수돗물에서 무기 오염물질 최소 반응 농도 결정의 실험적 고찰

An Experimental Study on the Determination of Minimum Response Concentration of Inorganic Pollutants in Tap Water

윤석민 · 김성수* · 채선하* · 박노석†

Sukmin Yoon · Seong-Su Kim* · Seon-Ha Chea* · No-Suk Park†

경상대학교 토목공학과 및 공학연구원 · *한국수자원공사 K-water 연구원

Department of Civil Engineering and Engineering Research Institute, Gyeongsang National University

*K-water Institute

(Received March 7, 2017; Revised March 24, 2017; Accepted March 31, 2017)

Abstract : In this study, four inorganic pollutants (cadmium, chromium, manganese, lead), that could cause contamination events in drinking water distribution system, were selected and batch tests were carried out to determine the “minimum response concentration (MRC)”, a part of Korean Contamination Warning system establishment. As the results, the minimum response concentration of cadmium was found to be 0.05 to 0.08 mg/L (0.005 mg/L : water quality standard) and that of chrome was 0.03 mg/L (0.05 mg/L). And the minimum reaction concentration was 0.005 mg/L for manganese (0.05 mg / L for water quality) and 0.02~0.08 mg/L for lead (0.01 mg/L).

Key Words : Inorganic Pollutants, Minimum Response Concentration, Contamination Warning System, Cadmium, Chrome, Manganese, Lead

요약 : 본 연구에서는 국내 실정에 맞는 한국형 CWS 구축의 일환으로 국내 배·급수 시스템에서 오염 사고 발생가능성이 있는 무기 오염물질 네 종류(카드뮴, 크롬, 망간, 납)를 선정하고 batch 실험을 통해 각 오염물질의 수돗물에 주입 시 감지 가능한 “최소 반응 농도(minimum response concentration)”를 결정하고자 하였다. 무기 오염물질 네 종류에 대해 수질 인자들의 최소 반응 농도를 추적한 결과 카드뮴(수질기준 0.005 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.05~0.08 mg/L, 크롬(수질기준 0.05 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.03 mg/L, 망간(수질기준 0.05 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.005 mg/L, 그리고 납(수질기준 0.01 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.02~0.08 mg/L인 것으로 분석되었다.

주제어 : 무기 오염물질, 최소 반응 농도, CWS, 카드뮴, 크롬, 망간, 납

1. 서론

미국의 환경청(Environmental Protection Agency, EPA)에서는 2005년부터 2017년 현재까지 10년 넘게 3단계로 구성된 “Water Security Initiative(물안보 확립 계획)”을 추진하고 있다.¹⁾ 이 프로그램의 궁극적인 목적은 수돗물을 생산하여 공급하는 전 과정에 대해 발생할 수 있는 의도적인(테러 등) 또는 자연적인(자연 재해 등) 수질 사고를 조기에 감시하고 혹시 발생하는 경우 가장 빠른 대응을 할 수 있는 총체적인 시스템(contamination warning system, CWS)을 구축하고 성공적으로 운영하는 것이다.

다음 Table 1은 신시내티(Cincinnati)의 CWS 파일럿 플랜트에서 도출된 기초적인 수질항목들의 민감도 결과를 나타낸 것으로서 적용한 수질계측장비의 변화량을 기반으로 유해물질 분석 및 감시시스템인 CANARY에 적용한 값이다.^{2~4)}

예를 들면 정수장에서 생산되어서 공급되는 수돗물의 잔류염소의 민감도 값은 0.01~0.1 mg/L으로 그 최대값인 0.1을 민감도 값으로 Setting하였다. 또한 잔류염소의 경우 모든 수질계측장비들이 0.01 mg/L 정도의 차이를 잘 분별하

Table 1. Sensitivity values of Water qualities in CANARY system

Water qualities	Sensitivity values
Chlorine	0.1
Conductivity	5
pH	0.1
ORP	10
TOC	0.1

는 것으로 나타났다. 그리고 해당 평가에 사용된 11가지 오염물질을 대상으로 수질 항목 민감도 값을 표준정규화 하여 1 또는 1 이상의 값을 가지도록 계산하였으며, 정규화된 민감도 값이 크면 검출될 가능성이 큰 것을 의미한다. Table 1과 같은 민감도 값을 도출해내기 위해서는 무수한 실험과 그 결과를 데이터베이스(Database, DB)로 저장, 분석하였다. 이에 오염물질에 대해 수돗물의 수질이 변화하는 양상을 실험실규모의 batch 및 모의 관로 실험으로 축적된 library를 ‘agent library’라 정의하고 시스템을 pilot 및 현장에 설치하여 실제 수질의 거동을 축적한 데이터의 집합을 ‘plant library’라 한다. 이에 McKenna 등⁵⁾은 관로 내 수

