

## 서울시 정수장 유입 원수내 미량유해물질의 조사

오병수 · 김경숙 · 주설 · 강준원<sup>†</sup>

연세대학교 환경공학과

### Analysis of Micropollutants Present in Raw Water Supplied for the Several Drinking Water Treatment Plants in Seoul

Byung-Soo Oh · Kyoung-Suk Kim · Seul Ju and Joon-Wun Kang<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Yonsei University

(Received 4 February 2004, Accepted 24 March 2004)

**Abstract** : This study investigated the micropollutants present in raw water supplied for the several drinking water treatment plants in Seoul. The target sample waters were collected from the several sites, such as Jayang (JY), Kuui (KI), Paldang (PD) and Kangbuk (KB) at the Han-River stream. The analytical method used in this study enable us to detect about 300 kinds of chemicals commonly found in surface water at ppt level by GC-ion trap MS. In this study, the consideration on the analytic results focused on the four hazardous organics, such as benzenes, phenols, phthalates and pesticides. The numbers of each detected micropollutant were 1~8 kinds for benzenes, 1~7 kinds for phenols, 5~7 kinds for phthalates and 1~9 kinds for pesticides. For the pesticides, the higher concentration was detected in the water samples collected from PD and KB adjacent to the farming area, and at June and July, which is the busy farming season. The total concentrations of each micropollutants detected at all the sites were significantly lower than those of drinking water regulation in Korea as well as other advanced countries. However, the frequently detected micropollutants requires the steady and precise monitoring for the effective management of drinking water source.

**keywords** : Micropollutants, Pesticides, Phthalates, Benzenes, Phenols

## 1. 서 론

최근 산업의 급속한 성장에 따라 미량유해물질에 의한 하천의 오염은 날이 증가하고 있는 실정이다. 현재 국내의 먹는물 수질 기준에서 건강상 유해영향 유기물질은 총 16종이며 페놀과 벤젠은 5와 10  $\mu\text{l}$  이하로 각각 규정되어 있다. 또한 다이아지논, 파라티온, 페니트로티온, 카바릴 및 1,2-디브로모-3-클로로프로판과 같이 총 5종의 농약류가 수질기준에 포함되어있으며 20, 60, 40, 70, 3  $\mu\text{l}$ 으로 각각 규정하고 있다. 그러나 수질 기준에 포함되어 있지 않지만 수돗물에서 인체에 독성을 유발할 수 있는 다양한 미량유해물질의 검출이 보고 되고 있으며, 이에 따라 음용수의 안정성 확보를 위해 종래의 수질기준에 대한 재고가 요구되고 있다(박, 1998; 박, 1999; 국립환경연구원, 2002; 김, 2003). 이러한 먹는물 수질관련기준은 그 나라의 지리적, 사회적 특성을 충분히 감안하여 설정하여야 하며 유역에서의 모든 사회활동의 기준이 된다. 또한 오염원 분포, 토지 이용 변경 등 유역특성이 변경되거나 환경에 대한 사회적 욕구 등의 특성이 변하면 이에 따라 주기적으로 보완되어야 한다(국립환경연구원, 2002). 현재의 먹는물 수질기준

만으로는 산업의 다변화로 새로운 오염물질이 수계로 계속 유입되는 상황에서 안전한 먹는물 공급을 위한 조건을 만족할 수가 없다.

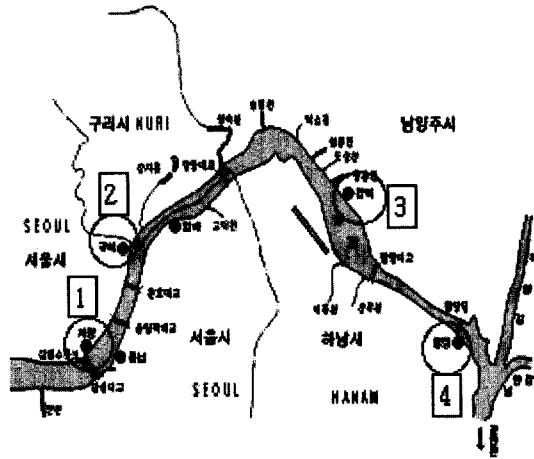
따라서 본 연구에서는 서울시 정수원수로 사용되는 한강 수계에서 취수장 4개 지점(자양, 구의, 강북, 팔당)의 원수를 대상으로 수중내 미량유해물질들을 신속하게 조사하여 대체적으로 검출빈도가 높은 물질을 살펴보고자 하였다. 이를 위하여 다성분 동시분석 방법을 사용하여 미량유해물질에 대한 분석이 수행되었다(Kadokami *et al.*, 1991; Kadokami *et al.*, 1995; 김, 2003). 또한 이러한 지속적인 모니터링에 의하여 database system의 구축으로 미량유해물질에 대한 조기검출과 안전한 음용수 공급을 위한 효율적 수질 관리에 기여하고자 하였다. 그러나 본 연구도 시기별로 제한적으로 연구가 시행되었으므로 보다 많은 데이터 구축을 위해서는 조사 지점 및 시기를 확대하여 지속적으로 조사가 이루어져야 할 것이다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 원수 채수 방법

