalation exposure in the home to volatile organic contaminants of drinking water, *Sci. Total Environ.*, 47, 443-460.
- 10) Murphy, B. L. and R. M. Riggan, 1988, Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, U.S. EPA, Research Triangle Park, EPA 600/4-89/017.
- 11) McKone, T. E., 1993, Linking a PBPK model for chloroform with measured breath concentrations in showers: Implications for dermal exposure models, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.*, 3, 339-365.
- 12) Nicholas, J., E. Giardino, N. A. Gumerman, D. A. Esmen and J. B. Andelman, 1992, Shower volatilization exposures in homes using tap water contaminated with trichloroethylene, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.*, Suppl., 1,

- 147-158.
- 13) Jo, W. K., C. P. Weisel and P. J. Liroy, 1990, Chloroform exposure and the health risk and body burden from showering with chlorinated tap water, *Risk Analysis*, 10, 581-585.
 - 14) 대구광역시 상수도사업본부, 2000, 대구광역시 정수장별 급수현황.
 - 15) U. S. Environmental Protection Agency, 1981, The determination of halogenated chemicals in water by the purge and trap method, Method 502.1, Environmental Monitoring and Support laboratory, Cincinnati, Ohio.
 - 16) Jo, W. K., L. Berraffato, C. Pietarinen and A. DiGioia, 1988, Field sampling for volatiles at a residential site, Presentation at the 81st Annual Meeting of APCA, Dallas, Texas.
 - 17) Weisel, C. P. and W. K. Jo, 1996, Ingestion, inhalation, and dermal exposures to chloroform and trichloroethene, *Environmental Health Perspectives*, 104, 48-51.
 - 18) U. S. Environmental Protection Agency, 1980, Ambient water quality criteria for chloroform, EPA 440/5-80-033.
 - 19) 정용, 신동천, 박성은, 1996, 수질오염물질의 위해성 평가 및 관리기술, 연세대학교 환경공해연구소, 환경부 9-6-1.
 - 20) Liroy, P. J., L. Wallace and E. Pellizzari, 1991, Indoor/Outdoor, and Personal Monitor and Breath Analysis Relationships for Selected Volatile Organic Compounds Measured at Three Homes During New Jersey TEAM-1987, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol.*, 1, 45-61.
 - 21) Lindstrom, A. B. and J. D. Pleil, 1996, A methodological approach for exposure assessment studies in residences using volatile organic compound-contaminated water, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 46, 1058-1066.
 - 22) 조완근, 1998, 목욕시 Chloroform에 대한 흡기 및 피부 접촉 노출, *한국환경과학회지*, 7(3), 301-309.
 - 23) Trussell, R. R. and M. D. Umphres, 1978, The formation of trihalomethanes, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 604-612.
 - 24) Peters, C. J., R. J. Young and R. Perry, 1980, Factors influencing the formation of haloforms in the chlorination of humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1391-1395.
 - 25) Wallace, L. A., 1997, Human exposure and body burden for chloroform and other THMs, *Crit. Rev. Technol.*, 27, 113-194.