

이산화염소에 의한 수돗물의 살균효과

이윤진 · 최종현 · 우달식 · 남상호
건국대학교 환경공학과

The Bactericidal Effects of Chlorine Dioxide in Drinking Water

Yoon-Jin Lee · Jong-Heon Choi · Dal-Sik Woo · Sang-Ho Nam
Dept. of Environmental Engineering, Kon-Kuk University

Abstract

The disinfection of public water supplies has been used to prevent the transmission of waterborne diseases throughout the worlds. Although chlorine has been used as the primary disinfectant, its safety was first questioned in 1974 when chlorination of drinking water was found to result in the formation of trihalomethanes(THMs).

Chlorine dioxide was selected as one alternative disinfectant. But the application of chlorine dioxide in water treatment has been limited because of concerns about the health effects of DBPs.

In these experiments, chlorine dioxide showed the effective inactivation on both total coliforms and HPC at 3.0 mg ClO_2/L . The bactericidal effects of chlorine dioxide showed a tendency to increase as pH decreased, but the differences were not so sizable.

I. 서 론

이산화염소는 THMs(trihalomethanes)생성을 억제할 수 있고 중금속에 대한 강한 산화력, 맛과 냄새 및 폐놀, 조류 제거 등의 장점이 있어 염소의 대안으로 최근 주목을 받고 있다. 소독제로서 이산화염소가 각광을 받는 점은 불활성화가 빠르게 일어나며 질소화합물과 반응하지 않기 때문에 주입량에 해당하는 소독효과를 나타낼 뿐만 아니라 THMs전구물질과도 반응하지 않으므로 유해부산물 생성하지 않는다는 점이다.

1946년 Trakhtman¹⁾은 이산화염소 1~5 mg/L의 농도범위에서 현탁물이 존재하는 경우에도 *Escherichia coli*와 *Bacillus anthracoides*에 대해 효과적임을 보고한 바 있다.

1947년 Aston은 이산화염소가 배급수관망에서 염소보다 소독효과가 장시간 유지될 수 있음을 보였으며, 빛으로부터 차단된 배급수관망에서 이산화염소의 잔류시간은 약 48시간으로 추정하였다.²⁾ 1953년 Malpas는 이산화염소가 *E-coli*, *Salmonella typhosa*, *Salmonella paratyphi*중에 대해 염소보다 소독력이 뛰어남을 보였다.³⁾

1960년대 Bernard 등⁴⁾은 이산화염소의 발생과 잔류 이산화염소의 분석에 대해 중요한 기여를 했다. 이 실험에는 이산화염소 순수용액이 사용되었고, 분석방법으로는 분광광도법이 이용되어 염소와 이산화염소간의 비교가 비교적 명확해졌다. 연구결과 이산화염소의 불활성화속도는 염소보다 빠르며 소독효과도 뛰어남을 밝혔다.

Melvin 등⁵⁾은 pH 4.0, 6.45, 8.42 등에서 *E-coli*

에 대해 염소와 이산화염소의 소독력을 평가하였다. 그는 이산화염소가 세포내 아미노산의 구조를 변화시키기보다는 단백질합성을 방해하므로써 미생물을 사멸시킨다고 주장하였다. 1987년 Huang 등⁶⁾의 연구에 따르면 염소를 7 mg/L의 농도로 주입하여 60분간 접촉하였을 때 *Poliovirus-1*, *Coxsackie B₃*, *ECHO-11*, *Adenovirus-7*, *Herpes simplex virus-1*, *Mumps virus*종에 대해 전혀 소독효과가 없는데 반해, 이산화염소 1mg/L을 30분간 접촉시켰을 때 뛰어난 소독력이 있었음을 보고하였다.

이산화염소는 세포외막의 투과성을 파괴시켜 칼륨이온을 빠르게 유출시키고 동시에 막 사이에 이온구배(농도차)를 무작위로 파괴하여 호흡장애를 일으킨다는 보고도 있다.³⁾ 이와 같은 생리적인 현상은 Olivieri 및 Ghandbari 등의 연구결과에 의해 재확인되었는데 이산화염소 주입시 세포외막의 단백질과 지질은 완전히 변화됨을 밝혔다.²⁾

먹는 물 수질기준에서 지표미생물인 대장균과 일반세균에 대한 규제가 행해지고 있으나, 1987년 이산화염소가 수처리제로 허가 받은 이후 아직도 이들 두 항목에 대한 소독효과를 비교한 국내연구는 거의 전무한 실정이다. 그동안 국내 다수의 정수장에서 이산화염소 투입시 소독효율에 영향을 미칠 수 있는 수질조건에 대한 기초연구도 없이 10여년간 사용해온 현실을 감안할 때 본 연구에서 이산화염소 소독공정 도입시 영향인자를 중심으로 현 규제에 대한 살균력을 비교평가해 보는 것은 매우 의미가 있다고 생각된다.

