

하수처리장 방류수의 염소소독부산물 발생 특성

서희정 · 김종민 · 민경우 · 강영주 · 백계진 · 박종태 · 김성준¹ ★

광주광역시보건환경연구원 환경연구부, ¹전남대학교 환경공학과
(2009. 3. 13. 접수, 2009. 4. 18. 승인)

Generation characteristics of disinfection by-products (DBPs) by chlorination in sewage effluent

Hee-Jeong Seo, Jong-Min Kim, Kyoung-Woo Min, Yeung-Ju Kang,
Kye-Jin Paik, Jong-Tae Park and Seong-Jun Kim¹ ★

¹Department of Environmental Research, Public Health and Environmental Institute of Gwangju, Gwangju 502-243, Korea

²Department of Environmental Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received March 13, 2009; Accepted April 18, 2009)

요 약: 하수처리장 방류수의 염소 소독효율과 소독부산물 발생 특성에 대해 고찰하였다. 총대장균군의 소독효율을 조사한 결과 99% 이상의 소독 효율을 얻기 위해서는 0.5 mg/L에서는 30분, 1.0 mg/L에서는 20분, 1.5 mg/L이상의 농도에서는 10분의 접촉시간이 필요한 것으로 나타났다. 염소주입농도 0.5 mg/L에서 10분간 접촉시킬 때 THMs의 최대 농도는 32.2 µg/L이었으며, 이중 chloroform은 최대 28.4 µg/L가 생성되어 THMs의 88.1%를 차지하였다. HANs의 최대 농도는 2.97 µg/L이었으며, HAAs의 최대 농도는 16.29 µg/L로 상당히 낮게 나타났다. 연구대상 하수처리장 최종 방류수의 연평균 잔류염소 농도는 0.4 mg/L이었으며, 염소소독부산물 실험 결과 THMs은 최대 9.21 µg/L, 평균 2.79 µg/L로 나타났으며 HANs과 HAAs는 검출한계 이하로 나타났다.

Abstract: This study was performed to investigate the disinfection efficiency and the generation characteristics of disinfection by-products (DBPs) in the sewage effluent. In the case of total coliforms, disinfection efficiency higher than 99%, the required contact time was 30 min at chlorine dose of 0.5 mg/L, 20 min at 1.0 mg/L, and 10 min at 1.5 mg/L, respectively. When the sewage effluent was disinfected with chlorine dose of 0.5 mg/L for 10 min, the maximum generation concentration of trihalomethanes (THMs), haloacetonitriles (HANs) and haloacetic acid (HAAs) were 32.2 µg/L, 2.97 µg/L, and 16.29 µg/L, respectively. The concentration of chloroform was 28.4 µg/L corresponding to 88.1% of the THMs. The concentration of HANs and HAAs were found to be inconsiderable. The average residual chlorine concentration of sewage effluent was 0.4 mg/L, the generation concentration of THMs was maximum 1.72 µg/L and average 2.79 µg/L. HANs and HAAs were under the detection limit by GC/MSD.

Key words : disinfection by-products, sewage effluent, THMs, HANs, HAAs

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)62-530-1864 Fax : +82-(0)62-530-0864

E-mail : seongjun@jnu.ac.kr

1. 서 론

하수 및 오수 처리 방식에 있어 초기에는 깨끗한 하수처리에 목적을 두었으나 하수내의 질소, 인이 하천 및 호수 부영양화의 주요 원인으로 밝혀지면서 공공 수역의 수질보전에 목적을 두게 되었다. 경제적 소득 향상과 더불어 수상 레저 활동 증가, 수돗물중의 바이러스 검출 가능성 등은 이러한 목적의 필요성을 더욱 증대시키고 있다.¹

이에 따라 우리나라에서는 하수도법에 의해 2003년부터 하수 방류수의 총대장균군을 3,000개/mL 이하로 규제하고 있다.² 미국의 경우 미국환경청(US Environmental Protection Agency, US EPA)에서 1973년에 미생물에 대한 규정을 두고 1976년부터 각 주에서 기준을 설정토록 하여 주에 따라 최저 2.2 MPN/100 mL 이하에서 최고 5,000 MPN/100 mL 이하로 fecal coliform의 기준을 설정하고 있다.³ 2008년도 환경부 통계에 따르면 이러한 법적 기준을 만족하기 위해 전국 357개소 하수처리장의 약 90% 이상이 하수 방류수에 의한 공공 수역의 바이러스등과 같은 병원성 미생물에 의한 오염을 방지하기 위해 처리장내에 염소, 자외선, 오존 등의 소독공정 설치 및 가동을 하고 있는 상태이다.^{4,5}

