

## 군산지역 용·폐수중의 THMs생성 및 배출에 관한 연구

황갑수 · 이영남\* · 김강주† · 여성구 · 김진삼

군산대학교 환경공학과, \*군산시 상수도 사업소

### A Study on THMs Formation in Service Waters and Waste Waters at Kunsan

Gab Soo Hwang, Young Nam Lee\*, Kangjoo Kim†, Seong Koo Yoe, Jin Sam Kim

Dept. of Environmental Engineering, Kunsan National University

\* Institute of Drinking Water Enterprise, Kunsan

#### ABSTRACT

Trihalomethane(THMs) levels in drinking tap water, indoor swimming pool water and industrial effluent in Kunsan area were surveyed in this study.

During experimental period, the monthly averages of THMs in drinking tap water from Keumkang wide-area supply ranged from  $15\mu\text{g}/\text{l}$  to  $50\mu\text{g}/\text{l}$ , showing the highest level in summer. 3 indoor swimming pools showed the monthly average levels of THMs formation ranging from  $8\mu\text{g}/\text{l}$  to  $26\mu\text{g}/\text{l}$  and the pool under public management seemed to maintain its water quality more stable than those under private management. THMs concentrations in the effluents, discharged from 10 manufacturing companies, ranged from N.D. to  $95\mu\text{g}/\text{l}$  and it was estimated that the overall THMs level discharged from those manufacturing companies is not high, reflecting the traces recorded for most effluents.

The composition ratios of individual THMs for industrial effluents showed a difference from those for drinking water and swimming pool water, along with their wide variations according to the company and relatively high composition ratios of Br substituents.

#### I. 서 론

자연수중에 존재하는 부식질을 전구물질로 하여 물의 염소처리시 생성되는 트리할로메탄(THMs)은 발암성과 변이원성등의 인체에 대한 위해성문제<sup>1-4)</sup>는 물론 살균, 표백, 정화등을 목적으로 한 산업활동에서의 광범위한 염소처리에 수반하여 수중생물 및 생태계에 미칠 수 있는 악영향에 대한 많은 우려<sup>5)</sup>를 제기하게 된다.

Page 등<sup>6)</sup>은 미국내 일정지역에 대한 통계학적인 연구보고에서 지역주민들의 암사망율이 음용수 공급 원에 따라 상이하며 이와 같은 차이는 음용수중에 함

유된 저분자 할로겐화합물이 관여되어 있을 것이라는 결론을 내렸으며 이후 음용수에 있어 THMs생성 문제는 그 위해성에 대한 그간의 예민한 사회적 관심을 반영하여 우리나라에서도 1990년부터 음용수에 대해  $0.1\text{mg}/\text{l}$ 의 허용기준치를 적용하기 시작하였고 아울러 이의 생성을 억제하기 위한 고도 처리기술, 대체 소독제의 개발등을 위한 노력들<sup>7,8)</sup>이 지속적으로 이루어져 오고 있다.

실내수영장은 지역주민의 여가선용을 위한 중요한 공공시설의 하나로서 현대인의 건강유지에 대한 관심의 증대와 더불어 시설 및 이용객의 수가 갈수록 증가하는 추세인데 많은 공공 수영장에서 수질관리를 위해 염소처리를 수행하고 있어 이로 인한 THMs생성 및 주민건강문제에 대한 우려가 제기될 수 있음에도 불구하고 이에 대한 관심은 미미한 수준에 머물러

†Corresponding author :School of Civil and Environmental Engineering, Kunsan National University  
Tel : 055-751-5480, Fax : 063-469-4964  
E-mail : gshwang@kunsan.ac.kr

왔다. Chambon등<sup>9)</sup>은 수영장 이용객들의 체내에서 분비되는 citric acid, dihydroxybenzoic acid 등의 대사물질들이 수영장에서 THMs생성의 주요 전구물질이 될 수 있음을 제시하였으며 아울러 THMs로 오염된 많은 양의 수영장수를 방류시 지표수 및 음용수의 오염문제가 야기될 수 있음을 지적하였다.