따라서 본 연구는 이산화염소의 주입농도와 소독시 영향을 미치는 조건들을 변화시켜 대장균(군), 일반세균에 대한 소독력을 평가하였다.

II. 실험방법

1. 시료채취 및 전처리

대장균(군) 소독에 이용한 시료는 자연에 존재하는 대장균(군)을 얻기 위해 건국대학교 정문인근의 맨홀에서 채수하여 즉시 4℃의 저온 암실에 보관하였다. 시료채취시간은 미생물의 초기 대장균(군)의 수가 10⁶~10⁷MPN/100mL로 비교적 일

정한 12:00~14:00시경에 채수하였다. 채수한 시료는 Wattman No. 1(pore size 11μm)로 여과하여 간섭물질을 제거한 후 실험에 이용하였다. 여지는 유기탄소를 제거하기 위하여 24시간 증류수에 넣어 방치한 후 여과 직전에 증류수로 수회 세척하여 사용하였다.

일반세균 소독에 이용된 시료는 한강수계의 영동대교 인근에서 임의채취방법으로 채수하였다. 이 시료는 소독실험에 이용할 세균을 증식시키기 위한 식중액으로 사용하였다. 인공시료 표준원액은 멸균시킨 증류수에 글루코즈(50%)와 글루타민산(50%)을 넣어 1000mg C/L로 조제한 후 저온에 보관하였다. 일반세균의 소독에 이용된 집중액은 한강물을 Wattman No. 42(pore size 2.5μm)로 여과하여 원생동물을 제거한 후 1.0mg C/L의 인공시료에 일정량(1% V/V) 점종하고 20±1℃에서 3~4일 배양하여 세균수가 최대가 될 때 이산화염소 소독집중액으로 사용하였다.

2. 실험기구의 세척 및 멸균

소독실험에 사용하는 실험기구는 황산원액에 24시간 방치한 후 증류수로 수회 세척하고, 100℃에서 2시간 이상 건조시킨 후 고압증기멸균기를 이용하여 121℃에서 15분간 멸균하였다. 세균분석에 사용되는 초자는 건조시킨 후 알루미늄 호일로 감싸서 550℃에서 1시간 이상 열처리하였다.

3. 실험방법

이산화염소는 실험실에서 제조한 400 mg/L Stock solution을 희석하였으며⁷⁾ UV spectrophotometer를 이용하여 농도를 측정하였다. 고농도 이산화염소용액의 희석용액은 사용하기 직전에 조제하였으며 주입농도에 따라 분취하여 시료에 주입하였다. 2시간의 반응시간은 정수장의 소독제 주입설비로부터 정수지까지의 체류시간을 고려하여 결정하였다.

3.1 대장균(군)의 소독실험

건국대학교 정문인근맨홀에서 채수하여 여과한 시료는 500 mL 내압병에 넣고 1% 인산(H₃PO₄)과 수산화나트륨(NaOH)를 이용하여 pH를 4, 7, 8.5,

10으로 조정 한 후 incubator에 보관하였다. 시료는 2, 5, 10, 20, 30, 60, 120분 동안 이산화염소와 접촉시킨 후 반응시간에 도달하면 3%의 티오황산나트륨용액($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)을 주입하였고, Lauryl Tryptose Broth배지에 심진법으로 희석하여 접종한 후 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 48 ± 3 hr동안 배양하였다. 대장균(균)은 배양 후 산생성·가스발생이 확인된 발효관에 대해 MPN(Most Probable Number)법으로 계산하였다.⁸⁾

