

하천수 및 정수공정에서의 비소관리를 위한 대체인자 개발

강미아[†] · 김광태^{*}

안동대학교 환경공학과
^{*}환경관리공단 중앙검사소

Development of Alternative Indicator for Arsenic Management in River Basin and Drinking Water Treatment

Kang, Meea[†] · Kim, Kwang Tae^{*}

Department of Environmental Engineering, Andong National University
^{*}Analytical Research Center, Environmental Management Corporation
(Received 4 August 2005, Accepted 28 September 2005)

Abstract

Many studies have been conducted to develop new technologies for arsenic removal and to reveal the levels of arsenic and other chemicals in rivers, lakes and ground waters. However, there are few studies dealing with such compounds in the total water system of the city, and the way of management of these compounds in the water system. Because the occurrence of these hazardous compounds, which are geological origins, is almost impossible to control, it is very important to manage these compounds in the water system. In this research, it was revealed that the risk of arsenic in the water treatment system of S city in Japan. As a results, the parameters such as Q in river and E260 in drinking water treatment plant is proposed as a new indicator with simple and rapid method for controlling arsenic level.

keywords : Arsenic, River management, Drinking water, Alternative indicator

1. 서론

대부분의 무기물질들은 우리 인간의 건강에 무척 유용하며, 경우에 따라서는 필수적이기도 하다. 그러나 비소, 안티몬, 붕소 등과 같은 무기물질들의 수중 검출은 우리들의 건강을 위협하는 것으로 보고되고 있다(Magara et al., 1989; WHO, 1981). 이들의 주요 발생원은 산업체로부터의 방출과 광산으로부터의 침출 등과 같은 인위적인 것과, 지하수와 온천수로부터의 발생하는 자연적인 것들로 구분할 수 있다.

비소는 피부암을 유발하고 체내에서 다양한 암을 발생시키는 발암물질로 보고되어 있다(Tseng, 1997). 국제발암연구센터(IARC)에서는 무기비소화합물을 피부암과 흡입에 의한 폐암의 원인물질로 분류하고 있으며, 다수의 비발암성 독성도 있다고 보고하고 있다(IARC, 1980). 비소의 독성과 발암성은 비소의 화학적 형태에 따라 다르며, 유기비소화합물보다 무기비소화합물에서 발견되는 독성과 발암성이 더 유해하고, 무기비소화합물 중에서는 3가형태의 비소화합물 「As(III)」이 5가형태의 비소화합물 「As(V)」보다 독성이 더 강하다(Smith, 1992).

오늘날, 칠레, 중국, 미국 등을 포함한 지구상의 여러 국가에서는 비소로 오염된 음용수를 섭취함으로써 심각한 건강장애가 발생되고 있으며(WHO, 1981; Williams et al., 1996; USEPA, 1999, 2000a, 2000b), 이러한 비소오염이 문제되고 있는 여러 국가 중에서도 특히 심각한 지하수오염의 피해를 호소하는 국가는 방글라데시와 방글라데시 국경 부근의 서벵갈이다(Chakraborty et al., 1987; Dhar et al., 1997; Guha et al., 1997; 강, 2003).

최근 우리나라에서도 휴·폐광지역의 지하수, 하천수 및 토양에서의 중금속 오염이 보고되고 있으며, 황 등(2004)의 연구에서는 자연적으로 또는 인위적으로 노출되는 As(III)에 의해 오염된 지표수, 지하수가 음용수로 사용되어 인체에 대해 만성 및 급성의 치명적 독성을 나타낼 수 있다고 보고하고 있다. 실제로 가장 최근에 우리나라에서 보도된 음용수에 의한 비소문제는 충남 청양군에 소재하고 있는 청송초등학교에서 음용수로 사용하고 있는 우물물에서 검출된 비소농도가 음용수 수질기준을 초과한 것이다(청양신문, 2005).