각종 인간활동에 수반되어 수계로 대량방류되는 하폐수중의 THMs는 수중생물체에 용이하게 흡수되어 다양한 병리학적 변화를 초래할 수 있으며 뿐만 아니라 다른 수중 화학물질들의 형태적 변화를 야기하여 그들의 생체내 흡수특성과 독성을 변화시킬 수 있음이 지적<sup>5)</sup>되어 왔다. 이와 관련하여 대표적으로 oyster등에서 THMs에 의한 병리학적 변화들과 THMs에 의한 Ni화합물들의 형태적변화등이 제시<sup>5)</sup>되어 왔으나 아직도 관련연구는 미미한 실정으로 앞으로의 지속적인 관심과 연구노력이 요구되고 있다. 물류수송등을 위한 지리적 잇점등을 안고있는 군산 지역에도 많은 제조업체들이 국가공단등을 중심으로 입주하여 있으며 각종 처리공정등에서 필요에 의해 염소처리가 수반됨으로서 다량의 THMs생성이 야기될 수 있고 그로 인해 산업폐수 배출시 인근 수중생태계에 미칠 수 있는 영향이 또한 우려될 수 있다.

본 연구에서는 이와 같은 THMs의 인체에 대한 위해성과 수계생태계에 미치는 영향에 대한 우려를 인식하고 군산지역 용폐수중의 THMs생성/배출에 대한 현황 및 그 특성을 파악함으로써 향후 지역사회외 보건증진과 환경보전에 기여하고자 하였다.

## II. 실험방법

### 1. 시료채취

가정수돗물과 실내 수영장수에 대한 시료의 채취는 1999년 11월부터 2000년 10월사이에 2000년 9월을 제외하고 매월 1회 수행하였다. 군산시 상수원

은 금강광역수계와 전북 완주군에 위치하는 대야리 및 경천저수지를 취수원으로하는 2개의 수계로 분류된다. 본 연구에서는 현재 입상활성탄 처리공정이 도입되어 운영되고 있는 후자의 경우를 제외하고 군산시 일일 전체 생활용수의 2/3를 공급하며 갈수기 및 하절기등에 수질악화와 수온상승에 기인하여 전염소 처리등에 따른 THMs생성수준이 클 것으로 예상되는 금강광역상수도를 실험대상으로 하였으며 이에 따라 해당 급수지역내에서 매월 7개소의 tap water 시료가 채취되었다. 수영장수에 대한 시료채취는 현재 군산시내에서 운영되고 있는 3개의 실내수영장을 대상으로 수행하였다. 한편 폐수중에 함유되어 배출되는 THMs수준을 파악하기 위해 규모와 업종특성등을 고려하여 군산국가공단내 10개소의 제조업체를 선정하고 각각의 처리배출수를 2000년 2월중에 채취하였다. THMs분석을 위한 시료채취는 200ml glass bottle에 만수가 되도록 채수한 후 10% H3PO4를 넣어 pH 2로 보정하고 ascorbic acid를 적당량 넣은후 빙냉보존하여 분석에 사용하였다.

### 2. THMs분석<sup>10,11)</sup>

THMs의 분석은 Headspace법에 의해 수행하였으며 이를 요약하면 다음과 같다. 용량 20ml의 Head-space vial에 시료 10ml를 정확히 취하여 Teflon-lined silicone septum으로 막고 그 위를 Aluminium cap으로 고정시킨다. Vial을 격렬히 흔들어 혼합한 후 40℃조건으로 오븐내에서 1시간동안 방치하여 시험용액으로 하고 Gas tight syringe를 사용하여 기상 1ml를 취해 즉시 G.C.(Hewlett Packard 5890 Series Plus II)에 주입하였다. 표준용액으로는 Supelco사의 THMs mixture용액을 사용하였으며 G.C.의 분석조건은 Table 1과 같다.

