

먹는물 중 유기물질 분석법에 관한 연구 -KMnO₄ 소비량, TOC, UV₂₅₄ Absorbance-

전미희[†] · 구자근
경상남도보건환경연구원

A Study on Analysis Methods for Natural Organic Matter in Drinking Water -KMnO₄ Consumption, TOC and UV₂₅₄ Absorbance-

Mihee Jun[†] and Ja-geun Ku

Gyeongsangnam-do Institute of Health & Environment

Received August 12, 2015/Revised August 31, 2015/Accepted September 24, 2015

Correlations between test methods for the content of organic substances in drinking water were investigated using data of the consumption of potassium permanganate (KMnO₄ consumption), total organic carbon (TOC), and UV₂₅₄ absorbance in several types of drinking water. To determine the amount of organic matter, we took 350 samples of drinking water including 146 samples of groundwater, 102 samples of tap water, and 102 samples of spring water. The data of KMnO₄ consumption and UV₂₅₄ absorbance showed a strong positive linear correlation for all of the samples. The TOC concentration and UV₂₅₄ absorbance data had correlation coefficients of 0.443~0.490 for groundwater, tap water, and spring water. However, the correlation between TOC concentration and KMnO₄ consumption data for groundwater was not confirmed. Their correlation was very low for the data of tap water and spring water though they had statistically significant differences with less than 0.05 of *p* value. We suggest that the drinking water quality standards for UV₂₅₄ absorbance should be 0.0600 cm⁻¹, as a result of taking account of an allowance of 25% and other countries' drinking water quality standards. In addition, more studies are needed to set drinking water standards for TOC concentrations which did not show a good correlation with the data of KMnO₄ consumption.

Key words: Organic matter, Potassium permanganate (KMnO₄) consumption, UV₂₅₄ absorbance, Total organic carbon (TOC), Economic analysis

1. 서 론

먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙¹⁾과 먹는물 수질공정시험기준²⁾에는 유기물질 농도를 나타내는 지표로 과망간산칼륨소비량(KMnO₄ 소비량)을 설정하고 있다. KMnO₄ 소비량은 산성조건에서 유기물질뿐만 아니라 철(II)이온, 아질산이온, 황화수소 등 기타 환원성 물질이 과망간산칼륨에 의해 산화되는 총량을 측정하는 방법이다²⁾. KMnO₄ 소비량 측정법은 수질오염공정시험기

준의 화학적 산소요구량-산성 과망간산칼륨법(COD_{Mn})과 그 측정원리가 같은 방법으로 COD_{Mn}법에 비해 반응시간이 짧다. COD_{Mn}법은 가열시간과 온도 등에 의해 오차가 발생할 수 있으며, 아질산염, 제일철이온, 아황산염 등에 의해 방해를 받을 수 있고, 난분해성 물질의 산화에 한계가 있어 2006년 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 측정법이 도입되었다³⁾. 그리고 적정법은 산성폐수의 발생으로 부가적인 비용이 추가되는 반면, 폐수발생이 없는 자동화된 기기분석법은 환경 및 경제

[†]To whom correspondence should be addressed.

적 측면에서 유리한 위치를 차지한다. 이러한 정책적, 기술적 한계를 해결하고, 공공수역의 난분해성 유기물질을 정확하게 측정관리하기 위해 2012년 TOC를 생활환경기준에 추가 설정하였다⁴⁾.

미국의 경우 연방정부에서는 TOC를 먹는물 수질기준으로 설정하고 있지 않으나, 인디애나주의 경우 정수처리과정의 기술적 성능검토를 위해 원수 중 유기물질의 제거율 지표로 사용하고 있다⁵⁾. 캐나다 온타리오⁶⁾에서는 먹는물 수질기준 중 용존성 유기물질(DOC)를 5 mg/L 이하로 설정하였고, 노르웨이⁷⁾는 TOC를 5 mg/L 이하로 설정하였다. 북아일랜드⁸⁾에서는 TOC의 농도에 대해 급격한 이상변화가 없을 것을 먹는물 수질기준으로 요구하고 있다. 일본 후생노동성⁹⁾에서는 2009년 TOC 먹는물 기준을 3 mg/L로 강화하였다.

TOC는 자연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)을 나타내는 지표로 건강상 위해한 물질은 아니지만, 염소소독 시 총트리할로메탄 및 할로아세틱에시드 등의 소독부산물을 생성하는 전구물질이다⁵⁾. 소독부산물의 전구물질인 NOM의 양 즉 TOC를 감소시키기 위해 응집제의 양을 증가시키고, pH를 조정하는 등의 효율적인 정수처리를 위해 TOC 농도의 파악이 필요하다^{10,11)}. 미국은 EPA를 비롯하여 여러 주정부에서 정수처리 시 처리 기술 능력을 평가하기 위한 수단으로 TOC 제거율을 정수처리 기준으로 설정하고 있다^{5,12)}.

2000년 국립환경연구원의 보고서에 의하면¹³⁾ KMnO₄ 소비량을 먹는물 수질기준에 설정하고 있는 국가로는 한국, 일본, 영국, 독일, 프랑스였으나, 2012년 먹는물 수질기준 운영 및 관리체계 개선방안 연구 보고서에¹⁴⁾ 의하면 일본의 경우 먹는물 수질기준 보완 항목으로 KMnO₄ 소비량을 3 mg/L 이하로 설정하고 있다.

먹는물 수질기준을 설정함에 있어 국외의 관리 동향을 비롯하여 시험방법의 정확성, 경제성 및 환경 친화성을 평가하여 수질검사의 궁극적인 목표를 만족시킬 수 있고 업무 효율성을 향상시킬 수 있는 방법의 모색이 필요할 것이다. 본 연구에서는 먹는물 중 유기물질 함량을 측정하는 KMnO₄ 소비량을 대체할 수 있는 정확하고, 경제적이며, 친환경적인 측정방법을 제시하기 위하여 지하수, 수돗물, 먹는물공동시설의 약수터수를 대상으로 KMnO₄ 소비량, TOC, UV₂₅₄ 흡광도 등의 농도를 조사하였다. 그리고 그 측정결과를 바탕으로 시험방법들의 상관관계와 경제성을 평가하여 대체 시험방법의 적용 타당성과 기준치를 제안하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 조사대상

2.1.1. 표준물질

총 유기탄소(TOC)의 표준물질로 프탈산수소칼륨(Anhydrous Potassium Biphthalate, C₈H₅KO₄, KHP)을 이용하였고, 무기성 탄소 표준용액은 탄산나트륨(Sodium Carbonate, Na₂CO₃)과 탄산수소나트륨(Sodium Hydrogen Carbonate, NaHCO₃)을 사용하여 조제하였다. UV₂₅₄ 흡광도 측정을 위한 표준용액은 프탈산수소칼륨으로 제조하였다. 먹는물 중의 유기물질을 측정하는 시험법들 사이의 상관관계를 파악하기 위하여 KHP 및 글루코스(Glucose, C₆H₁₂O₆)를 표준물질로 선정하여 TOC, UV₂₅₄ 흡광도 및 과망간산칼륨(KMnO₄) 소비량을 측정하였다.