3.2 일반세균의 소독실험

영동대교 인근의 한강수를 채수하여 상기 전처리 방법에 의해 준비된 시료는 500 mL내압병에 넣고 pH를 4, 7, 10, 온도를 10, 20, 30 °C로 조정하였다. 시료는 0.5, 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 120분간 이산화염소 0.5, 1, 3 mg/L와 접촉시켰으며 반응시간에 도달하면 3%의 티오황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)용액을 주입하였다. 외부세균의 오염을 최소화 하기 위해 Clean Bench에서 멸균된 초자를 이용하여 실험하였다. 이산화염소에 의해 손상된 일반세균(HPC)은 빈영양배지인 R₂A배지에 평판도말법을 이용하여 접종한 후 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 배양하였다. 일반세균수는 7일간 배양한 후 집락수를 계수하여 CFU(Colony Forming Unit)/mL로 나타내었다.⁷⁾

III. 결과 및 고찰

1. 대장균(균)의 소독력 평가

1.1 이산화염소의 농도변화에 의한 영향

자연에 존재하는 대장균(균)을 얻기 위해 시료는 하수를 이용하였으며, 초기 대장균(균)의 수는 $10^6 \sim 10^7$ MPN/100 mL로 일정하게 유지하도록 하였다. pH 7, 온도 20°C로 조정된 시료에 이산화염소의 농도에 따른 대장균(균)의 소독력을 평가한 결과는 Fig. 1.과 같다.

이산화염소의 주입농도가 0.5, 1, 3 mg/L일 때 2시간의 반응 후 대장균(균)의 사멸율은 각각 26.05, 73.54, 99.95%이었다. 0.5, 1 mg/L에서는 미생물을 충분히 불활성화시키지 못하는 것으로 보이며, 효과적인 살균을 위해서는 이산화염소의 주

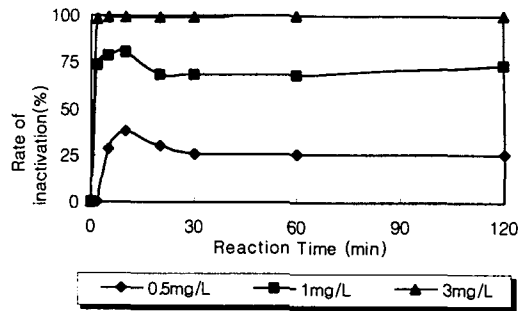


Fig. 1. Germicidal effect on total coliform with chlorine dioxide doses.

입농도가 3 mg/L 이상되어야 할 것으로 판단된다.

하수에는 다양한 유기물과 화학종이 존재하고 있으므로 저농도로 주입하였을 경우 미생물의 소독에 이용되었다기 보다는 대부분 처리 대상수 내의 산화가능한 물질과 반응하는데 소비되면서 부산물로 전환되는 것으로 생각된다. 반면에 고농도 주입시 반응 후 잔류하는 이산화염소의 비율이 높기 때문에 대장균(균)에 대해 유효한 살균력을 보였으리라 판단된다.

1.2 pH에 의한 영향

pH에 따른 대장균(균)의 불활성도를 생존비율지수($\log N_t/N_0$)로 나타내면 Fig. 2.와 같다.

2시간의 반응 후 pH 4의 경우 미생물의 생존비율 지수가 -6.77, pH 7일 때 -3.29, pH 8.5일 때 -0.90, pH 10일 때 -0.72의 값을 나타냈다. pH 4일 때 미생물의 생존비율지수가 다른 pH 조건에 비해 특히 낮은 것은 적정 pH 범위를 벗어나게

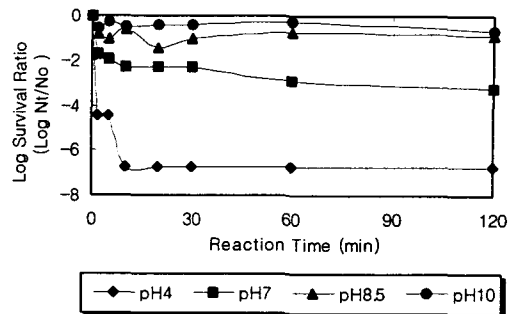


Fig. 2. Log survival ratio of total coliform depending on pH.

된 대장균종의 활성도가 약화되어 소독제에 대한 내성이 약화되었기 때문이라 판단된다.

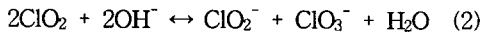
pH가 증가되면서 소독력이 점차 감소되었는데, 이는 pH에 따른 이산화염소의 활성도 변화에 따른 것이다. 특히 알칼리의 조건일때 이산화염소가 chlorite(ClO_2^-), chlorate(ClO_3^-)로 전환되는 비율이 증가하므로 그 농도에 상응하는 살균력을 모두 발휘할 수 없다.