이러한 소독공정중 하나인 염소 소독은 1879년 이후로 영국에서 살균을 목적으로 처음 하수처리에 사용되어 왔다. 염소소독은 소량의 염소주입만으로 높은 살균효과가 나타나고 사용이 간편하다는 장점이 있는 반면 수질 중에 존재하는 휴믹물질(humic substances)과 반응하여 매우 복잡하고 다양한 소독부산물(disinfection by products, DBPs)을 생성하는 부작용을 수반한다. 이렇게 생성되는 소독부산물은 할로겐화합물이 주성분이며, 대부분의 화합물이 독성을 가지고 있음은 물론 많은 물질이 발암성으로 알려지고 있다.^{6,7} 우리나라의 경우 하수의 염소소독에 대한 운전 실적이 극히 적고 하수처리장 방류수의 염소소독부산물 대한 연구 자료는 매우 부족한 실정이다.

본 연구에서는 하수처리장 방류수를 대상으로 염소 소독에 의한 소독 효율과 THMs 및 HANs, HAAs 등의 소독부산물의 발생 특성을 조사하여 하수처리장의 효율적인 염소소독을 위한 운전 지침 마련 및 잔류염소 농도의 기준설정을 위한 기초 자료로 활용코자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상시료 및 시약

실험에 사용한 시료는 실제 운영중인 하수처리장(광주광역시 K하수처리장) 처리수를 염소소독 전 단계에서 채취하여 염소 소독효율 실험과 소독부산물 생성 특성 조사 실험을 하였다. 또한 하수처리장 방류구 상류 하천수와 하수처리장 방류수 그리고 방류구에서 유탄거리가 약 6km 하류 지점인 서창교 지점의 하천수를 대상으로 2007년 8월부터 2008년 7월까지 월 1회 채수하여 염소소독부산물을 분석하였다.

염소표준용액은 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite sol., Wako)을 초순수 증류수로 희석하여 1,000 mg/L로 조제하였으며, 이 용액은 실험할 때마다 조제하여 사용하였다. 잔류염소는 DPD Colorimetric Method를 이용하여 Pocket Colorimeter (HACH Co., USA)로 측정하였으며, 정량한계를 0.04 mg/L로 설정하였다. 염소소독부산물 실험에 사용한 표준물질은 Supelco사의 제품으로 각각 THMs(EPA 551A Halogenated Volatiles Mix, 2000 µg/mL), HANs(EPA 551B Halogenated Volatiles Mix, 2000 µg/mL), HAAs(EPA 552 Halogenated Acetic Acids Mix, 2000 µg/mL)을 사용하였다. 표준용액은 표준물질을 단계적으로 희석하여 사용하였으며, 희석에 사용한 용매는 표준물질 희석용매인 메탄올 및 MTBE (Methyl-t-butyl ether) 잔류농약급 시약을 사용하였다.

2.2. 실험방법

총대장균군 실험은 수질오염공정시험방법⁸에 따라

Table 1. Analytical conditions of GC/MSD

Item	THMs	HAAs, HANs
Instrument type	GC : Agilent 7890A MS : Agilent 5975C	
Column	HP-5MS (30 m×0.25 mm I.D., 0.25 µm film)	
Carrier gas	He (1.0 mL/min)	
Split ratio	10:1	5:1
Injector temp.	280 °C	
Detector temp.	250 °C	
Oven temp.	7 min at 35 °C, up to 7 min at 35 °C, up to 50 °C at 5 °C/min, 60 °C at 5 °C/min, 150 °C at 10 °C/min 100 °C at 20 °C/min	

Table 2. Death rate of total coliforms by chlorine disinfection to sewage effluent

Time	Cl ₂ dose (mg/L)							
	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	5.0	
10 min	27.8	76.8	98.9	99.8	99.9	99.9	99.9	
20 min	44.4	93.2	99.5	99.9	99.9	99.9	99.9	
30 min	87.8	99.0	99.7	99.9	99.9	99.9	99.9	

평판집락법을 적용하였으며, 염소 소독효율 실험은 염소주입농도는 0.2~5.0 mg/L로 하였으며, 하수도시설기준⁹⁾에 근거하여 염소접촉시간은 15분 전후로 하였다.

