

천연유기물과 모노클로라민의 반응시 유기성 클로라민 생성 Formation of Organic Chloramines during Monochloramination of Natural Organic Matters

이 원 태
Wontae Lee

금오공과대학교 토목환경공학부

School of Civil and Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(Received September 10, 2014; Revised September 16, 2014; Accepted September 19, 2014)

Abstract : This study investigated influence of dissolved organic nitrogen (DON) in natural organic matter (NOM) on the formation of organic chloramines upon monochloramination. Ratios of dissolved organic carbon (DOC) to DON of the 16 NOM isolates ranged from 7 to 47 mg-C/mg-N. Levels of organic chloramines maxed in 24 hours at 0.16 mg-Cl₂/mg-N in average. The yields were relatively lower, but decay of organic chloramines were slower than those upon chlorination. Organic chloramines formed upon monochloramination decreased by 56% in average in 120 h. NOM with lower DOC/DON ratios formed more organic chloramines. NOM fractions such as hydrophobic, hydrophilic, transphilic, and colloidal did not significantly impact formation of organic chloramines. As the monochloramine doses increased, more organic chloramines were produced ($R^2 = 0.91$). Overestimation of disinfection capacity due to the formation of organic chloramines may not be concerns for monochloramine systems since only 6% of monochloramine could be converted to organic chloramines upon monochloramination of NOM.

Key Words : Organic Chloramines, Monochloramine, Natural Organic Matter, Dissolved Organic Nitrogen, Disinfection

요약 : 천연유기물질(NOM)과 모노클로라민이 반응할 때 NOM내 용존유기질소(DON)가 유기성 클로라민의 생성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 실험에 사용된 16가지 NOM의 용존유기탄소(DOC)에 대한 DON의 비(DOC/DON)는 7~47 mg-C/mg-N이었다. NOM 용액의 모노클로라민 반응시 유기성 클로라민 생성 농도는 24시간 후에 최대치(평균값 0.16 mg-Cl₂/mg-N)로 염소반응에 비하여 유기성 클로라민의 생성량은 적었으나, 분해되어 감소되는 속도는 낮아 반응 120시간 후에 최대치 대비 평균 56% 감소되었다. NOM내 DON의 함유비가 높은 경우(DOC/DON 비가 낮은 경우)에 유기성 클로라민의 생성량이 상대적으로 높게 나타났으나, 소수성, 친수성, 중간성, 콜로이드성 등 NOM의 특성에 따른 유기성 클로라민 생성량의 차이는 크지 않았다. 모노클로라민의 주입량을 증가시킬수록 유기성 클로라민 생성량이 선형적으로 증가하였고($R^2 = 0.91$), 주입된 모노클로라민 중 6%가 유기성 클로라민으로 전환되어 모노클로라민 소독시 유기성 클로라민 형성에 의한 소독능 저하는 크게 우려할 바는 아닐 수 있다.

주제어 : 유기성 클로라민, 모노클로라민, 천연유기물질, 용존유기질소, 소독

1. 서론

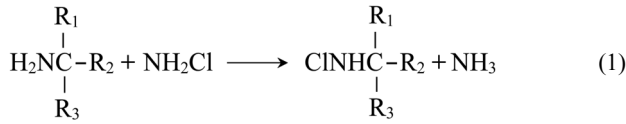
염소는 경제적이고 소독능이 뛰어나며 잔류 소독능이 높아 정수 및 배급수시 가장 많이 사용되는 소독제이나, 염소가 용존유기물과 반응하면 인체에 유해할 수 있는 소독부산물을 생성할 수 있다.¹⁾ 우리나라를 비롯한 여러 나라는 정수 및 배급수 과정에서 발생할 수 있는 소독부산물의 인체유해성을 고려하여 먹는물의 소독부산물 농도를 규제하고 있다. 우리나라는 먹는물의 총트리할로메탄(total trihalo-methanes)과 할로아세트에시드(haloacetic acids)의 농도를 각각 0.1 mg/L 이하로 규제하고 있다. 미국은 총트리할로메탄을 0.08 mg/L 이하, 할로아세트에시드를 0.06 mg/L 이하로 규제하고 있는데, 할로아세트에시드의 경우 5개 중(monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, monobromoacetic acid, dibromoacetic acid)의 합을 사용하고 있어 3개 중(dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, dibro-

moacetic acid)의 합을 사용하는 우리나라 기준에 비해 강화된 수준이다.