Table 1. Gas chromatographic conditions for THMs analysis

Injection port temperature	200℃
Detector temperature	250℃
Column	HP-1 capillary column, 30m×0.53mm I.D., 2.65μm film
Oven temperature	40℃ for 4min., then to 100℃ at 10℃/min
Detector	ECD
Linear velocity	25cm/sec., N <sub>2</sub>
Split/splitless	Splitless

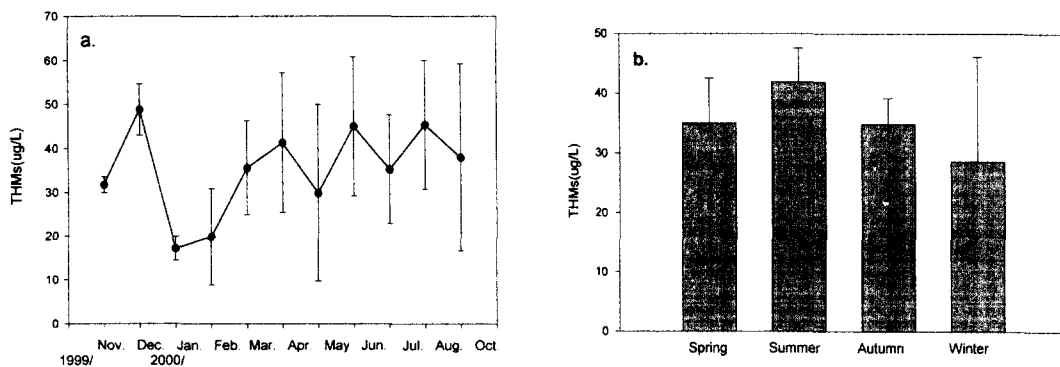
### III. 결과 및 고찰

실험기간인 1999년 11월에서 2000년 10월사이의 군산시 금강광역상수도 급수지역내 tap water중의 THMs생성현황은 Fig. 1과 같다. 월별 THMs생성현황에 있어 2000년 1월과 2월의 상대적으로 낮은 평균생성수준(15~20 $\mu\text{g}/\ell$ )을 제외하고는 그 외의 모든 달들에 있어 30~50 $\mu\text{g}/\ell$  범위수준의 평균 생성치를 나타내었다. 또한 1999년 11월과 2000년 1월의 경우를 제외한 모든 월들의 THMs생성수준에 있어 전반적으로 시료채취 지점들간의 상당히 큰 편차를 나타내었는데 이는 배수지역에 따라 군산시 수도물의 배수시스템에 있어 또 다른 정수장(군산시 제 2 정수장)에서 처리공급하는 수도물과의 혼합에 따른 영향에 기인되는 것으로 판단된다. 계절별로는 수온이 높은 하절기에 가장 높은 평균 생성수준을 나타내었고 봄과 여름에 비슷한 생성수준을 보였으며 겨울에 가장 낮은 생성수준을 나타내었다. 그러나 겨울기간 중에서 1999년 12월의 측정시기에 있어서는 50  $\mu\text{g}/\ell$ 에 이르는 높은 평균생성수준을 나타내었는데 이는 갈수기 상수원의 수질악화 및 이에 따른 염소과다처리등에 기인하는 결과로 생각되며 이와 관련하여 갈수기 정수대책에 대한 세심한 검토가 필요할 것으로 판단된다. 금강광역상수도 배수지역내 가정수돗물의 THMs생성수준은 모든 경우들에 있어 수질기준치인 100 $\mu\text{g}/\ell$ 를 만족하는 수준으로 나타났으나 월별, 지역별에 따라 60 $\mu\text{g}/\ell$ 를 초과하는 경우가 적지 않아 이에 대한 지속적인 감시노력이 필요할 것으로 사료된다.