2.1.2. 대상시료

지하수, 먹는물공동시설의 약수터수, 정수장에서 생산된 수돗물을 대상으로 유기물질 분석방법들의 상관관계를 조사하였다. 지하수 146건, 약수터수와 수돗물은 각각 102건에 대해 TOC, UV₂₅₄ 흡광도, KMnO₄ 소비량을 측정하였고, 상관관계 파악을 위해 통계분석을 실시하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 분석항목 및 분석방법

TOC는 수질오염공정시험기준¹⁵⁾ “ES04311.1 총 유기탄소”의 시험법을 적용하였고, KMnO₄ 소비량 측정은 먹는물수질공정시험기준²⁾ “ES 05302.1b 과망간산칼륨 소비량-산성법”을 이용하였다. UV₂₅₄ 흡광도 측정은 US EPA Method 415.3¹⁶⁾을 적용하였다.

TOC는 고온연소산화법의 TOC Analyzer를 사용하였고, UV₂₅₄ 흡광도는 UV-Visible 분광광도계를 사용하여 254 nm 파장에서 시료의 흡광도를 측정하였다.

2.2.2. 통계분석

각 시험법들 사이의 상관관계를 파악하기 위해 측정결과를 Minitab 14 프로그램을 이용하여 회귀분석 및 상관분석을 실시하였고, 유의수준 p값은 0.05 이하로 하였다. TOC 분석결과는 정량한계 이상이었으나, KMnO₄ 소비량과 UV₂₅₄ 흡광도 시험결과가 정량한계 미만의 값을 가진 시료는 통계분석에서 제외하였다.

Table 1. Quality assurance/quality control(QA/QC) data for methods

	Consumption of KMnO_4 -Acid	TOC	UV_{254} absorbance
Concentration range (mg/L)	0.3~10	0.5~10	0.0045~1.0(cm^{-1})
Linearity (r^2)	-	0.999	0.997
Method detection limits (mg/L)	-	0.153	0.0005(cm^{-1})
Limit of quantitation (mg/L)	0.3	0.488	0.0017(cm^{-1})
Accuracy (%)	-	115	101
Precision (%)	-	0	1.7

3. 결과 및 고찰

3.1. 표준물질을 이용한 분석방법의 검증결과

수중 유기물질 농도 측정을 위한 각 분석방법들의 정량한계, 정확도 및 정밀도는 먹는물수질공정시험기준²⁾ 및 수질오염공정시험기준¹⁵⁾의 정도보증/정도관리(QA/QC)에 따라 실시한 결과는 Table 1과 같다. 수질오염공정시험기준¹⁵⁾의 TOC 측정방법은 고온연소 산화방법이며 지표수, 지하수, 폐수 등의 시료에 적용하는 것으로 규정하고 있다. 이 시험방법의 정량한계는 0.5mg/L 이하이고, 본 연구의 QA/QC 실시결과 만족한 결과를 얻었다. UV_{254} 흡광도의 QA/QC는 먹는물수질공정시험기준 ES 05001.a 정도보증/정도관리를 준용하여 실시한 결과 Table 1과 같이 US EPA Method 415.3¹⁶⁾에서 제시하는 정량한계 0.0045 cm^{-1} 를 만족하는 결과를 얻었다.

KHP 및 글루코스 표준용액을 이용하여 유기물질 분석법들의 상관관계는 Fig. 1과 같다. KHP 표준용액에 대한 TOC 농도와 KMnO_4 소비량의 피어슨 상관계수 r 은 0.853($p < 0.05$)였고, UV_{254} 흡광도와 KMnO_4 소비량은 0.910($p < 0.05$), TOC 농도와 UV_{254} 흡광도는 0.993($p < 0.05$)으로 높은 상관성을 보였다. 미국 EPA method 415.3 및 Standard method 5910¹⁷⁾에서는 UV_{254} 흡광도와 KHP의 상관식을 $\text{UV}_{254} = 0.0144\text{KHP} + 0.0018$ 로 제시하고 있으며, 본 연구에서는 $\text{UV}_{254} = 0.018\text{KHP} - 0.0020$ 상관식을 얻어 두 상관식사이의 결과값은 $\pm 20\%$ 이내의 오차율을 보였다.

글루코스 표준용액은 TOC 농도와 KMnO_4 소비량의 상관관계가 아주 높았고 상관계수는 0.970($p < 0.05$)이었다. UV_{254} 흡광도의 경우 글루코스 표준물질 5 mg/L에 대한 흡광치가 정량한계 미만으로 측정되어 글루코스 표

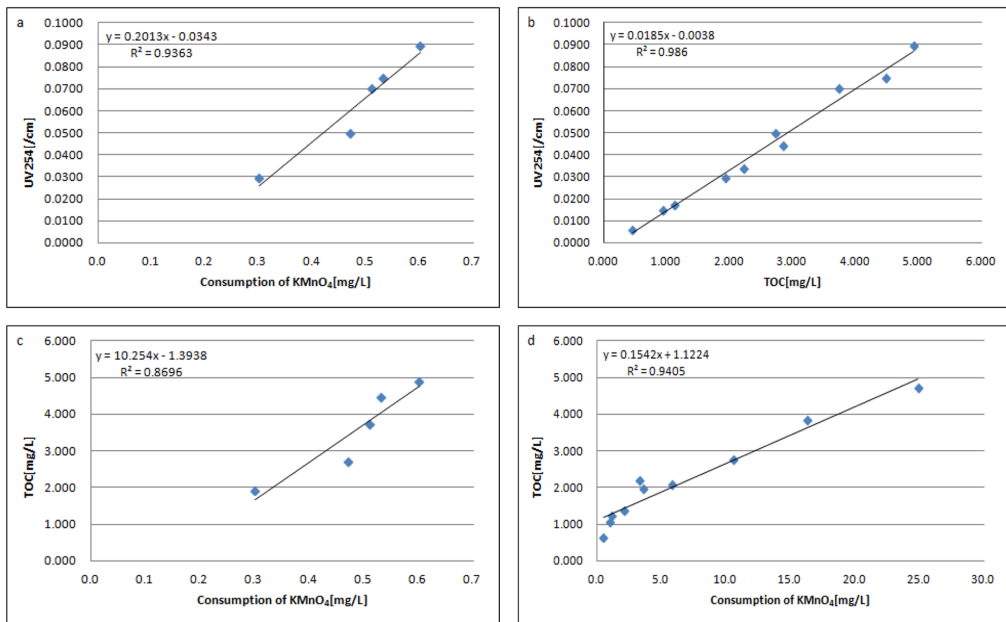


Fig. 1. Correlation between UV_{254} absorbance/ KMnO_4 consumption, TOC/ UV_{254} absorbance for KHP, and TOC/ KMnO_4 consumption for standard solution (a~c: KHP; d: Glucose).