인구 18,000천명의 일본 S시는 상수원수의 95% 이상을 T하천으로부터 취수하고 있다. 상수원수 취수지점의 상류 지역에는 온천과 온천을 주요 사업으로 하는 관광지역이 있으며, 이 지역으로부터 방출되는 비소화합물은 다른 유해 중금속과 함께 T하천으로 바로 유입되어 T하천의 수질을

[†]To whom correspondence should be addressed.
wdream@andong.ac.kr

악화시키고 있다. 그러므로 T하천을 대상으로 비소농도의 계절적 변화와 하천에서의 비소오염에 대응한 효율적 관리를 위하여 영향인자 도출 등의 적극적인 연구가 요구된다. 게다가 T하천을 상수원으로 사용하는 S시의 정수장은 “응집-침전-모래여과-소독”을 하는 전형적인 정수처리시스템으로 운영되며, 탁도 제거를 주목적으로 운전되고 있어 원수 중의 비소농도가 고려되지 않은 상태로 응집제의 양을 결정하고 있다.

ICP-MS, ICP-AES 등과 같은 현재의 비소 분석방법은 분석에 소요되는 시간이 비교적 길기 때문에 상수원수중의 비소농도 변화에 대응하여 수질기준에 적합한 안전한 수돗물 생산을 하기 위해서는 보다 간단하고 신속한 비소가능예측인자가 필요하다.

그러므로 본 연구에서는 (1) T하천의 비소 발생과 변화를 조사하고, (2) 주요 비소오염발생원인 “J” 온천유출수가 T하천 비소농도결정에 미치는 영향을 분석하고, (3) 대상하천 및 정수장에 유입하는 비소의 관리를 위한 간단하고 신속한 대체인자를 제시하여 적용하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 기간 및 시료수집

T하천에서 발생하는 비소의 화학형태별 검출 현황조사는 1997년 12월부터 2001년 5월까지 40회에 걸쳐 이루어졌다.

화학형태별 비소 분석을 위한 시료는 다른 연구에서 사용한 방법과 동일하게 2종류로 나누어 수집하였다(Kang, 2001; Sato et al., 2002).

용존성 비소화합물분석을 위한 시료는 현장에서 0.45 μm 여과지(DISIMIC-25AS-045 AN, Toyo Roshi Kaisya, Ltd., Japan)로 여과하여 부유물질을 제거하였으며, 총비소화합물분석을 위한 시료는 필터작업을 하지 않았다. 이렇게 수집한 시료는 현장에서 황산용액(Arsenic free reagent, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan)을 이용하여 pH 1이하로 조정하여 As(III)가 As(V)로 산화되는 것을 방지하였다.

UV260 nm에서의 흡광도를 측정하기 위한 시료는 용존성 비소시료와 동일하게 현장에서 0.45 μm 여과지로 여과한 후 실험실로 즉시 운반하여 Kang 등(2003)에 나타난 방법과 동일하게 측정하였다.

2.2. 시료 채수 지점

T하천의 주요 비소오염원인 “J” 온천수로부터 약 2 km 하류지점(이하 J지점이라 칭함) 및 7 km 하류에 있는 S시 정수장의 취수지점(이하 S지점이라 칭함)에서 시료를 수집하였다. “J” 온천에서 정수장의 취수지점에 이르기까지 몇몇 지류들에 의한 희석작용은 비소농도를 희석시켰으나, 이들 지류로부터 유입되는 비소화합물의 양적인 측면에서는 큰 영향을 미치지 않아 이들로부터 비소가 발생될 가능성은 배제하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. T하천의 비소거동

T하천 비소오염의 주요인인 J온천수의 수질특성을 보면, 비소농도는 총비소로써 3.10 mg/L ($n=36$, $CV=SD/average: 0.13$)이었다. 여기에서 CV가 0.13으로 매우 낮으므로 J온천수로부터 방출되는 비소농도는 지천, 강우량 등으로 인해 영향을 받지 않고 일정한 농도로 T하천으로 유입되는 것으로 해석할 수 있다. 현탁성 As(III)은 검출되지 않았으며, 총 비소농도 중에서 용존성 As(III)이 약 90%를 차지하였다.