염소소독부산물물은 US EPA Method¹⁰⁾에 따라 분석하였으며, GC/MSD (Agilent, USA)를 사용하였다. 분리컬럼은 HP-5MS (30 m×0.25 mm I.D., 0.25 μm film)를 사용하였으며, 다음의 Table 1에 GC/MSD 분석조건을 제시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 총대장균군 소독 효율

Table 2에 pH 7.0, 온도 20±0.5 °C 상태에서 염소는 0.2~5.0 mg/L 농도로 주입하고, 접촉시간은 하수도시설기준⁹⁾에 근거하여 15분 전후로 각각 10분, 20분, 30분으로 하여 총대장균군의 소독 효율을 나타내었다. 분석 결과 염소의 주입량과 접촉시간이 증가할수록 총대장균군의 사멸율이 증가함을 알 수 있었다. 소독시 완전한 살균이라고 할 수 있는 99% 이상의 소독 효율을 얻기 위해서는 0.5 mg/L에서는 30분, 1.0 mg/L에서는 20분, 1.5 mg/L 이상의 농도에서는 10분의 접촉시간이 필요한 것으로 나타났다. 또한 염소주입농도 0.2 mg/L에서는 접촉시간 20분에서 44.4%, 30분에서 87.8%의 총대장균군 사멸율을 보여 충분한 소독효과를 기대하기 어려운 것으로 나타났다. 이는 미생물의 살균에 필요한 충분한 양의 염소가 투입되지 않았거나, 접촉시간의 부족 혹은 염소가 물 속의 암모니아성 질소와 반응하여 유리잔류염소에 비해 살균력이 낮은 결합잔류염소가 형성되었기 때문으로 판단된다.

3.2. 염소소독부산물 생성

3.2.1. THMs의 생성

Fig. 1에 pH 7.0, 수온을 20±0.5 °C로 고정시키고 염소주입량과 접촉시간을 변수로 하여 염소소독부산물의 생성변화를 나타내었다. THMs의 생성농도는 염소주입량이 높을수록 또한 접촉시간이 길어질수록 증가

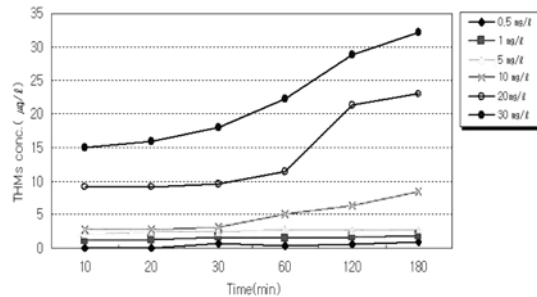


Fig. 1. Variation of THMs according to chlorine dose and contact time.

하는 경향을 나타내었다. 염소주입농도 5 mg/L 이하에서는 주입 초기 대부분의 THMs가 생성되었으며 이후 접촉시간에 따른 THMs 증가는 거의 없었다. 이는 염소 주입농도가 낮고 수중의 염소가 암모니아와 반응하여 빠른 속도로 클로라민(chloramine) 형태의 결합잔류염소를 형성시킴으로써 THMs 발생에 필요한 유리잔류염소가 존재하지 않기 때문으로 판단된다. 또한 낮은 농도에서 주입 초기에 THMs 생성이 완료된 것은 THMs 생성 반응 중 할로포름반응(Haloform reaction)보다 휴믹과 같은 전구물질에 의한 산화반응이 우점적으로 작용하였기 때문으로 Peter 등은 전구물질에 의한 THMs 생성 반응이 할로포름 반응에 비하여 반응시간이 매우 빠르고 수분 내에 완료되었다고 하였는데 이는 생성 반응 중 엔올화반응(Enolization)이 없기 때문이라고 하였다.¹¹⁻¹² THMs는 염소주입농도 30 mg/L, 접촉시간 180분에서 최고 32.2 μg/L이었으나 먹는물 수질기준 100 μg/L에도 훨씬 못 미치는 정도였다. THMs 중 유일하게 별도의 먹는물 수질기준이 설정되어 있는 클로로포름은 다른 항목에 비해 가장 많이 생성되는 것으로 나타났다. 염소주입농도 30 mg/L, 접촉시간 180분에서 최대 28.4 μg/L가 생성되어 THMs의 88.1%를 차지하였다.

소독부산물이 공공수역으로 유출될 경우 수중 생태계에 독성을 줄 수 있는데 본 연구 결과에 따르면 염소 소독에 의하여 하수 방류수내에 형성된 클로로포름의 농도는 최대 32.2 μg/L로 기존의 독성실험결과¹³⁻¹⁵와 비교할 경우 수중생태계에 미치는 영향은 없을 것으로 판단된다.