Singer 등⁹⁾은 주입 이산화염소의 70~80%가 chlorite로 전환된다고 보고하였다. Chlorite는 pH 조건에 따라 각기 다른 전환율을 가지게 되는데 중성의 범위에서 식(1)과 같이 변화한다.



이산화염소는 pH 7의 조건에서 식(1)과 같이 전자 하나를 받아들여 chlorite를 생성한다. 따라서 주입된 이산화염소는 chlorite로 상당량 변화되므로 유효한 살균력을 나타낼 수 없었다. 수처리 에 이용되는 pH의 범위는 주로 7~8이므로 이산화염소처리를 한다면 이러한 반응이 지배적이기 때문에 chlorite가 다량 생성된다고 볼 수 있다.

강알칼리의 조건에서 가장 많은 양의 부산물이 생성되었는데 그 이유는 이산화염소가 수산화기와 반응하여 식(2)와 같은 반응을 하기 때문이라고 판단된다.



따라서 대장균(균)에 대한 이산화염소의 소독은 pH7미만의 조건에서 시행하는 것이 양호한 살균 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

2. 일반세균의 소독력 평가

2.1 이산화염소의 농도변화에 의한 영향

pH 7, 온도 20°C의 조건에서 이산화염소의 농도에 따른 일반세균의 소독력은 Fig. 3과 같다.

미생물의 소독효과는 30초의 접촉시간에서 이산화염소 주입농도가 0.5, 1, 3 mg/L일 때 81.6, 91.2, 99.0%이었다. 이산화염소 1 mg/L 이상 주입 시 접촉시간 30초 이전에 소독반응이 거의 이루어 졌으며 2시간까지 소독효과를 지속할 수 있었다. 이산화염소 0.5 mg/L 주입시 충분한 불활성화가 이루어지지 않았으며, 1시간 이후 소독효과는 오

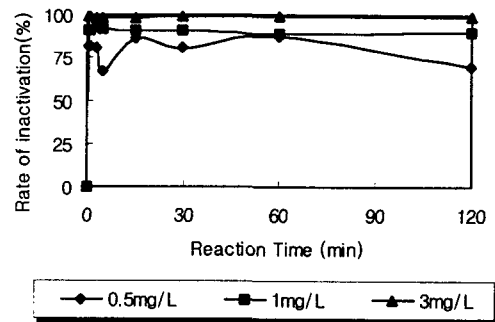


Fig. 3. Germicidal effect on HPC with chlorine dioxide doses.

히려 다소 감소하였다.

소독효율이 약 99%에 도달하게 되었을 때 세균의 불활성화가 거의 완전하게 이루어 졌다고 볼 때 이산화염소 3 mg/L 이상을 주입하여야만 이 조건을 만족할 수 있었다. 그러나, 고농도의 이산화염소를 대상수에 주입하면 소독효과가 증대되지 만 인체의 악영향을 주는 chlorite, chlorate가 다량 생성되므로 이산화염소의 농도산정시 매우 신중히 검토되어야 할 것이다.

2.2 pH에 의한 영향

온도 20°C, 이산화염소 주입 농도 1mg/L일 때 산성, 중성, 알칼리성 조건에서 일반세균에 대한 소독효과는 Fig. 4와 같다.

pH에 따른 일반세균의 불활성도는 산성으로 갈 수록 증가되었는데 그 차는 매우 미소하였다.

pH 4, 7, 10의 조건에서 HPC의 불활성도를 생

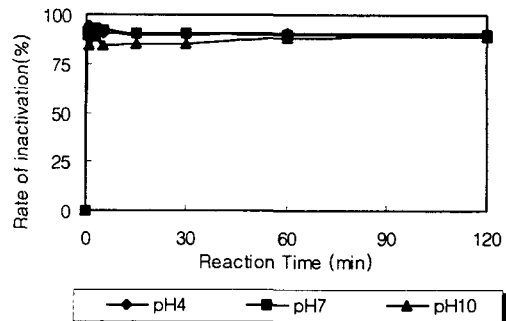


Fig. 4. Germicidal effect on HPC with pH.