그러나 Fig. 1에 나타낸 J지점과 S지점에서의 비소의 형태를 보면, J온천수에서와 마찬가지로 현탁성 As(III)은 검출되지 않았다. 또한 J온천에서 방출된 용존성 As(III)은 수중에서 산화반응을 하여 As(V)의 형태로 변한 결과, 이 두 지점의 용존성 As(III) 농도는 총비소농도의 약 20% 미만으로 나타났다. 즉 J온천에서 방출된 As(III)은 즉시 As(V)로 산화되는데 반해 T하천의 두지점인 J지점과 S지점사이에서는 용존산소가 12-14 mg/L로 충분함에도 불구하고 As(III)에서 As(V)로의 산화반응은 일어나지 않음을 증명해 준다.

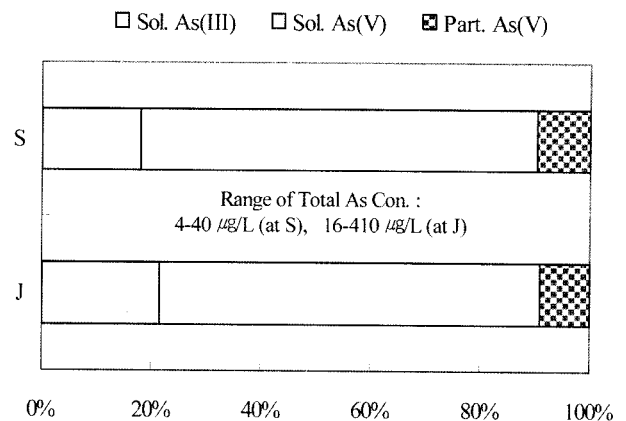


Fig. 1. Percentage of arsenic form on station J and S.

Fig. 2에는 조사기간 동안의 T하천(S지점)에서의 비소거동을 용존성 As(V), 현탁성 As(V), 용존성 As(III)로 나타내었다. S시의 상수원으로 사용되는 이 지점의 비소는 계절에 관계없이 주로 용존성 비소가 검출되는 특성을 지니고 있다. 정수장에 유입되는 총비소의 최대농도는 35 $\mu\text{g/L}$ 까지 나타났고, 최대 As(III)농도는 약 7 $\mu\text{g/L}$ 로 나타났다. 조사기간 중 나타난 총비소농도는 최고 약 40 $\mu\text{g/L}$ 였으며, 전체의 50% 이상이 음용수 수질기준값인 10 $\mu\text{g/L}$ 를 초과하고 있으므로 정수장에서는 이에 대응하여 비소저감대책이 요구된다.

3.2. 하천에서의 비소관리를 위한 대체인자

팔당호의 오염물질관리방법의 하나로 CMS와 BOD 부하량에 대한 조사 연구는 우리나라에서도 보고된 바 있다(김 등, 2005).

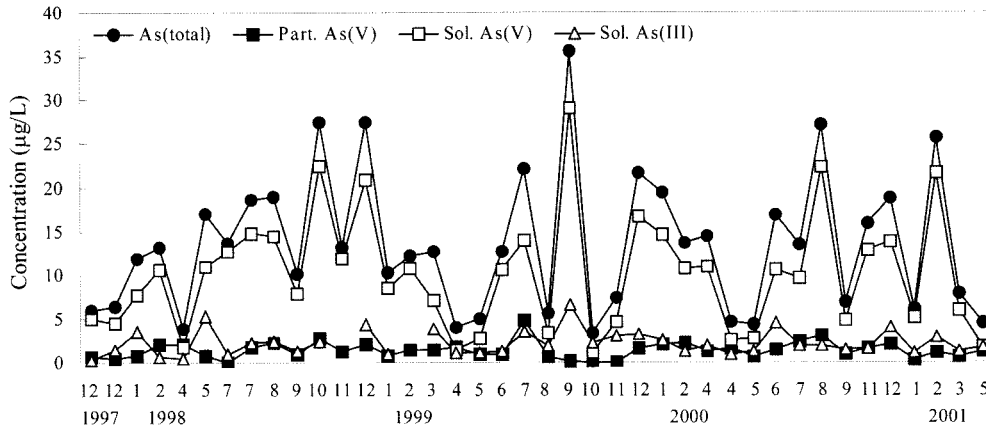


Fig. 2. Concentration of each form of arsenic at station S which is the source water for the water treatment plant. As(total): Total arsenic, Part. As(V): Particulate As(V), Sol. As(V): Soluble As(V), and Sol. As(III): Soluble As(III)

본 연구에서는 T하천의 효율적인 비소관리방법으로써 유량인자를 도입하였다. T하천의 J지점과 취수지점인 S지점에서의 유량변화와 비소농도에 대해 상관관계를 조사하였다. 비소농도는 T하천의 비소형태의 대부분을 차지하는 용존성 비소농도와 총비소농도를 분석하였다.