† Corresponding author E-mail: nspark@gnu.ac.kr Tel: 055-772-1798 Fax: 055-772-1799

질사고 발생을 감지할 수 있는 비교 데이터를 생산하기 위해 오염 가능 물질을 농도 기준으로 10단계로 구분하여 주입되는 경우를 모사할 수 있는 기법을 만들었으며, 각 경우마다 잔류염소, 온도, pH, 전기저도도(conductivity)의 변화양상을 정규화된 민감도로 분석하였다. Schal 등⁶⁾은 경제적인 이유로 충분한 수질 감시 센서(sensor)를 설치하지 못함을 지적하였고, 이에 복잡한 최적화 알고리즘 없이 관망의 형상학적 특성 및 정보를 이용하여 센서의 최적 위치를 선정하는 방안을 제시하기도 하였다. 또한 Byer와 Carlson은 실험실에서 모의 관로를 만들어 4가지 오염물질(aldicarb (농약일종), sodium arsenate, sodium cyanide, sodium fluoroacetate)을 인위적으로 주입 후 pH, 잔류염소, 탁도, 총유기탄소(total organic carbon, TOC) 등 4개의 수질 인자 변화와 상관성 분석을 통하여 감지 여부를 조사하였다.⁷⁾ Gullick 등⁸⁾은 오염 물질에 의한 수질 사고의 감지 시스템을 원수를 취수하는 강에 적용하는 타당성 조사를 수행하였으며, 하나의 강에 상류로부터 하류까지 적정 지점에 오염물 감지 시스템을 구축하는 경우 용수 공급에 있어서 완벽한 조기경보(early warning) 시스템을 구축할 수 있음을 역설하였다. Szabo 등⁹⁾은 미국에서 사용하는 대표적인 살충제 및 제초제를 대상으로 염소와 클로라민으로 잔류 염소를 유지하는 수돗물의 수질 인자(유리 잔류염소와 모노 클로라민)의 반응을 실험실 규모로 관측하기도 하였다. Hall 등¹⁰⁾은 상용 수질 인자 측정 장치를 이용하여 실험실 규모의 순환형 모의 관로를 대상으로 pH, 잔류염소, ORP (oxidation reduction potential), 용존산소(dissolved oxygen, DO), 전기 전도도, 탁도, 총유기탄소(total organic carbon, TOC), 암모니아, 질산염(nitrate) 등을 수질 인자 항목으로 관로 내 수질 오염(9가지 오염물질)의 감지 여부를 실험한 결과 각 오염 물질의 관로 내 유입에 반응하는 수질 인자를 조사하였다. 그러나 그들의 연구는 아주 이상적인 조건에서 실험하였으며, 오염 물질의 주입농도가 과다하였다. Spence 등¹¹⁾은 10명의 전문가로 구성된 워킹그룹(working group)의 네 차례 회의를 통해 범용적인 CWS 구축의 도입은 한계가 있으며, 각 지역별 특성을 고려하여야 함을 강조하였다. 이는 미국 EPA에서 추진하고 있는 CWS의 구성요소를 국내 도입하는 경우 많은 시행착오가 있을 것임을 의미하는 것이다.

한편 국내에서는 선진 CWS 구축을 위한 기초적인 데이터 베이스 및 라이브러리가 부재하며, 오염물질에 대한 국내 수돗물 수질의 대응 감도에 대한 조사도 미흡한 실정이다. 이에 본 연구에서는 국내 실정에 맞는 한국형 CWS 구축의 일환으로 국내 배·급수 시스템에서 오염 사고 발생가능성이 있는 무기 오염물질 네 종류(카드뮴, 크롬, 망간, 납)를 선정하고 batch 실험을 통해 각 오염물질의 수돗물에 주입 시 감지 가능한 “최소 반응 농도(minimum response concentration)”를 고찰하고자 하였다. 우선적으로 무기 오염물을 먼저 실험 대상으로 선정한 이유는 상대적으로 화학 조성 및 반응양론이 유기물에 비해 단순함에 본 실험의 타당성을 미리 평가하고자 한 것이다.

2. 연구 방법

2.1 수질 측정 장치

본 연구 실험에 사용한 자동 수질 측정 장치의 모델명 및 제조사는 다음 Table 2와 같이 나타내었다.