미량유기물질의 분석을 위한 대상시료는 Fig. 1과 같이 자양, 구의, 강북, 팔당 등 4개의 취수장을 선정하여 2001

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
jwkang@dragon.yonsei.ac.kr



1: 자양(JY), 2: 구의(KI), 3: 강북(KB), 4: 팔당(PD)  
 Fig. 1. Map of sampling sites.

년 12월과 2002년 3월, 8월과 10월 등 총 4회에 걸쳐 채취하여 분석하였다. 채수용기는 4L 용량의 갈색 유리용기를 사용하였으며, 강한 질산과 증류수로 세척하고 건조시킨 후, head space가 없게 채수하였고, 채수된 시료는 icebox에 담아 운반하였다. 분석 전까지 4°C에서 보관하였고, 채수된 시료는 1주 이내에 추출 및 농축을 하였다.

2.2. 미량유기물 분석방법

2.2.1. 표준시료 제조

300여종이 포함된 표준시료는 Sigma-Aldrich chemical Co., Merck Co. 그리고 Wako chemical Co. 등의 특급시약을 사용하여 hexane이나 acetone 용매에 각 물질의 stock solution (1000mg/L)을 각각 만든 다음 각 시료들을 혼합하여 표준시료를 제조하였다. 제조된 표준시료는 4°C 차광상태에서 보관하였다.

2.2.2. LLE (Liquid-Liquid Extraction)

원수에 존재하는 유기물은 매우 미량으로 존재하므로 수종의 미량물질들을 분석하기 위하여 액액추출법(LLE, liquid-liquid extraction)으로 시료를 농축하였다. 시료 500 mL를 methylene chloride를 이용하여 2회 추출하였으며, 50 °C의 water bath에서 1mL가 될 때까지 농축하였다. 마지막으로 혼합 내부 표준물질(internal standard, 10 mg/L)을 20µL 첨가하여, 최종 농축액에서 1µL를 취하여 GC/MS로 분석하였다. LLE법의 개략적인 순서는 Fig. 2와 같으며, GC/MS의 분석조건은 Table 1에 나타내었다 (김, 2003).

3. 결과 및 고찰

3.1. 상수원수내 미량유기물질의 확인

동시 다분석법 (Kadokami et al.,1991; Kadokami et al., 1995)에 의해 서울시 정수장내에 유입되는 원수의 GC/MS 분석 결과 지점별, 시간별 및 계절별로 다양한 유기물질이 오염되어 있음을 확인할 수 있었다. 각 지점별(구의(KI), 팔

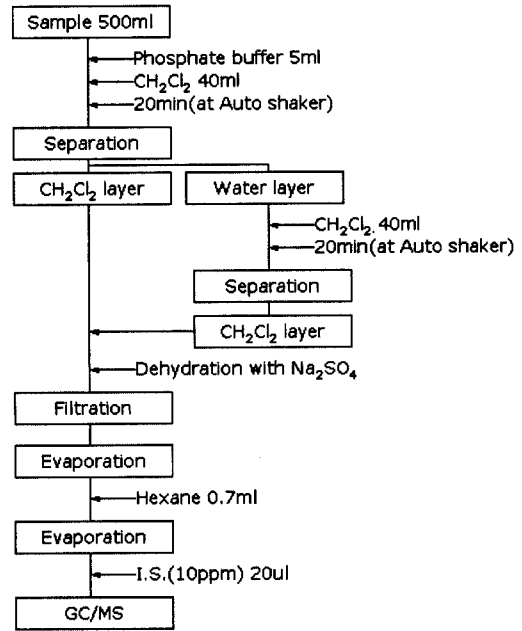


Fig. 2. Liquid-liquid extraction (LLE) procedure for sample concentration.