3.2.2. HANs과 HAAs의 생성

하수처리장 처리수의 염소 소독시 발생하는 DBPs는 THMs외에 HANs 과 HAAs가 주로 발생되었다. Fig. 2와 Fig. 3에 염소 소독 시 접촉시간과 염소주입

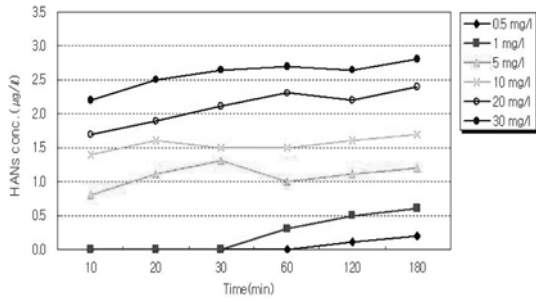


Fig. 2. Variation of HANs according to chlorine dose and contact time.

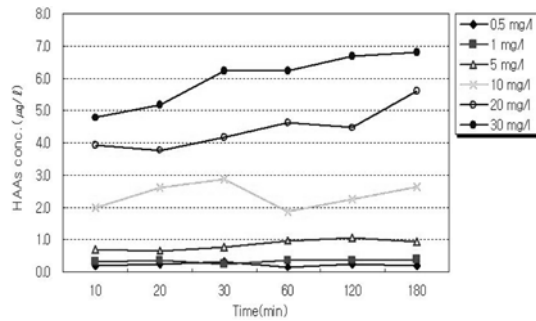


Fig. 3. Variation of HAAs according to chlorine dose and contact time.

농도에 따른 HANs과 HAAs의 농도 변화를 나타내었으며, HANs은 dichloroacetonitrile (DCAN), trichloroacetonitrile (TCAN), dibromoacetonitrile (DBAN)의 합으로 나타내었고 HAAs는 dichloroacetic acid (DCAA)와 trichloroacetic acid (TCAA)의 합으로 나타내었다.

HANs은 염소주입농도 30 mg/L, 접촉시간 180분에서 최고 2.97 µg/L이 검출되었으며 DCAN이 주로 존재하였다. DCAN은 현재 먹는물 수질기준이 90 µg/L 이하로 설정되어 있는데 본 실험에서 최고 검출농도일 때에도 먹는물 수질기준의 3.3%에 불과하였다. 또는 먹는물 수질기준에 각각 4 µg/L, 100 µg/L로 설정되어 있는 TCAN 및 DBAN은 검출되지 않았다. HAAs는 염소주입농도 30 mg/L, 접촉시간 180분에서 최고 16.29 µg/L이 검출되었다.

3.3. 하수처리장 주변 하천수 소독부산물 생성

하수처리장 방류구 상류 지점의 하천수를 대조시료로 하여 하수처리장 방류수와 방류구 하류지점인 서창교 지점의 소독부산물을 조사하였다. 하수처리장 방류구 상류지점의 하천수에서는 잔류염소 및 염소소독부산물이 검출되지 않았다. 반면 하수처리장 방류수는

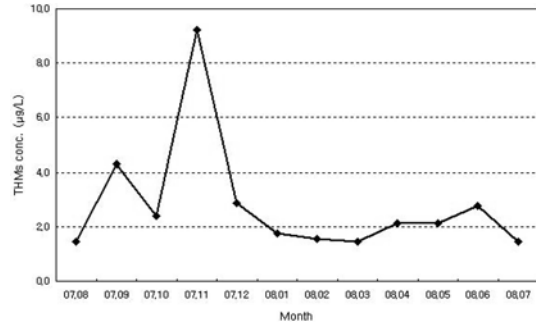


Fig. 4. Monthlly variation of THMs in sewage effluent.

조사기간 동안 총대장균군은 방류수 수질기준을 만족하였고, 잔류염소 농도는 평균 0.4 mg/L이었다. 염소소독부산물 실험 결과 Fig. 4에서 같이 THMs은 최대 9.21 µg/L, 평균 2.79 µg/L로 나타났으며, HANs과 HAAs는 검출한계(0.1 µg/L) 이하로 나타났다. THMs 중 클로로폼은 약 77.3%를 차지하였으며, THMs중 70-80% 이상이 클로로폼이라는 국내 연구결과¹⁶와 유사하였다. 방류구에서 약 6 km 하류지점인 서창교 지점의 잔류염소 농도는 최대 0.1 mg/L으로 하수처리장 방류수의 희석 효과로 인해 잔류염소가 미량 영향을 미치고 있음을 알 수 있었고, THMs은 최대 1.72 µg/L이며, HANs과 HAAs 검출한계(0.1 µg/L) 이하로 나타났다.