공공수영장수에는 시간의 경과와 함께 각종 세균

의 번식으로 인해 이용객들이 병원성 세균에 감염될 가능성이 높기 때문에 염소, 오존등을 사용한 주기적인 소독을 수행하게 된다. 그러나 이러한 소독제를 과다하게 투여할 경우 소독제의 강한 산화력과 특유의 냄새에 기인하여 이용객들에 불쾌감과 자극을 주게 되며 나아가 이들 소독제와 인체등에서 분비된 수중 유기화합물의 화학적반응에 의해 THMs, glyoxal과 같은 유해물질들이 다량 생성될 우려가 상존하기 때문에 소독제의 투여량과 투여주기, 유해물질 생성에 영향을 주는 수질인자등에 대한 적정관리가 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히 THMs 문제는 음용수의 경우 그간의 많은 사회적 관심을 반영하여 수질규제 항목으로서 관리되기에 이르렀으나 수영장수등에는 과다한 염소처리에 의해 다량의 THMs생성과 체내 유입의 가능성이 상존함에도 불구하고 보건위생적 측면에서 거의 도외시 되어왔다. 따라서 근래 현대인의 건강증진과 여가선용을 위한 실내스포츠에 대한 높은 관심속에서 실내 수영장의 이용이 꾸준히 증가하고 있는바 본 연구에서는 군산시 실내 수영장에서 염소소독등에 의한 THMs생성수준 및 특성을 파악, 검토하고 향후 적정 수질관리를 통한 지역사회 보건증진에 기여하고자 하였다. 이를 위해 본 연구의 수행은 군산 시내에서 운영되고 있는 3개 실내수영장을 대상으로 하였는데 이들 수영장에서의 THMs생성변화(Fig. 2, Fig. 3)를 보면 S수영장에서의 연중 생성수준이 월평균 25.3 $\mu\text{g}/\ell$ 로 가장 높게 나타났고 다음으로 C수영장에서 월평균 14.4 $\mu\text{g}/\ell$ 로 높은 수준이었으며 O수영장에서 월평균 8.0 $\mu\text{g}/\ell$ 로 가장 낮은 생성수준을 나타내었다. THMs생성의 월별변화를 보면 공영수영장인 O수영장에 있어서는 월별생성

Fig. 1. Monthly(a) and seasonal(b) variation of THMs levels in drinking tap water from Keumkang wide-area supply at Kunsan



수준이  $5.5\mu\text{g}/\ell \sim 11.0\mu\text{g}/\ell$ 의 범위로 월별에 따른 큰 차이가 없는 반면 사설수영장인 S수영장과 C수영장의 경우는 월별에 따른 큰 차이를 나타내고 있어 공영수영장의 경우가 사설수영장에 비해 수질관리가 보다 안정적으로 이루어지고 있는 것으로 평가되었다. 이러한 실내수영장에서의 THMs생성수준은 상기 금강광역상수도 공급수에 있어서의 생성수준과 비교할 때 상당히 낮은 수준이나 기존의 다른 정수장 처리수의 생성수준과 비교시 특히 S수영장, C수영장에서의 생성수준이 낮지 않은 수준임을 고려할 때 앞으로 이들 수영장들을 중심으로 THMs생성을 경감하기 위한 수질관리 노력이 필요할 것으로 사료된다. 이러한 노력은 수영장 이용객들의 보건증진 차원은 물론 Chambon등<sup>9)</sup>이 지적하였듯이 THMs로 오염된 많은 양의 수영장수를 방류시 지표수 및 음용수의 오염문제가 야기될 수 있음을 감안할 때 지역환경보전에 큰 의미가 부여될 수 있을 것으로 생각된다.

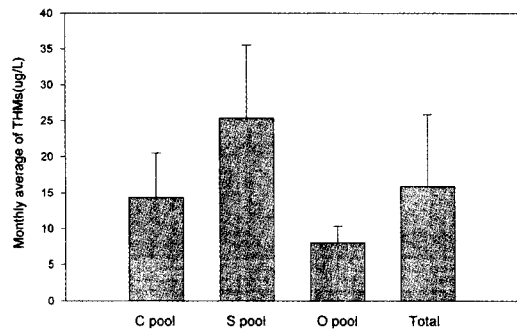


Fig. 2. Monthly average THMs levels in 3 indoor-pool waters at Kunsan.