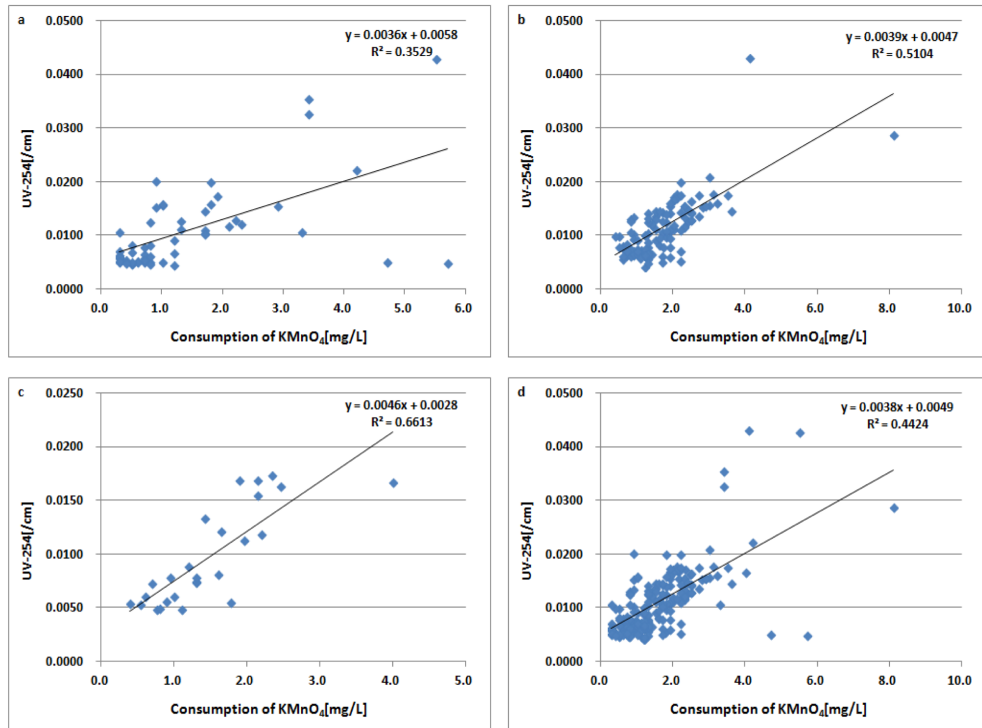


Fig. 2. Correlation between UV₂₅₄ absorbance and KMnO₄ consumption (a: groundwater, b: tap water, c: spring water, d: drinking water).

Table 2. Summary of correlation coefficients and regression equations

Variables		Groundwater	Tap water	Spring water	Drinking water*
UV ₂₅₄ (A)/ KMnO ₄ (B)	r**	0.594 ($p < 0.05$)	0.714 ($p < 0.05$)	0.811 ($p < 0.05$)	0.665 ($p < 0.05$)
	rho***	0.546 ($p < 0.05$)	0.677 ($p < 0.05$)	0.825 ($p < 0.05$)	0.672 ($p < 0.05$)
	Regression equation	A=0.0036B+0.0058 (n=56)	A=0.0039B+0.0047 (n=115)	A=0.0046B+0.0028 (n=26)	A=0.0038B+0.0049 (n=197)
TOC(C)/ KMnO ₄ (B)	r**	0.196 ($p > 0.05$)	0.237 ($p < 0.05$)	0.254 ($p > 0.05$)	0.265 ($p < 0.05$)
	rho***	0.323 ($p < 0.05$)	0.273 ($p < 0.05$)	-0.000 ($p > 0.05$)	0.305 ($p < 0.05$)
	Regression equation	C=0.217B+2.0632 (n=71)	C=0.2563B+1.9192 (n=116)	C=0.3253B+0.7529 (n=45)	C=0.3464B+1.5434 (n=232)
UV ₂₅₄ (A)/ TOC(C)	r**	0.459 ($p < 0.05$)	0.443 ($p < 0.05$)	0.490 ($p < 0.05$)	0.450 ($p < 0.05$)
	rho***	0.356 ($p < 0.05$)	0.491 ($p < 0.05$)	0.406 ($p < 0.05$)	0.479 ($p < 0.05$)
	Regression equation	A=0.0025C+0.004 (n=66)	A=0.0023C+0.0061 (n=115)	A=0.0023C+0.0071 (n=27)	A=0.0022C+0.0058 (n=208)

*Total data from groundwater, tap water, and spring water.

**r: Pearson's correlation coefficient.

***rho: Spearman correlation coefficient.

준물질은 UV₂₅₄흡광도로 측정이 불가능한 것으로 나타났다. KHP 표준용액은 TOC 농도가 KMnO₄ 소비량보다 높게 나타났고 글루코스는 KMnO₄ 소비량이 TOC 농도보다 높은 값을 보였다.

3.2. 먹는물 시료에 대한 분석방법들의 상관관계

3.2.1. UV₂₅₄ 흡광도와 KMnO₄ 소비량의 상관관계

Fig. 2 및 Table 2에 나타난 것과 같이 지하수의 KMnO₄ 소비량은 UV₂₅₄ 흡광도와 상관성이 있는 것으로

조사되었다. UV₂₅₄ 흡광도와 KMnO₄ 소비량의 상관관계를 살펴본 결과, Table 2에서와 같이 지하수, 수돗물, 약수터수에 대해 피어슨 상관계수 r과 스피어만 상관계수 rho가 각각 0.594~0.811($p < 0.05$)와 0.546~0.825($p < 0.05$)으로 강한 양의 상관성을 보였다. 먹는물 시료 전체에 대한 상관성 평가에서는 $r = 0.665$, $\rho = 0.672$ 으로 높은 직선성을 보였고, 두 가지 분석방법의 회귀식은 $UV_{254} = 0.0038KMnO_4 + 0.0049$ 로 조사되었다.