J지점과 S지점을 중심으로 조사된 T하천의 유량(m³/sec)과 비소농도의 관계를 아래식에 의해 Fig. 3과 4에 나타내었다.

$$C = aQ^n$$

여기서 C : 비소농도, a : 상수, Q : 유량, n : 상수를 의미한다.

Fig. 3~4에 나타난 n의 값은 각각 -0.9489와 -0.9761로 거의 -1에 가까운 값을 나타내므로 T하천에 유입되는 비소 부하량은 거의 일정하다고 볼 수 있다. 즉 검출되는 비소농도는 하천의 유량에 따라 하천유량이 증가할 때는 감소하고, 하천유량이 감소할 때에는 증가하게 된다.

또한 Fig. 3~4에서 보는 바와 같이 T하천의 유량변화의 관측은 총비소농도와 용존성 비소농도를 예측가능 하게 하므로 하천관리에 있어 유용한 관계식으로 사용 가능하다.

특히 정수처리공정에서 처리하기에 용이하지 않은 용존성 비소농도와 CMS의 관계를 나타내는 Fig. 4를 보면, 낮은 CMS를 나타내는 경우에는 음용수기준(0.01 mg/L)을 초과하는 경우가 많으므로 정수장에서는 비소제거를 위한 충분한 응집조건 대처가 요구된다.

Fig. 5에는 S지점에서의 총비소농도변화에 대한 용존성 비소의 농도의 점유율을 나타내었다. 용존성 비소의 함유율은 대부분이 80-100%의 범위를 나타내었다. 그러므로 정수장에서는 적정한 응집제의 주입으로 비소관리를 하고, Fig. 4에서 나타낸 CMS와 용존성 비소의 관계식을 이용하면 유용한 원수관리를 할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 정수장의 비소제거를 위한 대체인자

위 3.2의 Fig. 5에 나타난 바와 같이 S시의 정수장에 실

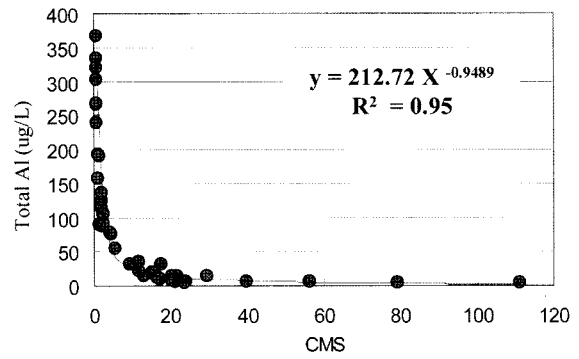


Fig. 3. Relationship between Total As conc. and CMS.

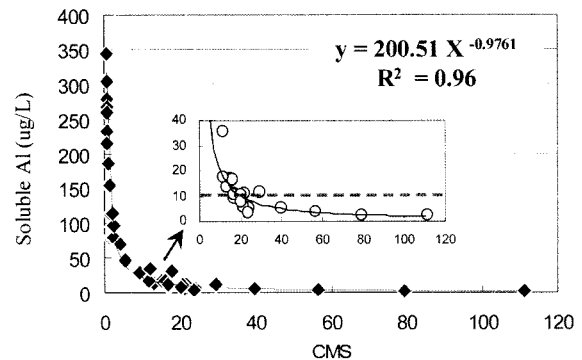


Fig. 4. Relationship between soluble As conc. and CMS.