존비율지수(logNt/No)로 나타내면 가장 효율이 좋은 pH 4와 가장 효율이 좋지 않은 pH 10에서의 log(Nt/No) 차이가 0.09정도로 변화폭이 매우 적었다. 결과적으로 이산화염소는 염소와 달리 pH 조건에 관계없이 충분한 HPC소독효과를 발휘할 수 있음을 알 수 있었다. 모든 소독 반응은 30초 이전에 완결되었으며, 염기성 조건에서의 미소한 차는 이산화염소가 수산기와 반응하여 부산물로 전환되는 비율이 증가하므로 그 농도에 상응하는 소독력을 발휘할 수 없었기 때문이라고 판단된다.

2.3 온도에 의한 영향

pH 7, 이산화염소 주입농도 1mg/L일 때 온도 10, 20, 30 °C의 조건에서 소독효과는 Fig. 5와 같다. 일반세균의 불활성도는 수온에 따라 이산화염소의 화학반응속도에 영향을 받았으며 온도가 높을수록 증가하였다. 2시간이 경과한 후 일반세균의 소독효과는 10, 20, 30 °C에서 각각 81.8, 90.0, 94.2%이었다.

온도 20, 30 °C의 경우에는 30초 이전에 소독이 완결되어 그 이후 반응시간에서는 비교적 일정한 반응속도를 보였으나 10°C의 경우 접촉시간 한시간 이후에도 반응속도가 증가하였다. 20, 30°C에서의 소독효과에 비해 10°C로 온도를 낮추었을 때 상당한 소독효과의 감소를 보였다.

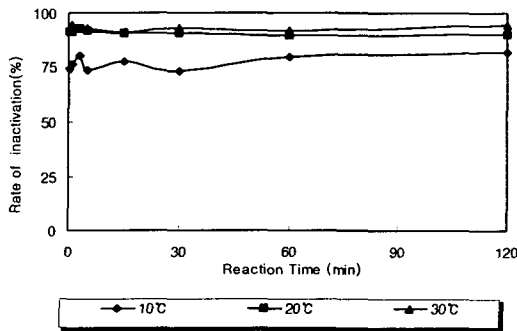


Fig. 5. Germicidal effect on HPC with temperature.

IV. 결 론

본 연구는 수돗물의 이산화염소에 의한 소독공

정과 관련하여 영향인자를 중심으로 지표미생물인 대장균(군)과 일반세균의 살균력을 평가하였다. 연구결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 이산화염소 농도 3 mg/L에서 대상시료에 대한 소독효율은 대장균(군) 및 일반세균에 대해 99.0% 이상이었다. pH의 변화에 따른 소독효과는 대장균(군)의 경우 pH가 낮을수록 증가하였으나 일반세균은 pH의 영향이 거의 없었다.
2. 대장균(군)과 일반세균에 대한 이산화염소의 살균작용은 각각 2분, 30초 이전에 완결되어 매우 신속하게 이루어졌다.
3. 일반세균에 대한 소독효과는 온도가 높을수록 증가하였으며 이산화염소의 저온에서는 소독효과가 현저하게 감소되었다.

감사의 글

본 연구는 97년도 건국대학교 교내연구비 지원에 의하여 수행된 연구 결과이며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Trakhtman, N. N.: Chlorine Dioxide in Water Disinfection, *Chem Abstr*, 11(10) 1508, 1946.
2. Aieta, E. M. and James, D. B.: A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment, *J. AWWA*, 78(6), 62-72, 1986.
3. Geo, C. W.: The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants(3th edition) : Chlorine Dioxide, Van Nostrand Reinhold, New York, 980-1045, 1992.
4. Bernard, M. I., Melvin, A. B., Vincent, P. O., and Marvin, L. G.: Efficiency of Chlorine Dioxide as a Bactericide, *Applied Microbiology*, 13(3), 776-780, 1965.
5. Melvin, A. B., Vincent, P. O., and Burton, D.: Kinetics and Mechanism of Bacterial Disinfection by Chlorine Dioxide, *Applied*

- Microbiology*, 15(2), 257-265, 1967.
6. Huang, J., Wang, R. L., and Nanqi, M. F. : Disinfection Effect of Chlorine Dioxide on Bacteria in Water, *Wat. Res.*, 31(3), 607-613, 1997.
 7. APHA-AWWA-WPCF. : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th ed., Washington. D. C., 1992.
 8. 환경부 : 공정시험방법, 동화기술, 261-268, 1995.
 9. Singer, P. C. : Alternative Oxidant and Disinfectant Strategies for Controlling Trihalometanes Formation, EPA-600/S2-88/044, Cincinnati, Ohio, 1988.