Table 1. GC/MS condition for liquid-liquid extraction method

GC Model	Varian GC 3400 CX
Carrier gas	He (99.999 %)
Column	J&W DB-5MS (30m×0.25 mm i.d.×0.25µm)
Detector	Saturn 2000 MS
GC condition	
Injector temp.	250°C
Transfer line	280°C
Column temp	temperature programmed 1 min at 50°C, 8°C/min to 300°C, 8 min at 300°C
Injection method	splitless
MS condition	
Ionization mode	Electron Impact (EI mode)
Scan rate (m/z)	45-500 amu
Background mass	44
Mass defect	0-50/100 amu

당(PD), 강북(KB), 자양(JY)) 검출된 유기물질의 분류와 수를 Table 2에 나타내었다. 지방족 화합물 및 방향족 유기물이 각각 19~23종, 7~12종으로 검출된 총유기물의 상당부분을 차지하였다. 농약류를 포함하여 프탈레이트류, 페놀류 등 총 46종에서 최대 71종으로 나타났으며, 대체적으로 장마시기인 7월이 다른 시기에 비해 높게 나타나 강우로 인한 농약의 검출이 높은 것으로 알 수 있었다. 그리고 강북 지점과 자양 지점이 다른 지점에 비해 유기물질이 다소 많이 검출되었으며, 팔당 지점이 다소 적게 나타났다. 이것은 지점별 위치상 팔당 지점에 비해 주택 및 교통량이 많은 것으로 사료된다.

반면 다른 지점에 비해 농경지가 많은 팔당 지점에서는

Table 2. Kinds of compounds detected in each classified category

Compound type	2001.12				2002.03				2002.06				2002.07			
	KI	PD	KB	JY	KI	PD	KB	JY	KI	PD	KB	JY	KI	PD	KB	JY
Aliphatic compounds	21	19	20	22	19	20	22	22	21	19	21	22	20	21	23	22
Benzenes	1	2	2	3	4	3	6	8	1	2	1	5	5	3	5	6
Polycyclic compounds	8	7	11	9	7	11	9	7	7	11	8	11	12	9	9	11
Ethers	2	0	1	2	1	1	2	3	1	0	2	1	1	2	2	2
Ketones	2	0	3	1	3	2	1	2	2	0	3	3	1	0	2	2
Phenols	2	1	2	1	3	2	5	4	6	5	2	7	4	2	2	3
Phthalates	6	7	7	7	6	6	6	6	5	5	5	6	6	5	6	7
Aromatic amines	2	0	1	1	1	1	0	2	1	1	2	3	2	1	3	2
Quinoline	1	0	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	1	1
Nitro compounds	0	1	0	0	0	1	2	1	2	0	1	1	1	1	2	1
Nitrosoamines	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	0	0	1	0	1	1
Phosphoric esters	1	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	2	1	1	2	2
Pesticides	1	4	2	1	3	4	2	2	3	8	2	2	3	9	9	2
Others	3	5	4	3	4	2	3	5	4	3	2	3	5	4	4	6
Total No.	50	46	54	53	52	54	59	65	54	56	51	66	63	58	71	68

농약류의 수가 대체적으로 높게 나타났다. 본 연구팀에서 조사한 팔당 상수원내 미량유해물질에 대한 결과와 비교하였을 때 검출된 물질들의 총 개수와 분포에 있어서 유사한 경향을 나타내었다(김, 2003).

3.2. 각 지점별 미량유해물질의 검출

300종 물질 중 특히 위해성이 있는 것으로 판단되는 벤젠류, 페놀류, 프탈레이트류 및 농약류에 대해서는 더 자세히 알아보았다.