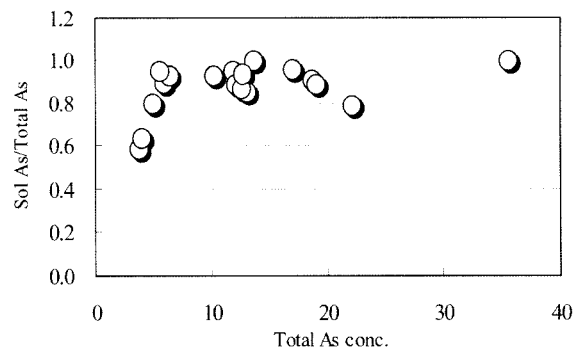


Fig. 5. Rate of soluble As(V) conc. on the variation of total As(V) conc. (unit : µg/L).

제 유입된 비소화합물 중에서 정수공정에 의해 제거해야 할 비소화합물은 용존성 As(V)이다. 앞선 다른 연구논문(Kang, 2001; Sato et al., 2002)에서 발표한 바와 같이 용존성 As(III)는 나노여과막을 사용하더라도 쉽게 제거되지 않는 난처리성 독성물질이다. 그러나 염소소독에 의한 산화공정을 통해 용존성 As(III)는 보다 독성이 낮은 용존성 As(V)로 산화되므로 수돗물에서의 건강리스크 저감효과를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 S시 정수장에서 처리해야 할 용존성 As(V)를 대상으로 Jar Test를 시행하였다. Jar Test는 NaOH와 HCl을 이용하여 초기 pH를 7로 조정하였으며, 급속혼화(140 rpm, 5분), 완속혼화(50 rpm, 15분), 침전(30분)으로 운전하였다. 시료수의 용량은 1 L로 하였으며, UV 260 nm 흡광도(5 cm cell)가 0.5와 0.2를 나타내는 두 종류의 시료수를 대상으로 As(V)를 주입하여 실험하였다. 사용한 응집제는 PACI(폴리염화알루미늄, Showa Chemicals Industries, Ltd., Japan)이다.

Fig. 6에서는 PACI 주입량에 따른 As(V)의 제거율을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PACI 주입량이 1.5 mg-Al/L 일 때에는 64%에 불과하였던 As(V) 제거율이 PACI 주입량을 5 mg-Al/L 로 증가한 결과 90% 이상의 제거율을 보였다. 즉, 초기 As(V)의 농도에 관계없이 (여기서는 20 µg/L와 40 µg/L) 유사한 제거효율을 나타내었다. 다시 말하면, 원수 중에 함유된 As(V) 농도가 T하천에서 검출된 최대농도(35 µg/L)보다 높은 40 µg/L이라 하더라도 충분한 PACI의 주입으로 5 µg/L이하로 제거 될 수 있으며, 10 mg-Al/L이라면 비소농도 2 µg/L 이하로도 제거 가능하다.

응집제의 주입량이 많을수록 더 높은 비소제거율을 달성할 수 있다. 그러나 과다하게 주입된 PACI이 오히려 잔존하게 되면 건강에 위해한 요소로 작용될 가능성이 크다. 그러므로 비소제거를 위해 적절한 응집제 주입량 설정이 요구되는데, 실제 정수장에서 비소의 농도를 측정하는 데에는 시간과 기술이 요구된다. 비소농도를 예측할 수 있는 보다 간단하고 신속한 대체인자를 적용하기 위해 UV260 nm에서의 흡광도(이하 UV260으로 나타냄)를 선택하였다.

As(V) 초기농도 20 µg/L와 40 µg/L인 경우에서의 UV260 제거율과 As(V)제거율과의 상관관계를 Fig. 7-8에 나타내

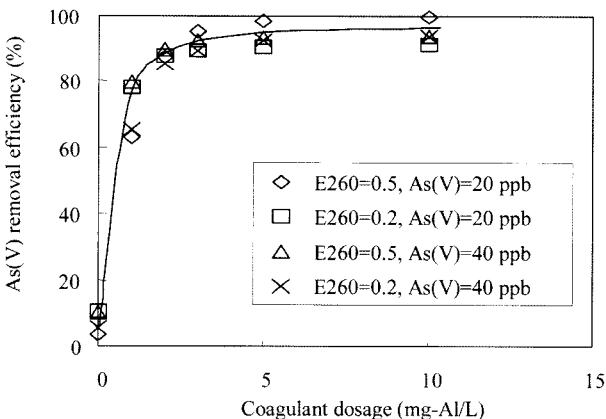


Fig. 6. Effect of coagulant dosage on arsenate removal.