먹는물의 소독부산물 발생농도를 낮추기 위해서는 정수시 유기물의 제거율을 높이거나 염소 외의 대체 소독제를 사용할 수 있다.^{1,2)} 대체 소독제 중 오존, 자외선(UV) 등은 염소에 비하여 소독능이 높으나 배급수시 필요한 잔류 소독능이 없거나 아주 낮은 단점이 있어 현재 염소를 대체하는 소독제로 가장 많이 사용되는 것은 클로라민(chloramine)이다. 클로라민은 물속에서 크게 세 가지 형태(NH₂Cl, NHCl₂, NCl₃)로 존재할 수 있는데, 일반적인 지표수의 pH 범위(pH 7-9)에서는 모노클로라민(monochloramine, NH₂Cl)이 95% 이상을 차지한다.³⁾ 클로라민은 소독능이 높고 잔류소독능이 뛰어나 정수 및 배급수시 염소를 대체할 수 있는 잔류 소독제로 사용될 수 있다. 하지만, 물속에 용존유기질소(dissolved organic nitrogen, DON)가 있을 경우, 주입된 모노클로라민(NH₂Cl)이 DON과 반응하여 유기성 클로라민(organic chlo-

† Corresponding author E-mail: wtlee@kumoh.ac.kr Tel: 054-478-7636 Fax: 054-478-7859

ramines)을 형성할 수 있다.³⁾



where R₁, R₂, R₃ : functional groups

유기성 클로라민은 박테리아나 바이러스에 대한 소독능이 아주 낮거나 아예 없다.^{4,5)} 모노클로라민 소독시 유기성 클로라민이 많이 발생된다면 예상했던 소독능을 얻을 수 없는 경우가 발생할 수 있다. 모노클로라민의 정확한 소독능을 파악하기 위해서는 소독시 모노클로라민이 실제 소독에 사용되는 양과 유기성 클로라민의 형성에 사용되는 양의 비율에 대해 이해하는 것이 중요하다. 모노클로라민과 유기질소의 반응시 유기성 클로라민 생성에 대한 선행 연구가 수행되었으나^{3,6,7)} 대부분이 모델 화합물질(예, 아미노산, 유기성 아민, 펩타이드)을 사용한 연구결과이고 자연에서 발생된 천연유기물질(natural organic matter, NOM)에 포함된 유기질소에 의한 유기성 클로라민 생성에 관한 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구는 지표수에서 추출한 천연유기물질(NOM)과 모노클로라민이 반응할 때 NOM내 용존유기질소(DON)가 유기성 클로라민의 생성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. NOM 용액

실험에 사용된 NOM은 총 16가지로 지표수에서 추출되었다.^{8,9)} NOM의 용존유기탄소(DOC)에 대한 DON의 비(DOC/DON)는 7~47 mg-C/mg-N이고, 각 NOM별 자세한 특성은 Lee¹⁰⁾에 정리되어 있다. 초음파를 이용하여 초순수(NANO-pure Infinity, USA)에 NOM을 녹인 후, 콜로이드성 NOM 용액은 여과과정을 생략하고 사용하였고 콜로이드성 NOM을 제외한 NOM은 0.7 μm GF/F (Millipore Corp., USA)로 여과한 용액을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 NOM 용액은 DON 농도를 0.4 mg/L-N으로 맞추고 phosphate buffer를 이용하여 pH 7.5로 맞춘 후 실험에 사용되었다.