Fig. 3에서는 각 원수별(구의 (KI), 팔당 (PD), 강북 (KB), 자양 (JY))로 분석 시기에 따른 총 농도를 나타내었다. 모든 지점에서 프탈레이트를 제외한 각 물질의 검출 농도는 12월이나 3월에 비하여 6,7월에서 점차적으로 높아지는 경향을 나타내었다. 프탈레이트류는 다른지점에 비해 자양에서 다소 높은 경향을 보였으나, 대체적으로 지점과 시기에 관계없이 2.5~4.5µg/L의 일정한 농도경향을 나타내었다. 벤젠류는 자양에서 가장 높은 농도를 보였으며 특히 2002년 7월에는 1.3µg/L까지 검출되었다. 국내 기준으로 벤젠의

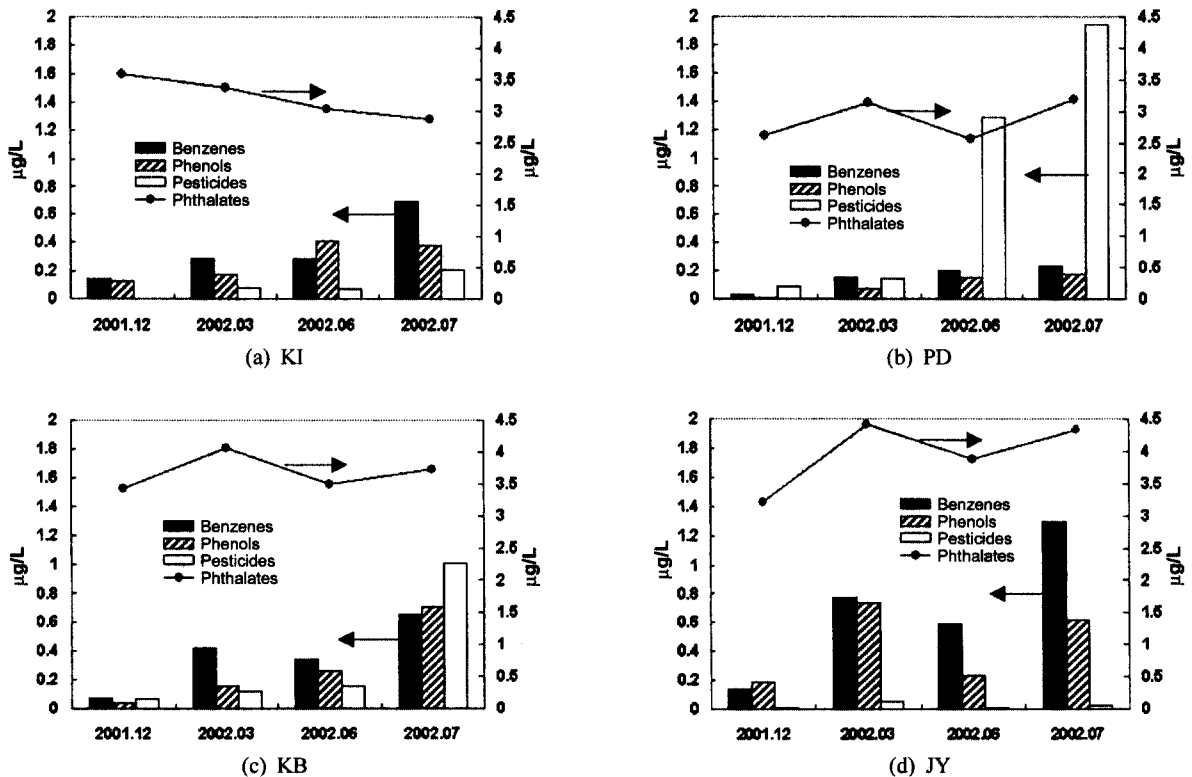


Fig. 3. Total concentrations of several micropollutants at each sampling site.

먹는 물 수질기준인 10 $\mu\text{g/L}$ 와 비교하여 매우 낮은 농도임을 수 있었다. 페놀류는 2001년 3월의 자양지점과 2002년 7월의 구의, 강북 및 자양에서 약 0.7 $\mu\text{g/L}$ 로 검출되었고 다른 지점과 비교하여 높은 농도로 검출되었다. 하지만 페놀류 또한 페놀의 국내 먹는 물 수질기준인 5  $\mu\text{g/L}$ 과 비교하였을 때 극히 낮은 농도임을 알 수 있었다.