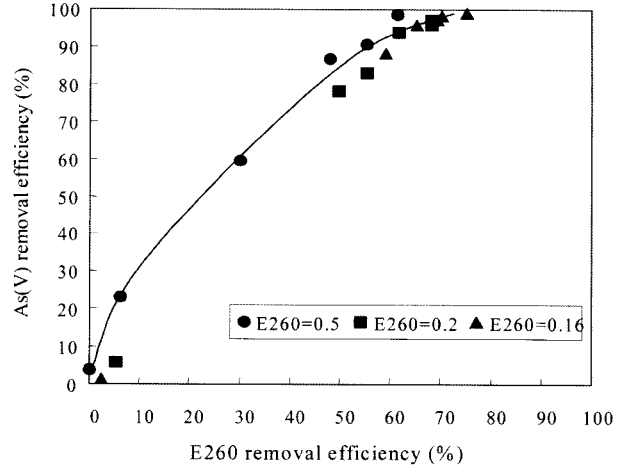


Fig. 7. Relationship between removal efficiency of E260 and As(V). (initial as(V) conc. 20 µg/L).

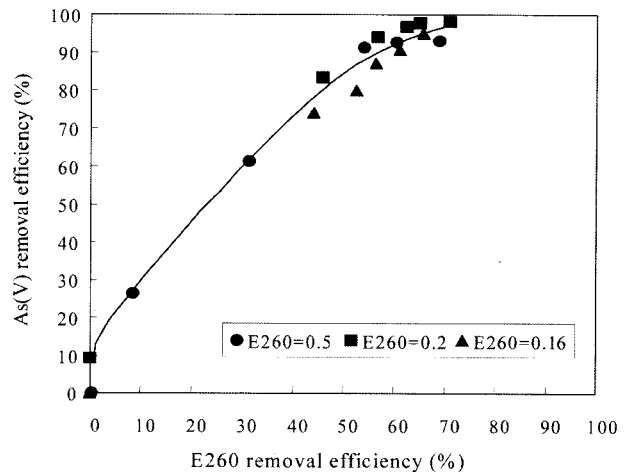


Fig. 8. Relationship between removal efficiency of E260 and As(V). (initial as(V) conc. 40 µg/L).

었다.

Fig. 7에 나타낸 바와 같이 E260제거율이 65%를 달성하게 되면 초기 E260 농도가 다른 경우에도(E260=0.5,0.2, 0.16) As(V)제거율은 90% 이상을 달성하게 된다. 즉 E260 제거율이 65%를 달성하게 되는 응집조건에서 As(V) 농도는 2 µg/L 이하로 처리될 수 있다.

Fig. 8에는 As(V) 농도가 40 µg/L인 경우의 결과이다.

Fig. 7의 결과로부터 기대한 바와 같이 E260 제거율이 65%를 달성하게 되는 응집조건에서 As(V)제거율은 90% 이상을 달성하게 되어 처리수의 As(V) 농도는 4 µg/L 이하로 처리될 수 있다. 즉, 초기 E260 농도와 As(V) 농도에 관계없이 E260가 65% 제거되도록 응집제를 주입하면 As(V) 제거율을 90% 이상 성취할 수 있다. 그러므로 E260은 As(V) 관리를 위해 신속하고 간단히 적용 가능한 인자라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) J온천수에서 검출된 비소의 화학적 형태는 90% 이상이 용존성 As(III)이었으나, T하천으로 방출된 직후 산화되어 T하천을 흐르는 용존성 As(III)농도는 20% 정도이다. 이후 충분한 용존산소가 존재한다 하더라도 더 이상의 비소의 산화작용은 없으므로 본 하천에서의 주요 감시 비소형태는 용존성 As(V)이다.
- 2) 비소로부터 오염되는 하천의 효율적 관리를 위해 도출된 식 $C = aQ^n$ 를 이용하여 유량측정값을 구하면 비소 농도를 간접적으로 예측할 수 있다.
- 3) 정수공정에는 E260을 비소농도 예측인자로 활용하여 T하천의 비소농도 변화에 신속하게 대처하여 안전한 수돗물 공급이 가능하다.