Table 2. Automatic water quality measuring analyzers used in this research

Analyzer	Model	Manufacturer
TOC Analyzer	TOC-4110	Dong-il Shimadzu Corp.
Residual Chlorine Analyzer	QR 100	C-mac Corp.
UV ₂₅₄ Analyzer	Spectra Academy	K-MAC Corp.
Multi sensor meter (pH, temperature, turbidity, EC, ORP)	MC-P1	M-Cubic Corp.

본 연구실험에 사용된 TOC 측정 장치는 저온연소산화방식으로 0~20,000 mg/L의 수중 총유기탄소를 4분 간격으로 측정할 수 있다. 잔류염소 측정 장치는 최소 농도 0.05 mg/L 까지 3분마다 측정이 가능하다. UV₂₅₄ 측정 장치는 200~900 nm의 파장을 1분마다 측정할 수 있다. 다항목 수질 측정 장치는 pH, 전기전도도, 용존산소, 온도, 산화환원전위 및 탁도를 실시간으로 1분마다 측정이 가능하다(Fig. 1).

Fig. 1. Automatic water quality measuring analyzers used in this research.

Fig. 2. Batch test.

2.2. 실험 방법

위의 Fig. 2는 국내 대전 유성구의 연구실로 공급되는 수도물(Tap water)을 대상으로 선정된 무기 오염물질 농도별로 수도물의 수질 인자 변화를 감시하고 최소 반응 농도를 결정하기 위한 batch 실험 장치이다. 5 L 크기의 비커 (beaker)에 수도전에서 공급되는 수도물을 채우고 천천히 교반하며, 2분 간격으로 오염 물질에 따라 7~11 단계에 걸친 주입 농도를 주입 전 30분 그리고 주입 후 30분 총 60분간 수질 인자의 변화를 관측하였다.

다음 Table 3은 batch 실험 시 선정된 무기 오염물질과 주입 농도를 정리한 것이다. 무기 오염물질로는 카드뮴, 크롬, 망간 및 납을 선정하였으며, 주입농도는 ‘먹는 물 수질기준’을 참고하여 허용기준 농도의 약 10~100배로 증가시켰다.

3. 결과 및 토의

3.1. 카드뮴

카드뮴은 상기 Table 3에서 제시한 바와 같이 7단계의 오염차순으로 농도를 증가시켜 실험을 수행하였으며, 반응에 민감한 세 가지 수질 인자 항목(pH, ORP, EC(전기 전도도))이 측정 간격은 2분으로 주입 전 30분 그리고 주입 후 30분 총 60분간 수질변화를 관측하였다. Fig. 3은 수도물을 대상으로 카드뮴 주입농도별 수질 인자 변화 정도를 데이터 차분(무차원화)을 통해서 나타낸 것으로, 그래프 내에서 실 점선은 약품 투입 시간을 나타낸다.

Table 3. Pollutants and concentration

Pollutant group	Pollutant and concentration (mg/L)
Inorganic (heavy metal)	• cadmium : 0.05, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.20, 0.30 (7 steps)
	• chrome : 0.05, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80 (11 steps)
	• manganese : 0.0001, 0.0002, 0.0003, 0.0004, 0.0005, 0.0007, 0.001, 0.005, 0.01, 0.03 (10 steps)
	• lead : 0.02, 0.04, 0.045, 0.05, 0.07, 0.08, 0.09 (7 steps)

Fig. 3. Batch test results for determining MRC (minimum response concentration) (cadmium).

수도물을 대상으로 카드뮴을 주입한 결과 주입 농도 0.08 mg/L부터 pH 및 ORP는 유의미한 반응을 나타내었으며, 주입 농도 0.20 mg/L에서부터는 상대적으로 반응 강도가 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 그리고 전기 전도도의 경우 모든 주입 조건에 대한 유의미한 반응은 나타나지 않았다. 카드뮴의 주입 농도에 따른 각 수질 인자별 반응 강도는 다음 Table 4에 정리하였다. pH 및 ORP의 반응강도를 고려할 때 카드뮴에 대한 수질 인자의 최소 반응 농도는 0.08 mg/L로 결정할 수 있다.

Table 4. Response concentration and intensity (cadmium)

Concentration (mg/L)	Response intensity		
	pH	ORP (mV)	EC (mS/cm)
0.05	0.01	1.0	0
0.07	0.01	1.0	1.0
0.08	0.04	2.0	0
0.09	0.05	3.0	3.0
0.10	0.06	4.0	0
0.20	0.10	8.0	1.0
0.30	0.15	8.0	3.0

3.2. 크롬

크롬은 상기 Table 3에서 제시한 바와 같이 총 11단계의 오염차순으로 농도를 증가시켜 실험을 수행하였으며, 반응에 민감한 세 가지 수질 인자 항목(pH, ORP, EC)이 측정 간격은 카드뮴 대상 실험과 마찬가지로 2분으로 주입 전 30분 그리고 주입 후 30분 총 60분간 수질변화를 관측하였다. Fig. 4는 수돗물을 대상으로 크롬 주입농도별 수질 인자 변화 정도를 데이터 차분(무차원화)을 통해서 나타낸 것이다.