농약류는 팔당지점의 2002년 6,7월에서 각각 1.3, 2.0  $\mu\text{g/L}$ 으로 다른 지점에 비하여 높은 농도로 검출되었다. 2002년 7월의 강북지점에서 농약류는 팔당의 절반 수준인 1.0 $\mu\text{g/L}$ 으로 조사되었다. 영국, 프랑스 등의 EC에서는 농약의 총량 기준으로 수질기준이 0.5 $\mu\text{g/L}$ 임을 볼 때 6, 7월에는 농약류에 대한 분석 및 정수처리 여부에 대하여 보다 주의가 기울일 필요가 있다고 판단된다. 이와 같이 6월과 7월에 농약류의 농도가 높아지는 이유는 모내기 직전인 5~6월과 병충해가 심한 7~8월에 농약의 살포가 대부분 집중되어 있기 때문으로 사료된다. 또한 구리시, 남양주시 및 하남시의 상수원 지역에서의 농약 사용현황은 각각 1600, 16404, 3911 kg 으로 조사되었다(오, 1999). 이러한 자료는 남양주시와 하남시에 근접하고 있는 강북과 팔당지점에서 농약류의 농도가 비교적 높게 검출된 결과를 설명할 수 있었다.

3.3. 각 미량유해물질의 종류별 검출

Fig. 3의 결과로부터 각 미량유해물질(벤젠류, 페놀류, 프탈레이트류, 농약류)이 가장 높게 검출된 지점에 대하여 세부적으로 검출된 물질의 농도를 Fig. 4, 5, 6, 7에 나타내었다. 벤젠류의 경우 4개의 지점에서 styrene의 농도가 0.03~0.4 $\mu\text{g/L}$ 의 범위로 가장 높은 경향을 보였으며, 1,3,5-trichlorobenzene은 2002년 7월의 팔당지점을 제외한 각 지점에서 비교적 높게 검출되었다. Fig. 4와 같이 자양에서는 총 12종의 벤젠류가 검출되었으며, 종류로는 chlorobenzene이 대부분 이었다. 그중에서 1,2,4-trichlorobenzene은 우리나라 기준에는 포함되어 있지 않지만 미국에서는 70 $\mu\text{g/L}$ 로 제한하고 있다. 자양의 경우 0.01 $\mu\text{g/L}$ 로 극히 낮은 농도로 검출되었다. 우리나라 먹는물 수질기준 항목에 포함되어 있는 benzene, ethylbenzene, toluene (methylbenzene) 및 xylene(dimethylbenzene)은 본 연구기간 동안 모든 지점에서 검출되지 않았다.

페놀류의 경우 전체 지점에 4-methyl-2,6-di-t-butylphenol이 대체적으로 높게 검출되었다. 특히 2002년 7월에 0.1~0.6 $\mu\text{g/L}$ 로 다른 기간에 비하여 높게 나타났다. 국내 먹는물 수질기준에는 페놀류 중에서 phenol만 포함되어 있으며 Fig. 5와 같이 phenol의 검출농도는 0.1 $\mu\text{g/L}$ 로 측정되어 우리나라 먹는물 수질기준인 5 $\mu\text{g/L}$ 과 비교하여 50배 낮은 수준으로 조사되었다.

프탈레이트류는 전체 지점에 유사한 경향을 나타냈으며 Bis(2-ethylhexyl)phthalate (또는 Di(2-ethylhexyl)phthalate, DEHP)는 프탈레이트류 중에서 가장 높은 농도로 검출되었다. 본 연구결과에서 DEHP는 4개 지점에서 1.1~3.7 $\mu\text{g/L}$ 의 농도로 검출되었으며, Fig. 6에서 보는 것과 같이 자양지점에서 2002년 3월에 3.7 $\mu\text{g/L}$ 으로 가장 높게 검출되었다.