3. 결 론

본 연구에서는 광주광역시 K하수처리장 처리수를 대상으로 염소 소독에 의한 하수 방류수의 소독 효율과 THMs 및 HANs, HAAs 등의 소독부산물의 생성에 대하여 살펴보고 하수처리장 최종 방류수와 주변 하천수 중의 염소소독부산물 조사를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염소주입농도 0.5 mg/L에서 10분간 접촉시킬 때 잔류염소농도는 0.39 mg/L로 미국의 하수처리장 방류수의 잔류염소기준(0.5 mg/L 이하)과 총대장균군의 기준(1,000 MPN/100 mL 이하)을 모두 만족 하는 것으로 나타났다. 또한 이 조건에서는 THMs, HANs 및 HAAs 등의 염소소독부산물이 검출되지 않았다. 이는 투입된 염소가 대부분 결합잔류염소로 존재하였기 때문인 것으로 판단된다. 염소주입농도 5 mg/L 이하에서는 주입 초기 대부분의 THMs이 생성되었으며 이후 접촉 시간에 따른 THMs 증가는 거의 없었으며, 접촉 시간 최고 180분에서도 3 µg/L 이하로 THMs의 생성

량은 매우 낮은 수준이었다.

2. THMs은 염소주입농도 30 mg/L, 접촉시간 180분에서 32.2 µg/L가 생성되었으며, 이중 클로로폼은 최대 28.4 µg/L가 생성되어 THMs의 88.1%를 차지하였다. 그리고 HANs은 최고 2.97 µg/L, HAAs는 최고 16.29 µg/L로 상당히 낮게 나타났다.

3. 연구대상 하수처리장 최종 방류수의 연평균 잔류 염소 농도는 0.4 mg/L이었으며, 염소소독부산물 조사 결과 THMs은 최대 9.21 µg/L, 평균 2.79 µg/L로 나타났다. HANs과 HAAs는 검출한계(0.1 µg/L) 이하로 나타났다. 방류구 하류지점인 서창교 지점의 잔류염소 농도는 최대 0.1 mg/L이었으며, THMs은 최대 1.72 µg/L이고 HANs과 HAAs는 검출한계(0.1 µg/L) 이하로 나타났다.

본 연구를 통하여 실제 하수처리장 방류수의 염소소독은 소량의 염소주입으로 가능하며, 생성되는 소독부산물의 양은 많지 않아 수중생태계에 미치는 영향은 미미할 것으로 판단된다. 그러나 효율적인 방류수 수질관리를 위해서 잔류염소 기준 설정이 필요하며, 하수처리장 방류수의 염소소독부산물에 대한 체계적이고 지속적인 모니터링이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 신현국, 김난주, '환경과학 총론', 동화기술, 2001.
2. 환경부, '하수도법', 2001.
3. U.S. EPA, Design Manual-Municipal Wastewater Disinfection, EPA/625/1-86-021, 1986.
4. 환경부, '2007 환경통계연감', 2008.
5. 환경부, '2008 하수도통계', 2008.
6. 권순우, 이종대, 신장식, *한국유화학회지*, **24**(4), 364-369(2004).
7. D. O. Hessen and L. J. Tranvik, 'Aquatic humic substances, Ecology and biogeochemistry', Springer, Germany, 1998.
8. 환경부, '수질오염공정시험방법', 2007.
9. 환경부, '하수도시설기준', 1997.
10. U.S. EPA, Methods and Guidance For Analysis of Water, 1990.
11. Christopher J. peters, Bobert J. yong and Roger Perry, *Envir. Sci. & Tech.*, **14**(11), 1391-1395(1979).
12. 백영석, 송민형, 정경훈, 권동식, 이기공, *Journal of Korean Society on Water Quality*, **20**(3), 275-280(2004).
13. D. R. Anderson and E. W. Lusty, Acute toxicity and bioaccumulation of Chloroform to 4 species of freshwater fish. Richland, WA, Battelle Pacific North West Laboratory, 1980.
14. U. S. EPA, National Toxizes Rule Criteria, 2000.
15. Zok S., J. C. Boutonnet, C. de Rooij, V. Grany, A. Lecoloux, R. Papp, R. S. Thompson, and D. van Wijk, *Env. Mon. and Assessment*, **52**, 401-424(1998).
16. 송현실, 하수처리장 방류수의 지표미생물 현황 및 염소소독에 관한 연구, 대전대학교 석사학위논문, 2003.