수돗물을 대상으로 크롬을 주입한 결과 pH는 0.30 mg/L에서부터 유의미한 반응을 나타내었으며, 주입 농도 0.50 mg/L에서 부터는 현저한 반응을 보였다. 그리고 ORP의 경우 주입 농도는 0.10 mg/L에서부터는 유의미한 반응을 나타내었으며 주입 농도가 증가할수록 반응강도 또한 증가하였다. 그리고 전기전도도의 경우 모든 주입 조건에서 유의미한 반응을 나타내지 않았다. 크롬 주입 농도에 따른 각 수질인자의 반응강도는 다음 Table 5에 정리하였다. pH 및 ORP의 반응강도를 고려할 때 크롬에 대한 수질 인자들의 최소 반응 농도는 0.03 mg/L로 사료된다.

Fig. 4. Batch test results for determining MRC (minimum response concentration) (chrome).

Table 5. Response concentration and intensity (chrome)

Concentration (mg/L)	Response intensity		
	pH	ORP (mV)	EC (mS/cm)
0.05	0.01	1.0	1.0
0.07	0	0	0
0.08	0.01	0	0
0.09	0.01	0	1.0
0.10	0	2.0	1.0
0.30	0.05	4.0	3.0
0.40	0.04	3.0	2.0
0.50	0.07	4.0	2.0
0.60	0.09	5.0	2.0
0.70	0.11	7.0	4.0
0.80	0.12	7.0	1.0

3.3. 망간

망간 주입농도는 방법론에서 제시하였다시피 총 10 단계의 오염차순으로 농도를 증가시켜 실험을 수행하였으며, 반응에 민감한 세 가지 수질 인자 항목(pH, ORP, EC)의 측정 간격은 선행 실험과 마찬가지로 대상 실험과 마찬가지로 2분으로 주입 전 30분 그리고 주입 후 30분 총 60분간

Fig. 5. Batch test results for determining MRC (minimum response concentration) (manganese).

Table 6. Response concentration and intensity (manganese)

Concentration (mg/L)	Response intensity		
	pH	ORP (mV)	EC (mS/cm)
0.0001	0.01	1.0	0
0.0002	0.01	2.0	0
0.0003	0.01	2.0	2.0
0.0004	0	1.0	3.0
0.0005	0.01	3.0	0
0.0007	0.01	1.0	2.0
0.001	0	4.0	4.0
0.005	0.01	19.0	1.0
0.01	0.01	45.0	1.0
0.03	0.01	137.0	1.0

수질변화를 관측하였다. Fig. 5는 수돗물을 대상으로 망간 주입농도별 수질 인자 변화 정도를 데이터 차분(무차원화)을 통해서 나타낸 것이다.

수돗물 대상의 망간 주입 실험 결과, pH 및 전기전도도의 경우 모든 주입조건에서 유의미한 반응을 나타내지 않았으며, ORP의 경우 주입 농도 0.005 mg/L에서부터 뚜렷한 반응을 나타내었다. 망간 주입 농도에 따른 각 수질 인자별 반응강도를 Table 6에 정리하였으며, ORP의 반응강도

Fig. 6. Batch test results for determining MRC (minimum response concentration) (lead).

Table 7. Response concentration and intensity (lead)

Concentration (mg/L)	Response intensity		
	pH	ORP (mV)	EC (mS/cm)
0.02	0.02	0	1.0
0.04	0.04	1.0	1.0
0.045	0.03	2.0	0
0.05	0.05	2.0	0
0.07	0.01	1.0	1.0
0.08	0.08	5.0	1.0
0.09	0.10	6.0	0

로 판단하건데 망간에 대한 수질 인자들의 최소 반응 농도는 0.005 mg/L로 판단된다.

3.4. 납

납의 주입 농도는 방법론에서 제시하였다시피 총 7 단계의 오염차순으로 농도를 증가시켜 실험을 수행하였으며, 수질 인자 항목(pH, ORP, EC)이 측정 간격은 선행 실험과 마찬가지로 대상 실험과 마찬가지로 2분으로 주입 전 30분 그리고 주입 후 30분 총 60분간 수질변화를 관측하였다. Fig. 6은 수돗물을 대상으로 납 주입 농도별 수질 인자 변화 정도를 데이터 차분(무차원화)을 통해서 나타낸 것이다.