Fig. 5는 세 가지 시료의 회귀식을 이용하여 KMnO₄ 소비량을 0.3~10.0mg/L 사이의 농도를 0.1 mg/L씩 증가시켜 UV₂₅₄ 흡광도와 TOC 농도를 계산한 결과이다. 그래프에 나타난 것처럼 세 종류 시료의 UV₂₅₄ 흡광치가 거의 일치하는 지점에서의 KMnO₄ 소비량은 2.8 mg/L였고 그 이상의 농도에서 약수터수의 UV₂₅₄ 흡광도가 수돗물보다 높아지는 경향을 보였다. KMnO₄ 소비량 평균값 및 중간값 5.2mg/L에 대하여 UV₂₅₄ 흡광도 평균값은 지하수 0.0243 cm⁻¹(212배), 수돗물 0.0248 cm⁻¹(208배), 먹는물공동시설 0.0265 cm⁻¹(194배)로 비슷한 수준을 보인다. 먹는물 수질기준인 KMnO₄ 소비량 10 mg/L에 대한 UV₂₅₄ 흡광도의 계산치는 지하수 0.0418 cm⁻¹, 수돗물 0.0437 cm⁻¹, 약수터수 0.0488 cm⁻¹이었다.

그리고 세 가지 시료의 결과를 통합한 자료에 대한 통계분석 결과에 의하면 10 mg/L의 KMnO₄ 소비량은 0.0429 cm⁻¹수준의 UV₂₅₄ 흡광도로 추정되었다. 일본 후생노동성의 보고서에서처럼¹⁸⁾ 이들 중 최대값에 여유율 25%를 적용하여 기준을 설정한다면, UV₂₅₄ 흡광도의 먹는물 수질기준은 0.0600 cm⁻¹로 설정될 수 있을 것으로 사료된다. UV₂₅₄ 흡광도와 KMnO₄ 소비량의 상관관계는 모든 시료에서 강한 양의 직선성을 보였고, 회귀식에 의한 계산값들도 시료별로 큰 차이를 보이지 않아 UV₂₅₄ 흡광도에 의한 측정방법이 KMnO₄ 소비량 분석법을 대신할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2.2. TOC 농도와 KMnO₄ 소비량의 상관관계

TOC 농도와 KMnO₄ 소비량의 상관관계는 Fig. 3에 정리하였다. 지하수와 약수터수의 경우 유의수준 0.05 이상으로 통계적 유의성이 없는 것으로 나타났다. 수돗물과 세 가지 대상 시료를 통합한 통계분석결과에서는 유의성이 확인되었으나, 상관성이 낮은 결과를 보였다. 유등¹⁹⁾의 연구결과에 의하면, TOC 농도와 KMnO₄ 소비량과의 상관계수는 상수원수의 특성에 따라 0.87~0.45의 수준으로 큰 차이를 보이고 있다. 일본 후생노동성에

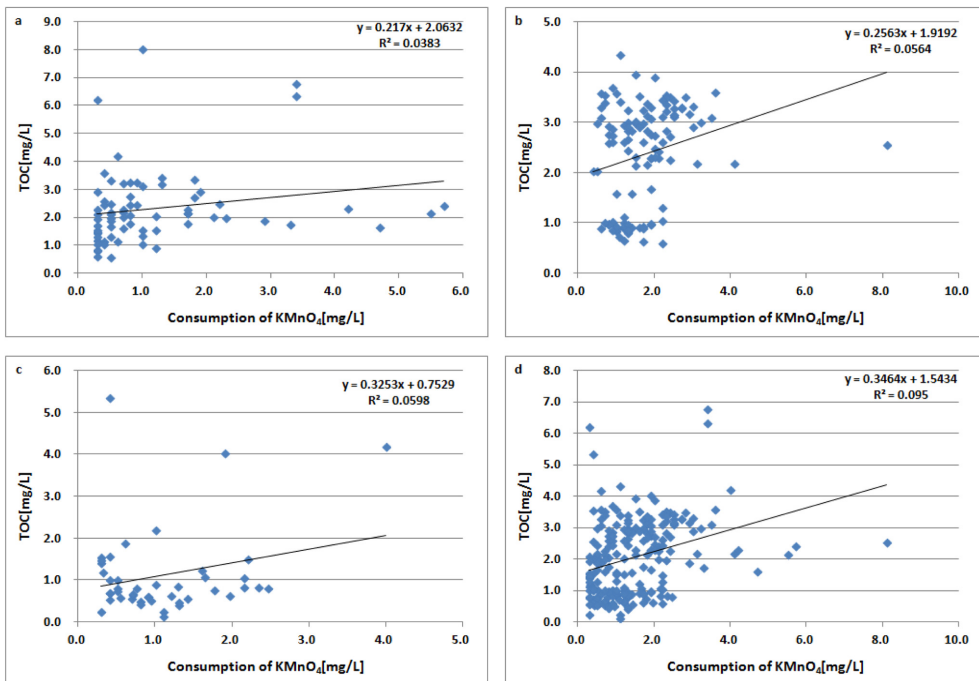


Fig. 3. Correlation between TOC and KMnO₄ consumption (a: groundwater, b: tap water, c: spring water, d: drinking water).

서 발표한 연구결과에 의하면²⁰⁾ 정수에 대한 결과만 보면 상관관계가 낮았고 원수와 정수를 통합한 결과에 대해서는 상관성이 높았으며, KMnO₄ 소비량 10 mg/L가 TOC 농도 3~4 mg/L에 해당한다고 보고하였다. 본 연구결과에 의하면, KMnO₄ 소비량 0.3~10.0 mg/L 사이의 농도를 0.1 mg/L씩 증가시켜 회귀식으로 계산한 결과 농도수준에 따라 KMnO₄/TOC의 농도비가 다른 것으로 나타났다. 지하수와 수돗물의 경우 KMnO₄ 소비량 2.8 mg/L 이하의 시료에서는 TOC 농도보다 낮게 계산되었고, 지하수와 수돗물에 대해 각각 5.0 mg/L 이상의 KMnO₄ 소비량에서 TOC 농도보다 1.5배 이상 높은 것으로 나타났다. Dobbs, R. A.²¹⁾의 연구에 의하면, 저농도에서 TOC 측정값과 UV₂₅₄ 흡광도 사이의 상관계수는 낮아지고, 높은 농도에서 상관성이 높게 관찰되었다. KMnO₄ 소비량의 먹는물 수질기준 10 mg/L는 지하수의 경우 4.2 mg/L, 수돗물 4.5 mg/L, 약수터수 4.1 mg/L TOC의 수준을 보였고, 본 연구에서 분석한 모든 시료의 결과를 통합한 회귀식에 의하면 5.0 mg/L TOC에 해당된다. TOC 농도와 KMnO₄ 소비량의 직선적 상관관계는 수원의 특성 및 유기물의 농도분포에 따라 편차를 보이는 것으로 사료되며, 단순한 비율의 환산을 통해 분석값을 설정하기는 곤란할 것으로 판단된다. 캐나다⁶⁾의 경

우 용존성 유기물질(DOC)에 대한 기준을 5 mg/L로 설정한 것과 북아일랜드⁸⁾에서 TOC농도의 급격한 이상변화가 없는 것을 기준으로 설정하고 있는 것을 감안하면, 먹는물 중 유기물질에 대한 기준은 건강상의 위해성보다는 심미적인 영향 및 환경변화를 예측하는 지표로 이용되는 항목의 개념으로 설정한 것이라 판단된다. 본 연구 결과에서 TOC 농도와 상관성은 낮게 나타났으나, 분석방법의 경제성, 환경친화성, 자동화 등을 감안하여 KMnO₄ 소비량의 대안으로 TOC농도에 대한 기준설정을 재고할 필요가 있을 것으로 사료된다.