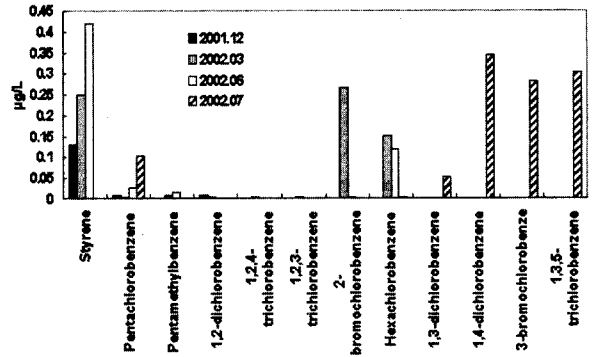
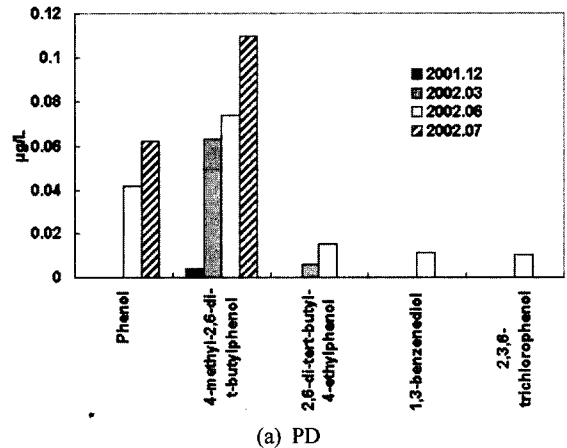
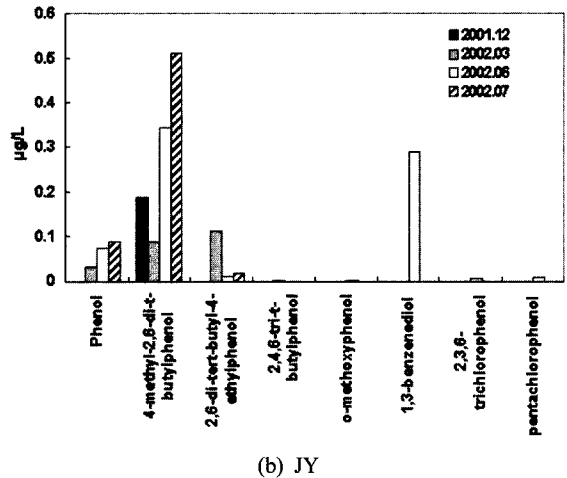


Fig. 4. Concentration of Benzenes present in JY.



(a) PD



(b) JY

Fig. 5. Concentration of phenols present in PD and JY.

하지만 DEHP는 국내 먹는물 수질기준에는 포함되어 있지 않으며 WHO의 먹는물 수질기준에서 8 $\mu\text{g/L}$ 로 규정하고 있고, 일본에서는 60 $\mu\text{g/L}$ 으로 감시항목으로 분류하고 있다. 미량이지만 모든 지점에서 dimethylphthalate와 diethylphthalate를 비롯하여 6~7개 종의 프탈레이트류가 지속적으로 검출되므로 지속적인 모니터링이 요구된다. 또한 본 연구에서 검출 빈도가 높은 DEHP, dimethylphthalate, diethylphthalate, dibutylphthalate 및 butylbenzylphthalate는 내분비계 장애물질(환경호르몬 물질)로 의심되는 물질로 알려져 있지만(환경부, 2000), 우리나라에서는 이를 규제할 수

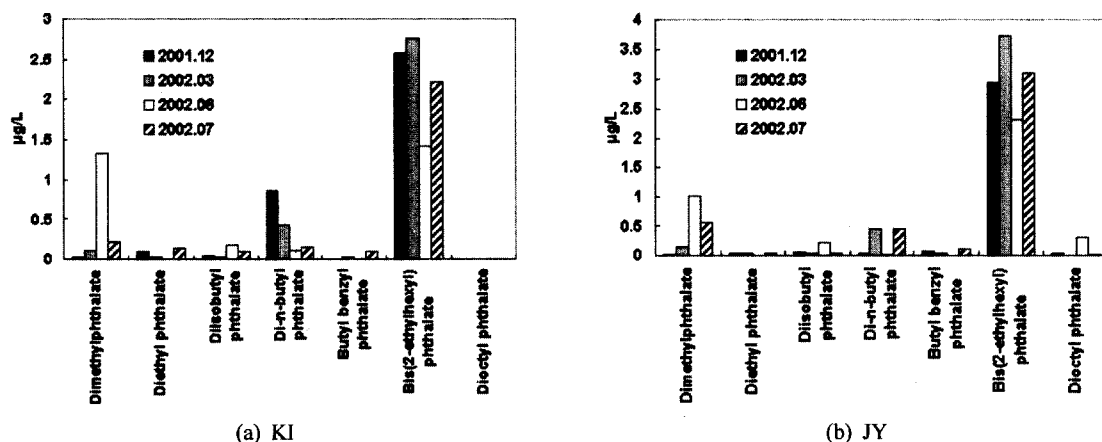


Fig. 6. Concentration of phthalates present in KI and JY.