수돗물 대상으로 납 주입 실험결과 pH 및 ORP는 주입 농도 0.80 mg/L에서부터 유의미한 반응이 나타났으며, 전기 전도도의 경우 모든 주입 조건에서 유의미한 반응은 나타나지 않았다. 납의 주입 농도에 따른 각 수질 인자별 반응 강도를 계산하여 Table 7에 정리하였고, pH 및 ORP의 반응강도를 고려할 때 납의 최소 반응 농도는 0.08 mg/L로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 국내 실정에 맞는 한국형 CWS 구축의 일환으로 국내 배·급수 시스템에서 오염 사고 발생가능성이 있는 무기 오염물질 네 종류(카드뮴, 크롬, 망간, 납)를 선정하고 batch 실험을 통해 각 오염물질의 수돗물에 주입 시 감지 가능한 “최소 반응 농도(minimum response concentration)”를 결정하고자 하였다.

Table 8. Summary of response concentration and intensity

Pollutants (Heavy metal)	Water Qualities					
	pH	ORP (mV)	EC (mS/cm)	Turbidity (NTU)	TOC (mg/L)	UV ₂₅₄
Cd	0.05 mg/L	0.08 mg/L	-	-	-	-
Cr	0.03 mg/L	0.03 mg/L	-	-	-	-
Mn	-	0.005 mg/L	-	-	-	-
Pb	0.02 mg/L	0.08 mg/L	-	-	-	-

무기 오염물질 네 종류에 대해 수질 인자들의 최소 반응 농도를 추적한 결과 카드뮴(수질기준 0.005 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.05~0.08 mg/L, 크롬(수질기준 0.05 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.03 mg/L, 망간(수질기준 0.05 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.005 mg/L, 그리고 납(수질기준 0.01 mg/L)에 대한 최소 반응 농도는 0.02~0.08 mg/L 인 것으로 분석되었다.

Acknowledgement

본 연구는 국토교통부 물관리연구사업의 연구비 지원(과제번호: 16AWMP-B113766-01)에 의해 수행되었습니다.

KSEE

References

1. Yoon, S., Park, N. S., Ahn, J., Song, Y., Shin, C. and Kim, S., "Feasibility Study for the Introduction of Contamination Warning System for Establishing Smart Water Grid," *J. Korean Soc. Water and Wastewater*, **29**(2), 271~281(2015).
2. U.S. EPAa Water Security Initiative: System Evaluation of the Cincinnati Contamination Warning System Pilot, U.S EPA Water Security Division(2014).
3. U.S. EPAb Water Security Initiative: Evaluation of the Water Quality Monitoring Component of the Cincinnati Contamination Warning System Pilot U.S EPA Water Security Division(2014).
4. U.S. EPAc Water Security Initiative: Evaluation of the Enhanced Security Monitoring Component of the Cincinnati Contamination Warning System Pilot U.S EPA Water Security Division(2014).
5. McKenna, S. A., Willson, M. and Klise, K. A., "Detection Changes in Water Quality Data," *J. Am. Water Works Assoc.*, **100**(1), 74~85(2008).
6. Schal, S., Bryson, L. S. and Ormsbee, L., "A graphical procedure for sensor-placement guidance for small utilities," *J. Am. Water Works Assoc.*, **106**(10), 459~469(2014).
7. Byer, D. and Carlson, K. H., "Real-time detection of intentional chemical contamination in the distribution system," *J. Am. Water Works Assoc.*, **97**(7), (on-line) (2005).
8. Gullick, R. W., Gaffney, L. J., Crockett, C. S., Sculte, J. and Gavin, A. J., "Developing regional early warning system for US source waters," *J. Am. Water Works Assoc.*, **96**(6), 68~82(2004).
9. Szabo, J. S., Hall, J. and Meiners, G., "Sensor Response to Contamination in Chlorinated Drinking Water," *J. Am. Water Works Assoc.*, **100**(4) 33~40(2008).
10. Hall, J., Zaffiro, A. D., Marx, R. B., Kefauver, P. C., Krishnan, E. R., Haught, R. C. and Herrmann, J. G., "On-line Water Quality Parameters as Indicators of distribution system contamination" *J. Am. Water Works Assoc.*, **99**(1), 66~77 (2007).
11. Spence, S., Sullivan, J. P. and Schmelling, D., "Report from the Contamination Warning System CIPAC Workgroup" *J. Am. Water Works Assoc.*, **104**(10), 30~32(2012).