3.2.3. TOC 농도와 UV₂₅₄ 흡광도의 상관관계

Fig. 4는 TOC 농도와 UV₂₅₄ 흡광도의 상관관계를 나타낸 것으로, 지하수와 수돗물, 그리고 약수터수 모두 TOC 농도와 UV₂₅₄ 흡광도 사이의 유의수준은 0.05 미만으로 통계적 유의성이 있었고 상관성도 있는 것으로 나타났다. 피어슨 상관계수 r은 지하수, 수돗물, 약수터수에서 각각 0.443~0.490($p<0.05$)의 수준이었고, 스피어만 상관계수 rho는 각각 0.356~0.4916($p<0.05$)이었다. 모든 분석결과를 통합하여 통계처리한 먹는물의 상관계수는 $r=0.450$ ($p<0.05$)와 $\rho=0.479$ ($p<0.05$)로 상관성을 확인할 수 있었다.

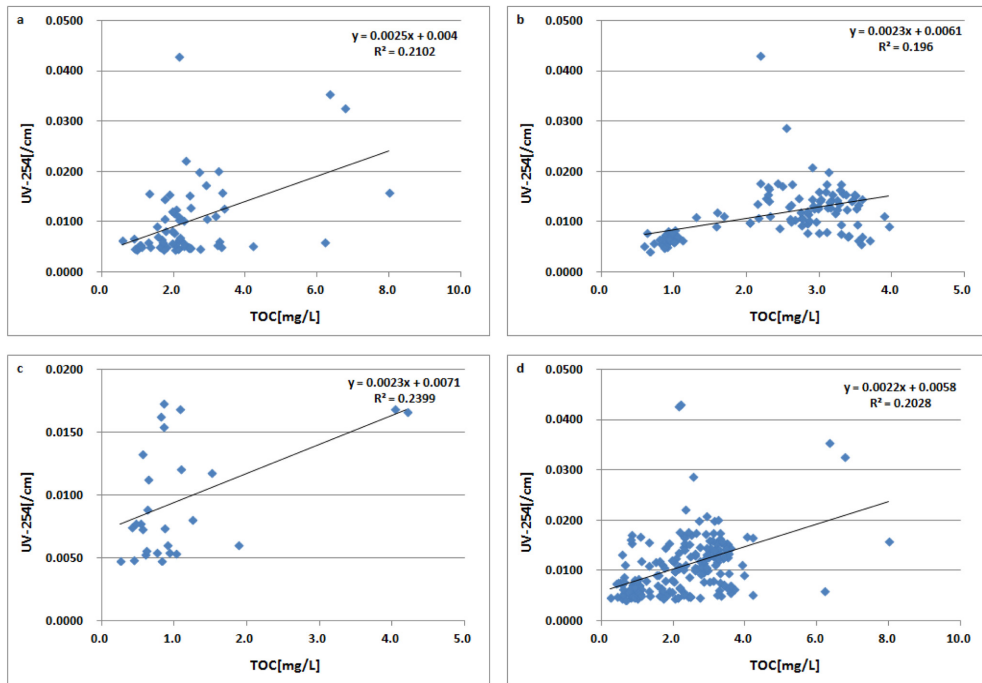


Fig. 4. Correlation between TOC and UV₂₅₄ absorbance (a: groundwater, b: tap water, c: spring water, d: drinking water).

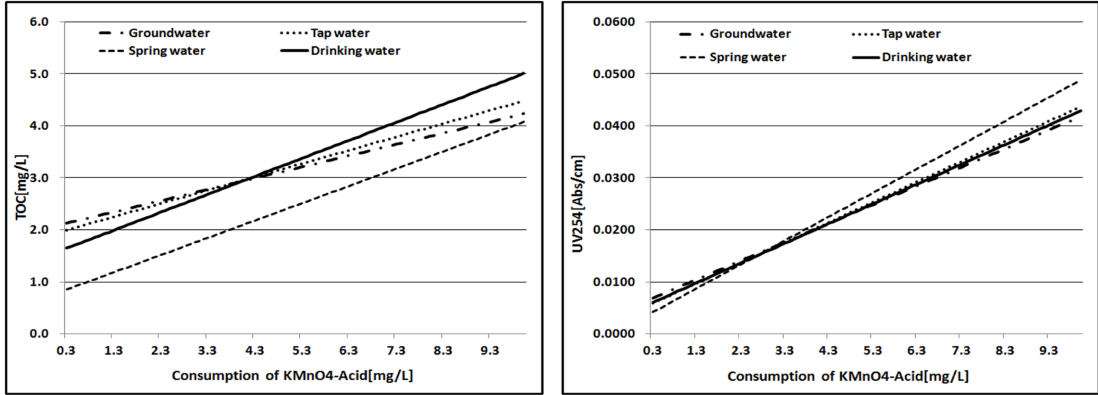


Fig. 5. Estimated UV₂₅₄ absorbance and TOC for KMnO₄ consumption by regression equation.

3.3. 먹는물 중 KMnO₄ 소비량 농도분포

2012년에서 2014년 동안 조사한 지하수, 수돗물, 약수 터수의 KMnO₄ 소비량 분석결과와 본 연구에서 조사된 유기물질 농도 분포를 먹는물 종류에 따라 분류하여 Fig. 6~9에 정리하였다. 본 연구에서 조사된 지하수 중 유기물질의 농도범위는 KMnO₄ 소비량 0.0~5.7 mg/L, UV₂₅₄ 흡광도 0.0000~0.0429 cm⁻¹, TOC 농도 0.5~

8.0 mg/L였고, 과거 3년간 조사된 지하수 시료 중 KMnO₄ 소비량은 0.0~6.7 mg/L 수준이었다. 본 연구의 대상시료인 지하수에 대한 모평균의 95% 신뢰구간은 0.4~0.8 mg/L이었고 과거 3년 자료는 0.4~0.5 mg/L로 나타나 지하수 중의 KMnO₄ 소비량은 아주 낮음을 알 수 있다. TOC 농도에 대한 모평균의 95% 신뢰구간은 1.6~2.1 mg/L이었고 UV₂₅₄ 흡광도는 0.0033~0.0056