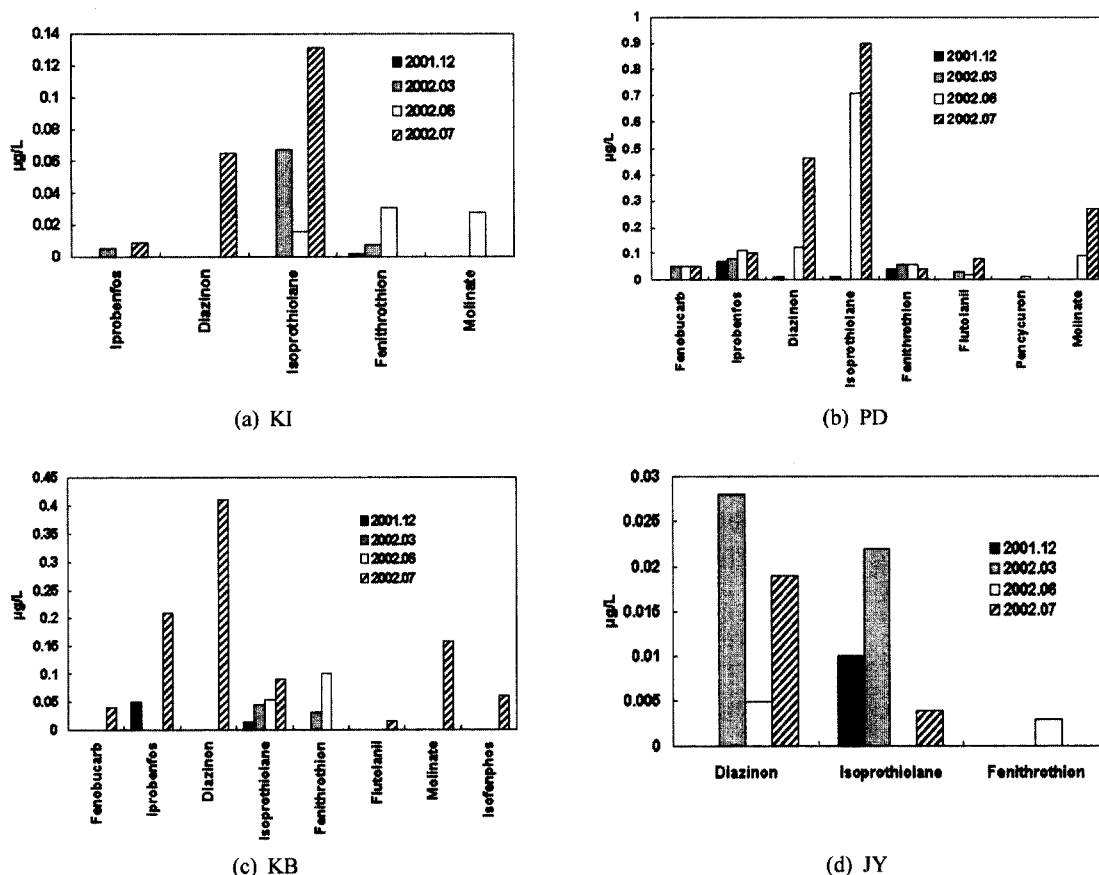


Fig. 7. Concentration of pesticides present in each sampling site.

질기준이 없어 대책마련이 필요한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 각 지점별에 따른 검출된 농약의 종류를 나타내었다. 농약류는 구의와 자양보다 강북과 팔당에서 보다 많은 종류가 검출되었다. 또한 전체 지점에서 2002년 7월에 대체적으로 높은 농도로 측정되었으며, 농약류의 종류 중에서 isoprothiolane이 비교적 높게 검출되었다. 우리나라의 먹는물 수질기준 항목에 포함되는 농약류중 diazinon과 fenitrothion이 모든 지점에서 검출되었다. Diazinon의 경우 특히 2002년 7월에 높게 나타났으며 강북지점에서 0.41 µg/L으로 가장 높은 농도로 검출되었다. Fenitrothion은 전