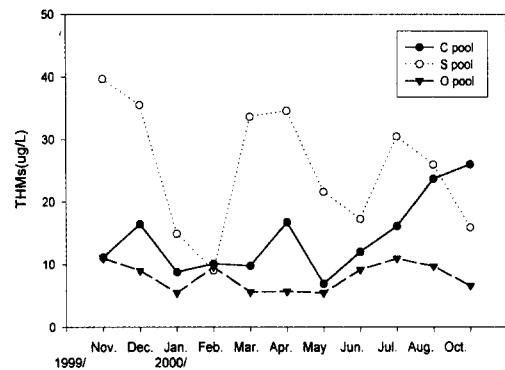


Fig. 3. Monthly variation of THMs levels in 3 indoor pool waters at Kunsan.

염소처리는 그 적용에 대한 용이성과 경제성을 잇점으로 하여 표백, 살균, 정화의 목적으로 각종 산업 공정에 폭넓게 적용되어 왔다. 그러나 적용과정에서의 화학적 부산물로서 전반적으로 축적성과 독성이 강한 유기염소계 화합물들의 생성에 대한 우려가 필연적으로 수반되며 이와 관련하여 본 연구에서도 근래 서해안 시대의 거점지역으로서 산업단지 조성 및 공장유치가 활발히 진행되어 오고 있는 군산지역에서 공단 배출폐수중의 THMs배출수준 및 관련특성을 파악하고 이를 통해 주변 수계생태계등에 미칠 수 있는 영향등을 가늠도록 하여 향후 지역환경보전에 기여하고자 하였다. 업종특성과 생산규모를 고려하여 선정된 군산국가공단내 10개 입주업체들의 배출폐수들에 대한 THMs배출수준을 보면 Fig. 4에서와 같이 B화학공장 시료에서  $95\mu\text{g}/\ell$ 의 가장 높은 THMs 농도가 검출되었고 다음으로 주류제조업체인 D공장에서  $46\mu\text{g}/\ell$ 의 농도가 검출되었으며 제지업체인 I공장과 유리섬유제조업체인 J공장의 시료에서  $2\sim 4\mu\text{g}/\ell$  수준의 농도가 검출되었다. 나머지 6개 업체들의 시료들에서는 THMs가 검출되지 않았거나  $1\mu\text{g}/\ell$  미만의 극미량이 검출되었다. B화학공장의 경우 유기화합물들을 주로 생산하는 A화학공장과는 달리 무기응집제, HCl, Cl<sub>2</sub>, NaOCl등의 무기화합물을 주 생산품목으로 하고 있는 점을 고려할 때 회수공정을 비롯한 생산공정중에서 관련화합물들이 부분적으로 용출되어 THMs가 높은 수준으로 생성, 배출되는 것으로 판단된다. D주류제조공장의 시료에서는 비교적 높은 수준의 THMs가 검출되었으나 E주정공장에서는 검출되지 않은바 이는 THMs 생성이 주정제조 이후의 주류제품을 제조하는 과정이나 폐수처리과정과 관련이 깊은 것으로 판단될 수 있다. 본 연구에서 제지공장의 경우 생산과정중 탈색등의 공정에서 다량의 THMs가 발생될 것으로 예상되었으나 예상과는 달리 H공장시료에서는 THMs가 검출되지 않았고 I제지공장 시료에서만 미량이 검출된 바 현재 이들 공장들에서 거의 염소처리가 적용되지 않고 있는 것으로 판단되었다. 또한 THMs생성의 전구물질이 될 수 있는 유기물의 오염도가 클 것으로 예상된 식품 밀사료공장들 배출수 시료들에서는 THMs가 거의 검출되지 않았다. 이와 같은 군산지역 공장폐수시료들에 대한 THMs배출수준으로부터 군산지역에서 공장폐수를 통한 THMs배출은 전체적으로 크지 않은 것으로 판단되나 본 연구에서 제외된 업종분야 및 많은 중소업체들에 대한 보다 폭넓은 관심과 함께 B화학공장과 같은 높은 배출수준업체들에 대한 감시노력

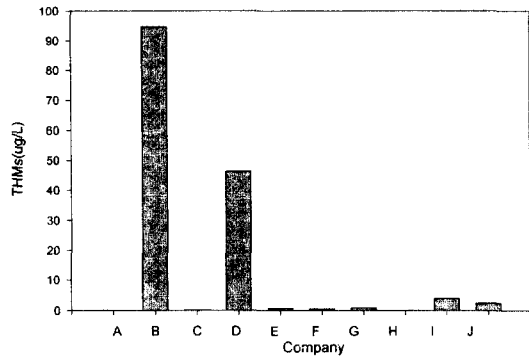


Fig. 4. THMs levels in the industrial effluents from manufacturing factories at Kunsan(A,B: chemical Co., C: food Co., D: liquor Co., E: raw alcohol manufacturing Co., F: lysine manufacturing Co., G: feed manufacturing Co., H,I: paper manufacturing Co., J: glass fiber manufacturing Co.).