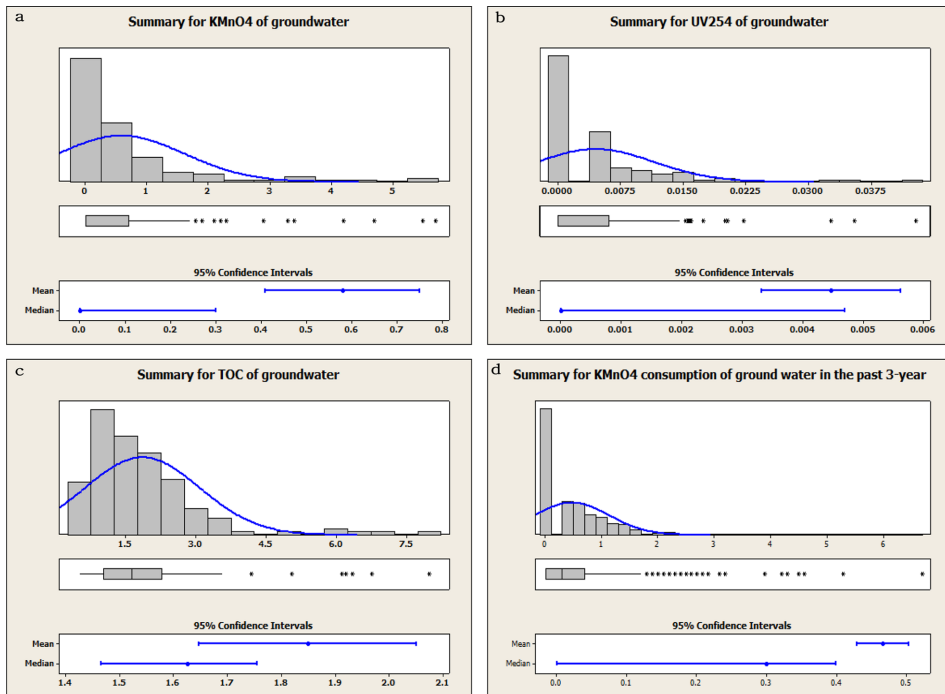


Fig. 6. Summary of groundwater for KMnO₄ consumption, TOC, and UV₂₅₄ absorbance (a~c: data from this study, d: data of samples investigated from 2012 through 2014).

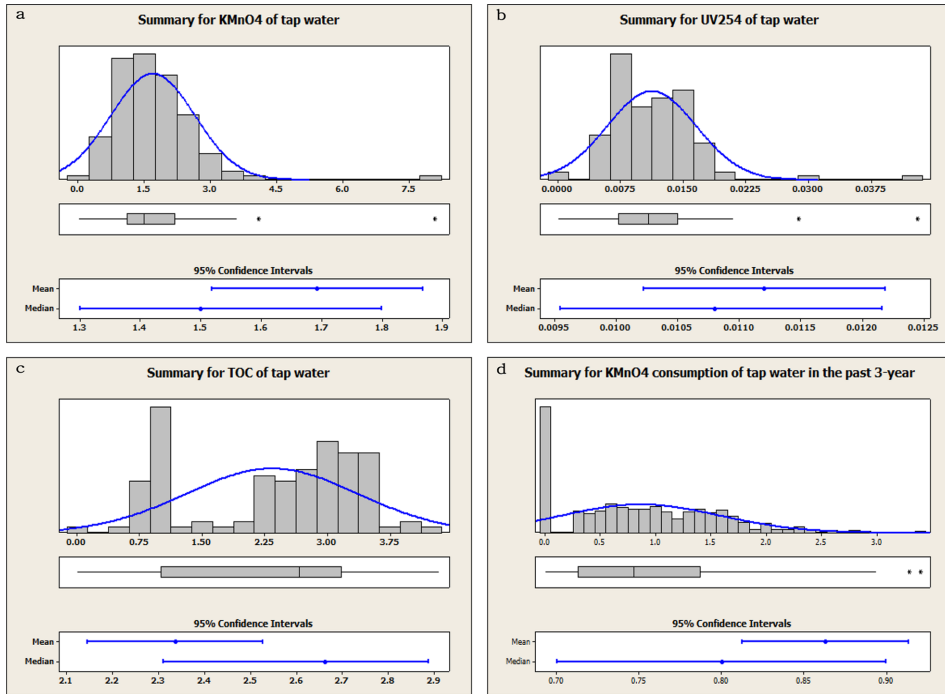


Fig. 7. Summary of tap water for KMnO₄ consumption, TOC, and UV₂₅₄ absorbance (a~c: data from this study, d: data of samples investigated from 2012 through 2014).

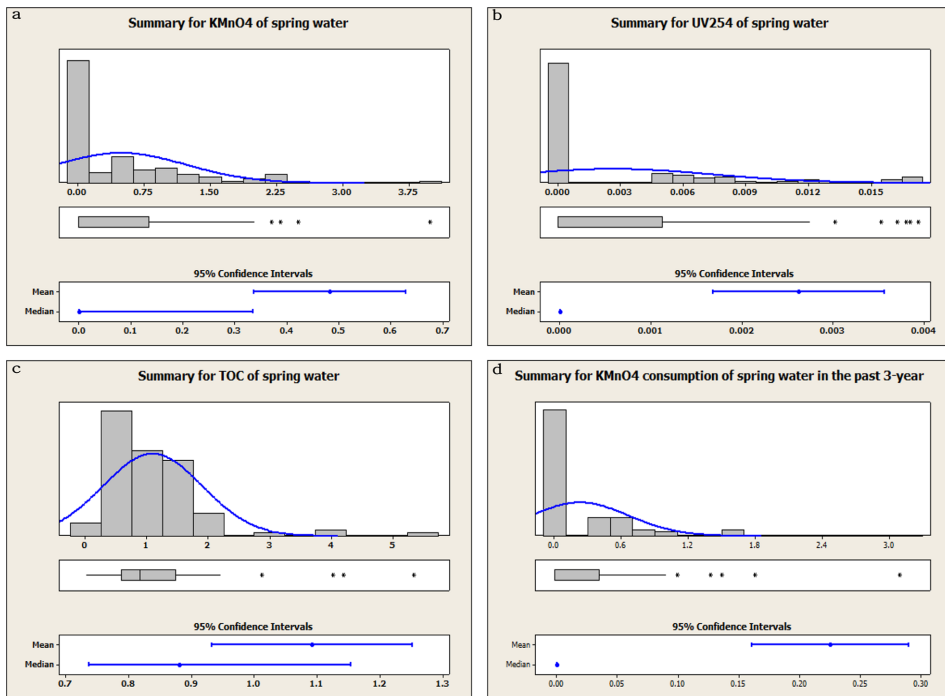


Fig. 8. Summary of spring water for KMnO₄ consumption, TOC, and UV₂₅₄ absorbance (a~c: data from this study, d: data of samples investigated from 2012 through 2014).