체지점에서 0.1µg/L이하의 농도로 검출되었다. Diazinon과 fenitrothion의 우리나라의 먹는물 수질기준과 비교하였을 때 각 지점에서 검출된 농도는 수백배 미만의 농도이기 때문에 크게 우려할만한 수준은 아닌 것으로 판단된다. 이외에도 fenobucarb (FPMC)는 팔당과 강북에서 미량으로 검출되었는데 일본에는 감시항목으로 20µg/L으로 규정하고 있다. 또한 iprobenfos (IBP)는 자양을 제외하고 모든 지점에서 관찰되었으며 강북에서 0.21µg/L으로 가장 높게 검출되었다. Iprobenfos는 일본의 감시항목에서 8µg/L로 규정하고 있다. 본 연구에서 조사한 결과 각 지점의 농약류 오염

정도는 국내 기준뿐만 아니라 선진국의 기준과 비교해도 매우 안전하다고 판단된다. 하지만 많은 농경지와 근접하고 있는 팔당과 강북지점은 지속적인 모니터링을 통하여 농약의 다량 살포시기의 고농도의 농약류 유출 여부에 대한 확인 및 장기간의 database 구축이 필요하다고 사료된다.

#### 4. 결론

- 1) 서울시의 상수원으로 사용되는 한강 수계에서 4개의 취수장(자양, 구의, 강북, 팔당)을 대상으로 미량유해물질이 오염정도를 다성분 동시분석 방법을 사용하여 분석하였다. 그 결과, 총 46~71종의 미량유기물질이 검출되었다. 대부분 지방족 및 방향족 유기물이었으며, 특히 농약류의 경우 1~9종, 프탈레이트류의 경우 5~7종이 검출되었다.
- 2) 벤젠류, 페놀류, 프탈레이트류 및 농약류의 총 농도로 각 지점별 측정 시기에 따라 살펴본 결과, 모든 지점에서 프탈레이트를 제외한 각 물질의 검출 농도는 12월이나 3월에 비하여 6,7월에서 점차적으로 높아지는 경향을 나타내었다. 농약류는 농경지에 근접한 상수원인 팔당과 강북 지점에서 농약살포가 많은 기간인 2002년 6,7월에서 높게 검출되었다.
- 3) 각 미량유해물질의 검출된 종류의 농도를 관찰한 결과, 우리나라 먹는물 수질기준 뿐만 아니라 선진국의 수질기준과 비교하여도 매우 낮은 수준으로 검출되었다. 하지만 각 지점에서 농약류의 isoprothiolane나 프탈레이트류의 bis(2-ethylhexyl)phthalate와 같이 본 연구기간 동안 꾸준히 검출되는 물질들은 앞으로도 지속적인 모니터링이 요구되었다. 또한 국내 먹는물 수질기준에 없는 물질이라도 지속적으로 검출될 경우, 독성 평가등을 통한 수질기준의 보완이 필요하다고 판단되었다.

#### 사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구 (R01-2002-000-00313-0)지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. 국립환경연구원, 각국의 수질관련 기준 비교분석 (2002).
2. 김경숙, 오병수, 강준원, 한상국, 정봉철, 유영숙, 안규홍, 팔당상수원수내 미량유해물질의 조사 및 관리 방안. *한국물환경학회지*, 19(2), pp. 183-191 (2003).
3. 김경숙, 오병수, 주설, 정봉철, 안규홍, 강준원, 경안천내 미량유해물질의 모니터링 및 고도산화처리에 의한 제거효율 평가, *한국물환경학회지*, 19(5), pp. 567-574 (2003).
4. 박훈수, 강준원, 상수원수중 오염 농약류 및 미량 유기물 분석, *한국물환경학회지*, 14(3), pp. 355-366 (1998).
5. 박훈수, 강준원, 오존산화에 의한 상수원수중 농약류 및 오염유기물 제거, *대한환경공학회지*, 21(5), pp. 907-920 (1999).
6. 오세종, 이충수, 이만호, 이인숙, 수도기술연구집 (1999).
7. 환경부, 내분비계 장애물질 조사 연구사업 결과보고서 (2000).
8. Kadokami, K., Morimoto, M., Haraguchi, K., Koga, M. and Shinohara, R., Multiresidue determination of trace pesticides in water by gas chromatography/mass spectrometry with selected ion monitoring, *Analytical sciences*, June, 7. pp. 247-252 (1991).
9. Kadokami, K., Sato, K., Hanada, Y., Shinohara, R., Koga, M. and Shiraishi, H., Simultaneous determination of 266 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion trap MS, *Analytical sciences*, June, 11. pp. 375-384 (1995).