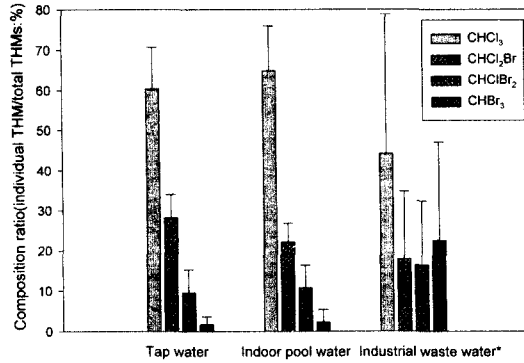


Fig. 5. Comparison of the distributions of individual THMs. \* obtained from the result for the effluents from B, D, I and J company(refer to Fig. 4).

이 지역환경보전차원에서 필요할 것으로 사료된다. 군산지역내 금강광역상수도 공급수, 실내 수영장수, 산업 배출폐수중의 THMs 성분별 생성비중을 비교하여 보면 Fig. 5에서와 같이 금강광역상수도 공급수와 실내 수영장수에서는 성분별 평균생성비중이 유사한 pattern을 나타내었고 산업 배출폐수에 있어서는 이들과는 달리 대상 업체별에 따른 성분별 생성비중의 큰 편차와 함께 특히 CHBr<sub>3</sub>를 비롯한 브롬치환 화합물들의 평균생성비중이 큼을 알 수 있었다. 상수도 공급수의 경우 윤 등<sup>12)</sup>은 S시 정수장에서 생성된 총 THMs 중 CHCl<sub>3</sub>의 생성비중이 76% 이상이며 이는 국내 THMs 관련 연구결과들과 일치한다고 보고한 바 금번 연구결과는 이와는 상이하며 성분별 생성비중은 원수의 수질 및 계절적 요인들에 따라 변화할 수 있다는 황등<sup>13)</sup>의 보고를 뒷받침하는 것으로 볼 수 있다. 실내 수영장수에 대한 결과는 3개 수영장들에서 CHCl<sub>3</sub>의 생성비중이 64.8%인 것으로 나타났으나 세부적으로는 각 실내수영장에서 상이한 평균생성비중을 나타낸 바(Fig. 6) 이러한 차이의 주요인 들로는 원수의 수질, 수질관리 방식 및 이용객의 현황에 따른 유기대사물의 분비양상등이 고려될 수 있을 것으로 생각된다.

산업 배출폐수에 있어서는 THMs 성분별 생성비중이 업종 및 업체에 따라 큰 차이를 보였는데 이는 역시 생산 및 폐수처리공정상에서의 다양한 물리화

학적 조건의 차이가 반영된 것으로 볼 수 있으며 아울러 특히 CHBr<sub>3</sub> 등을 비롯한 브롬치환화합물들의 평균생성비중이 생활용수들의 경우에 비해 큰 점등은 THMs의 개별 화합물들에 대한 독성학적 검토와 함께 향후 생태학적 및 보건학적 측면에서의 연구검토가 뒤따라야 할 것으로 사료된다.