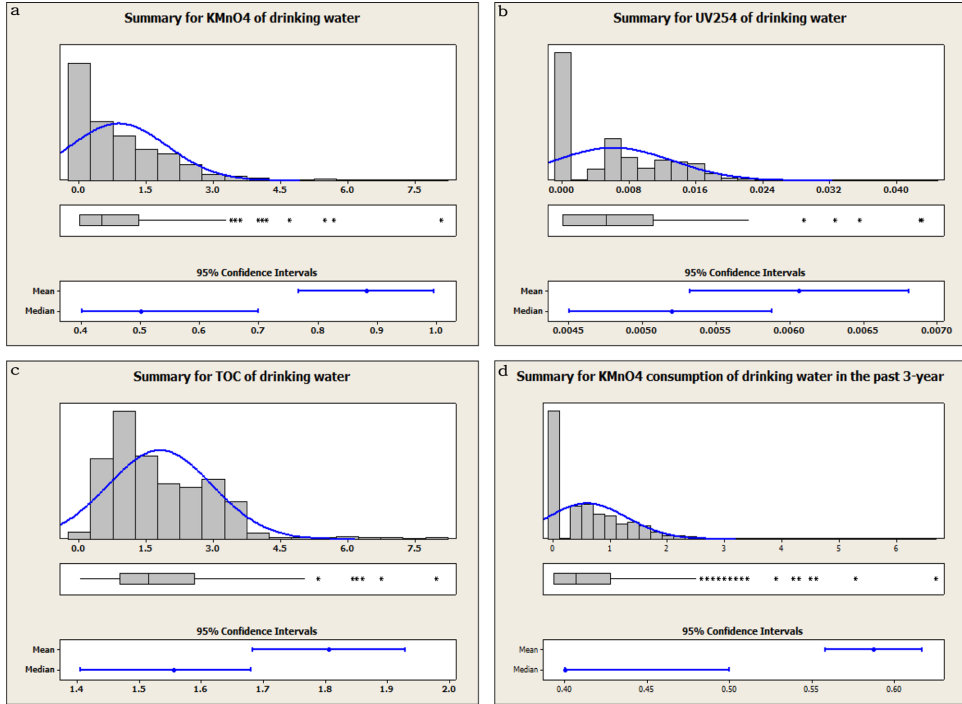


Fig. 9. Summary of drinking water for KMnO_4 consumption, TOC, and UV_{254} absorbance (a~c: data from this study, d: data of samples investigated from 2012 through 2014).

cm^{-1} 이었다.

수돗물 중 KMnO_4 소비량은 본 연구에서는 0.0~8.1 mg/L의 수준이었고 과거 3년간의 분석 자료에서는 0.0~3.4 mg/L로 조사되었다. 이들에 대한 모평균의 95% 신뢰구간은 각각 1.5~1.9 mg/L와 0.8~0.9 mg/L였다. 본 연구에서 조사된 TOC 농도와 UV_{254} 흡광도의 범위는 각각 0.0~4.3 mg/L와 0.0000~0.0431 cm^{-1} 이었다.

본 연구대상인 먹는물공동시설의 KMnO_4 소비량은 0~4.0 mg/L이었고, 과거 3년 분석 자료의 농도범위는 0~3.1 mg/L으로 지하수 및 수돗물에 비해 약간 낮은 농도분포를 보인다. 모평균의 95% 신뢰구간의 경우 본 연구 결과는 0.3~0.6 mg/L로 낮았고 과거 분석자료는 정량한계인 0.3 mg/L 미만의 값을 보였다. UV_{254} 흡광도와 TOC 농도는 각각 0.0000~0.0173 cm^{-1} 과 0.9~1.3 mg/L으로 수돗물 및 지하수의 유기물질 농도보다 낮은 수준이었다.

지하수, 수돗물 및 먹는물공동시설의 유기물질 농도 분포를 파악하기 위하여 이들 분석자료를(n=350) 통합하여 통계분석한 결과를 Fig. 9에 요약하였다. KMnO_4 소비량은 본 연구 대상의 먹는물 중 0~8.1 mg/L의 농

도분포를 보였고 정량한계 미만의 불검출이 차지하는 비중이 높았고 모평균의 95% 신뢰구간은 0.8~1.0 mg/L 수준이었다. 과거 3년 자료의(n=2199) KMnO_4 소비량은 0~6.7 mg/L의 범위였고 본 연구 결과와 마찬가지로 불검출이 차지하는 비율이 상당히 높았다. 이때 모평균의 95% 신뢰구간은 0.6 mg/L이었다. 본 연구 대상인 먹는물 시료의 UV_{254} 흡광도는 0.0000~0.0431 cm^{-1} 의 수준이었고 모평균의 95% 신뢰구간은 0.0053~0.0068 cm^{-1} 이었다. TOC 농도는 0.0~8.0 mg/L의 농도분포를 나타내었고, 모평균의 95% 신뢰구간은 1.7~1.9 mg/L를 보였다.

3.4. 분석법들의 경제성 분석

국립환경과학원의 환경분야 측정분석업무의 예산 및 인력 원단위 조사(2010.11)²²⁾에서 시험재료비, 노무비, 경비 등을 적용하여 각 분야의 시험항목별, 원가요소별 소요비용을 산출한 결과를 인용하면 Table 3과 같다. UV_{254} 흡광도는 소요비용이 산출되어 있지 않아 가장 비슷한 방법인 색도 측정방법의 소요비용을 인용하고자 한다. 제1방법은 재료비, 직접경비, 간접경비를 고려하여

Table 3. Costs of test methods for organic materials in drinking water

Variables	Analysis method	No. of samples	Cost (won)	
			1st method*	2nd method**
Total organic carbon	Persulfate-Ultraviolet oxidation	1	33,834	43,172
		10	191,592	101,018
Consumption of KMnO ₄	Consumption of KMnO ₄ -Acid	1	13,929	22,021
		10	27,656	46,954
Colour (UV ₂₅₄ absorbance)	Color-visual comparison method	1	12,289	16,273
		10	31,354	42,560

산출한 결과이고 제2방법은 재료비, 직접경비, 직접인건비를 적용하여 산출한 원단위 산출결과이다. 제1방법의 간접경비는 노무비에 배부계수 0.39065를 곱한 값이고, 배부계수는 노무비를 1로 가정했을 때 비목별 차지하는 비율을 계산하여 산출한다. 결과에 의하면, 직접인건비가 포함된 제2방법은 TOC 분석과 같이 자동시료주입이 가능한 경우 시료수가 많아질수록 제1방법보다 소요비용이 낮았다. 세 가지 방법 중 UV₂₅₄ 흡광도(색도) 측정방법이 소요경비가 가장 낮았고 TOC 측정방법이 가장 높게 보고되어 경제성 측면에 있어 UV₂₅₄ 흡광도 측정방법이 유리한 것으로 판단된다.