참고문헌

- 강미아, 지하수에 의한 비소노출과 건강 위해도 저감에 관한 방글라데시의 사례 연구, 국립환경연구원-환경의 날 기념 국제세미나, pp. 1-23 (2003).
- 김종민, 노혜란, 허성남, 양희정, 박준대, 강우 및 유입하천수가 팔당호 수질에 미치는 영향분석, 한국물환경학회지, **21**(3), pp. 277-283 (2005).
- 청양신문, www.cynews.co.kr/news (Report, July 18, 2005).
- 황정성, 최상일, 장민, 폐광산주변 오염토양 세척유출수의 비소처리, 한국물환경학회 공동춘계학술발표회, pp. 855-858 (2004).
- Chakraborty, A. K. and Saha K. C., Arsenical Dermatitis from Tubewell Water in West Bengal, *Indian J med Res*, **85**, pp. 326-34 (1987).
- Dhar, R. K., Biswas, B. K., Samanta, G., Mandal, B. K., Chakraborti, D., Roy, S., Fafar, A., Islam, A., Ara, G., Kabir, S., Khan, A. W., Ahmed, S. A. and Hadi, S. A., Groundwater Arsenic Calamity in Bangladesh, *Current Science*, **73**(1), pp. 48-59 (1997).
- Guha Mazumder, D. N., Noncancer Effects of Chronic Arsenicosis with Special Reference to River damage. In: Arsenic: Exposure and Health Effects. Abernathy C. O., Calderon R. L., Chappell W. R. (Eds.), Chapman & Hall, London. pp. 112-123 (1997).
- IARC (International Agency for Research on Cancer), Some metals and metallic compounds, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, **23**, IARC. Lyon (1980).
- Kang Meea, Removal of Hazardous Antimony and Arsenic using Low Pressure Nanofiltration Membranes, Doctoral dissertation, Hokkaido university, Japan (2001).
- Kang Meea, Hong Chen, Yuko Sato, Tasuku Kmaei and Yasumoto Magara, Rapid and Economical Indicator for Evaluating Arsenic Removal with Minimum Aluminum Residual during Coagulation Process, *Water Research*, **37**(17), pp. 4599-4604 (2003).
- Magara, Y., Kunikane, S. and Furuichi, T., Effect of Volcanic Activity on Heavy Metal Concentration in Deep Well Waters. Technical Papers, *Water Nagoya '89, AWSA Asian & Pacific Regional Conference*, Nagoya, Japan (1989).
- Smith, A. H., Cancer Risks from Arsenic in Drinking Water, *Environmental Health Perspectives*, **97**, pp. 259-267 (1992).
- Tseng, W. P., Effects and Dose-Response Relationships of Skin Cancer and Blackfoot Disease with Arsenic, *Environmental Health Perspectives*, **19**, pp. 109-119 (1997).
- USEPA, Analytical Methods Support Document for Arsenic in Drinking Water, EPA-815-R-00-010 (1999).
- USEPA, Arsenic Occurrence in Public Drinking Water Supplies, EPA-815 -R-00-023 (2000a).
- USEPA, Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water, EPA 815-R-00-028 (2000b).
- WHO, Environmental Health Criteria 18: WHO, Geneva (1981).
- Williams, M., Fordyce, F., Pajitprapapon, A. and Charoenchaisri, P., Arsenic Contamination in Surface Drainage and Groundwater in Part of the Southeast Asian Tin Belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand, *Environmental Geology*, **27**, pp. 16-33 (1996).
- Yuko Sato, Meea Kang, Tasuku Kmaei, Yasumoto Magara, Performance of Nanofiltration for Arsenic Removal, *Water Research*, **36**(13), pp. 3371-3377 (2002).