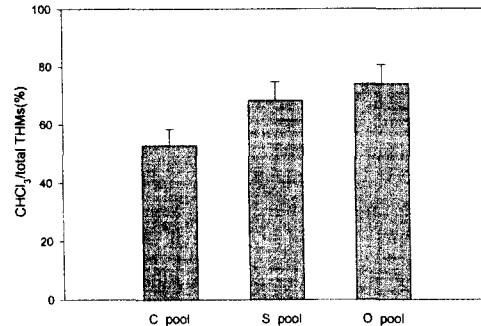


Fig. 6. Comparison of the distribution of CHCl<sub>3</sub> in 3 indoor pool waters

#### IV. 결론

THMs의 위해성과 수계생태계에 미칠 수 있는 영향에 대한 우려를 인식하고 군산지역 생활용수와 산업배출폐수 중의 THMs 생성/배출수준과 그 특성을 파악하고자 수행한 본 연구의 결과는 다음과 같다.

실험기간중 금강광역상수도 급수지역내 tap water 중의 THMs생성수준은 전반적으로 배수지역에 따른 큰 편차와 함께 월별에 따라 15~50 $\mu\text{g}/\ell$ 의 평균 생성치를 나타내었으며 계절별로는 하절기에 가장 높은 평균생성수준을 보였다.

군산시내 3개 실내수영장에서의 THMs생성수준은 월평균 8 $\mu\text{g}/\ell$  ~ 26 $\mu\text{g}/\ell$ 의 농도범위로 나타났으며 공영수영장의 경우가 사설수영장에 비해 수질관리가 보다 안정적으로 이루어지고 있는 것으로 평가되었다.

군산국가공단내 10개 입주업체들의 배출폐수들에 대한 THMs배출수준은 업체에 따라 N.D.~95 $\mu\text{g}/\ell$ 의 농도범위였으며 전체적으로는 배출수준이 높지 않은 것으로 평가되었다.

THMs성분별 생성비중에 있어서는 금강광역상수도 공급수와 실내 수영장에서 성분별 평균생성비중이 유사한 pattern을 나타내었으나 산업 배출폐수에 있어서는 대상 업체별에 따른 성분별 생성비중의 큰 편차와 함께 특히  $\text{CHBr}_3$ 를 비롯한 브롬치환 화합물들의 평균생성비중이 큼을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- 1) Sontheimer, H., 1980, Drinking water and its treatment, Environ. Sci. Tech., 14(1): 510-514.
- 2) Jorgenson, T.A., Meierhenry, E.F. and Robinson, M., 1985, Carcinogenicity of chloroform in drinking water to male Osborne Mendel rats and female B6C3F1 mice, Fundam. Appl. Toxicol., 5: 760-769.
- 3) Kanarek, M.S. and Young, T.B., 1982, Drinking water treatment and risk of cancer death in Wisconsin, Health Perspective, 46: 179-186.
- 4) 정·용·외 4인, 1991, 음용수중 유독성 미량 유기오염물질의 오염도와 위해성, 환경과 공해, 1: 377-388.
- 5) Hileman, B., 1982, The chlorination question, Environ. Sci. Tech., 16(1): 15A-18A.
- 6) Page, T., Harris, R.H. and Epstein, S.S., 1976, Drinking water and cancer mortality in Louisiana, Science, 193: 55-57.
- 7) 박영규, 1994, 상수고도처리에 있어서 오존산화와 생물학적 활성탄 여과, 대한환경공학회지, 16(6): 701-710.
- 8) 유명진, 조용모 공역, 1997, 상수처리-정수의 기술-동화기술, 114-127.
- 9) Chambon, P., Taveau, M., Morin, M. Chambon, R. and Vial, J., 1983, Survey of trihalomethane in Rh ne-Alps water supply, Water Res., 17: 65-69.
- 10) Adachi, A., Ueda, J., Funakura, Y. and Kobayashi, T., 1994, Trihalomethane levels in tap water samples obtained from Kinki area in Japan, Jpn. J. Toxicol. Environ. Health, 40(4): 388-392.
- 11) 김남천, 이진하 공역, 1998, 상수시험법, 동화기술.
- 12) 윤제용, 송명석, 1996, 기존 정수처리 공정에서 트리할로메탄 생성 및 제거 특성에 관한연구, 한국수질보전학회지, 12(2): 159-166.
- 13) 황갑수, 이장훈, 1999, J정수장의 하절기 THMs생성 현황 및 분말활성탄 처리에 의한 저감효과, 한국환경위생학회지, 25(3), 1-6.