폐수는 KMnO₄ 소비량 측정방법에서 1건당 약 120 mL가 발생되고, TOC 및 UV₂₅₄ 흡광도 측정방법에서는 시약의 첨가 등에 따른 폐수 발생이 없다. 실험실 폐수의 처리비용 150,000 원/ton을 감안하여 폐수처리 비용을 산출하면, KMnO₄ 소비량 1건 측정당 18원의 폐수처리 비용이 발생하게 된다. 그리고 KMnO₄ 소비량 측정시 황산을 첨가하여 가열함에 따라 발생하게 되는 폐산가스의 처리 비용도 고려되어야 할 것이다. 향후, 경제성과 환경친화성을 고려한 시험법의 채택을 위해 각 시험항목의 실험방법에 대한 전과정 평가와 경제성 평가가 통합적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

먹는물 중 유기물질의 정량을 위한 KMnO₄ 소비량을 대체할 수 있는 측정방법을 모색하기 위하여, 지하수, 수돗물, 먹는물공동시설인 약수터수의 TOC, UV₂₅₄ 흡광도, KMnO₄ 소비량 등 시험방법들의 상관관계 및 경제성을 고려하여 최적 방법을 도출한 결과는 다음과 같다.

1) 지하수, 수돗물, 약수터수에 UV₂₅₄ 흡광도와 KMnO₄ 소비량 사이의 피어슨 상관계수 r과 스피어만 상관계수 rho는 각각 0.594~0.811($p < 0.05$)와 0.546~0.825($p < 0.05$)로 강한 양의 상관성을 보였다.

2) TOC 농도와 KMnO₄ 소비량은 수돗물에서 통계적 유의성은 확인되었으나 상관성이 낮았고, 지하수와 약수터수에서는 유의성이 없는 것으로 나타났다.

3) TOC 농도와 UV₂₅₄ 흡광도는 지하수, 수돗물, 약수터수에서 통계적 유의성이 확인되었고, r과 rho는 각각 0.443~0.490($p < 0.05$)과 0.359~0.491($p < 0.05$)의 수준으로 상관성이 있는 것으로 나타났다.

4) 지하수, 수돗물, 약수터수의 결과를 통합한 자료에 대한 통계분석 결과, 통계적 유의성을 확인할 수 있었다. 상관계수 r과 rho는 TOC 농도/KMnO₄ 소비량에 대해 0.265와 0.305로 낮았으나, TOC 농도/UV₂₅₄ 흡광도와 UV₂₅₄ 흡광도/KMnO₄ 소비량 사이의 상관계수는 각각 0.450~0.672의 수준으로 상관성이 있음을 확인할 수 있었다.

5) 먹는물 중의 KMnO₄ 소비량의 분포를 살펴보면, 모평균의 95% 신뢰구간은 지하수 0.4~0.8 mg/L, 수돗물 1.5~1.9 mg/L, 약수터수 0.3~0.6 mg/L이었다. TOC에 대한 모평균의 95% 신뢰구간은 지하수 1.6~2.1 mg/L, 수돗물 2.3~2.6 mg/L, 약수터수 0.9~1.3 mg/L이었고, UV₂₅₄ 흡광도에 대한 모평균의 95% 신뢰구간은 지하수 0~0.0056 cm⁻¹, 수돗물 0.0107~0.0129 cm⁻¹, 약수터수 정량한계 미만이었다.

6) KMnO₄ 소비량 먹는물 기준 10 mg/L에 해당하는 UV₂₅₄ 흡광도를 추정하기 위해 본 연구의 측정자료들을 회귀분석한 결과에 여유율 25%를 적용하면 UV₂₅₄ 흡광도 0.0600 cm⁻¹이 적절할 것으로 사료된다.

7) TOC 농도와의 상관계수는 낮게 평가되었으나 분석방법의 경제성, 환경친화성, 자동화 등을 감안하여 KMnO₄ 소비량의 대안으로 TOC농도에 대한 기준설정 을 위해 합리적인 접근이 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 환경부, “먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙”,

- 2014.**
2. 환경부, “먹는물수질공정시험기준”, **2013.**
 3. 환경부, 고시 제2006-163호, “수질오염공정시험방법 일부 개정”, **2006.**
 4. 환경부, 대통령령 제24203호, “환경정책기본법 시행령”, **2012.**
 5. US State of Indiana, “Indiana Administrative Code Article 8”, **1996**, Public water supply.
 6. Canada, Ontario, “Technical support document for Ontario drinking water standards, objectives and guidelines”, **2006.**
 7. Norway, Ministry of Health and Social Affairs, “Regulation of 4 December 2001 No. 1372 concerning water supply and water intended for human consumption (Drinking water regulations)”, **2001.**
 8. Northern Ireland, Environment Agency, “European and national drinking water quality standards”, **2014.**
 9. 日本 厚生労働性, “水質基準にする省令の一部改正等について”, <http://www.mhlw.go.jp>, 2014년 12월.
 10. US Environmental Protection Agency, “Enhanced coagulation and enhanced precipitative softening guidance manual”, **1999.**
 11. US Environmental Protection Agency, “Simultaneous compliance guidance manual for the long term 2 and stage 2 DBP rules”, **2007.**
 12. US State of Indiana, “2012 Annual drinking water quality report: Indiana county municipal services authority-Arcadia PWSID-5320041”, **2012.**
 13. 국립환경과학원, “정책 결정자를 위한 수질관련 기준 비교분석”, **2000.**
 14. 환경부, “먹는물 수질기준 운영 및 관리체계 개선방안 연구”, **2012.**
 15. 환경부, “수질오염공정시험기준”, **2011.**
 16. US Environmental Protection Agency, “METHOD 415.3: Determination of total organic carbon and specific UV absorbance at 254nm in source water and drinking water”, **2005.**
 17. Standard Method Committee, “5910 UV-Absorbing organic constituents”, **2000.**
 18. 日本 厚生労働性, “水質基準の見直し等について”, <http://www.mhlw.go.jp>, 2014년 12월.
 19. 유순주, 안경희, 박수정, 김미아, 최자윤, 이연희, “충유기탄소의 먹는물 수질기준 설정 연구”, *한국물환경학회지*, **2009**, 25(5), 661-666.
 20. 日本 厚生労働性, “過マンガン酸カリウム消費量と全有機炭素の係について”, <http://www.mhlw.go.jp>, 2014년 12월.
 21. Dobbs R. A., R. H. Wise, and R. B. Dean, “The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater”, *Water Research*, **1972**, 6(10), 1173-1180.
 22. 국립환경과학원, “환경분야 측정분석업무의 예산 및 인력 원단위 조사”, **2010.**