2.2. NOM과 모노클로라민의 반응

NOM과 산화제의 반응실험은 다른 언급이 없는 한 pH 7.5, 온도 20°C의 조건에서 수행되었다. 실험에 사용된 모노클로라민 용액은 차아염소산나트륨(Fisher Scientific, USA)과 염화암모늄(Fisher Scientific, USA)을 0.8 mol/mol로 혼합(pH 8.3)하여 매 실험 전에 제조하여 사용하였다.

NOM과 모노클로라민 간의 반응시간이 유기성 클로라민 생성 및 감소에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NOM 시

료 1번을 대상으로 168시간 동안 반응시키며 시간에 따른 모노클로라민 생성량을 관찰하였다. 염소소독공정과의 비교를 위하여 같은 실험조건 하에서 염소와의 반응시 시간에 따른 유기성 클로라민 농도의 변화를 관찰하였다. 이상의 실험에서 산화제(모노클로라민 및 염소)와 DON의 반응비는 0.8 mol/mol이었다.

NOM 1번 시료를 대상으로 시행한 실험결과를 토대로 모든 NOM 용액에 대해 모노클로라민 반응 실험을 하였다. DON 농도를 0.4 mg-N/L로 일정하게 만들었고 DOC 농도는 시료의 유기물 구성특성에 따라 3~20 mg/L의 범위를 나타내었다. 모노클로라민과 DON의 반응비는 앞 실험과 마찬가지로 0.8 mol/mol이었다. 각 NOM 용액에 모노클로라민을 주입한 후 반응시간 2, 24, 120시간 후 시료를 채취하여 유기성 클로라민 농도를 측정하였다.

다음으로 모노클로라민 주입량이 유기성 클로라민 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NOM 시료 5번(가장 높은 유기성 클로라민 생성량을 나타냄)을 이용하여 실험하였다. NOM 시료 5번에 모노클로라민 농도를 증가시키며 반응(pH 7.5, 온도 20°C)시키고 24시간 후에 유기성 클로라민 농도를 측정하였다.

2.3. 분석방법

NOM 용액의 DOC와 DON농도는 Shimadzu TOC-V_{CSH}/TNM-1로 측정하였다. 본 실험에 사용된 NOM 시료는 무기질소(암모니아, 질산염, 아질산염)를 포함하지 않아 총용존질소(total dissolved nitrogen, TDN) 농도와 DON의 농도가 같다. 모노클로라민(monochloramine)은 MonochlorF 시약을 이용하여 측정하였고, MIMS (membrane introduction mass spectrometric)로 검증하였다.¹¹⁾ 총염소(total chlorine)와 유리염소(free chlorine)의 농도는 DPD (N,N-diethyl-p-phenylenediamine) 시약을 이용하여 측정하였고,¹²⁾ 유기성 클로라민 농도는 총염소 농도에서 유리염소 농도를 뺀 값으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간의 영향

Fig. 1은 NOM(1번 시료)과 모노클로라민 간의 반응시간에 따른 유기성 클로라민 생성 및 감소를 나타낸다. 염소소독공정과의 비교를 위하여 같은 조건으로 시행한 염소반응 실험의 결과도 함께 나타내었다. 염소와 반응한 NOM 용액에서는 유기성 클로라민이 10분 안에 빠르게 생성되어 최대치(0.72 mg-Cl₂/mg-N)를 나타내었으며, 이후 유기성 클로라민 생성량은 점차적으로 감소하여 168시간 경과 후에는 검출되지 않았다. 이에 반해 모노클로라민과 반응한 NOM 용액의 유기성 클로라민 농도는 24시간 후에 최대치(0.25 mg-Cl₂/mg-N)를 나타내었으며 염소반응에 비해 유기성 클로라민의 생성량은 적었다. 하지만, 모노클로라민 반응시 생

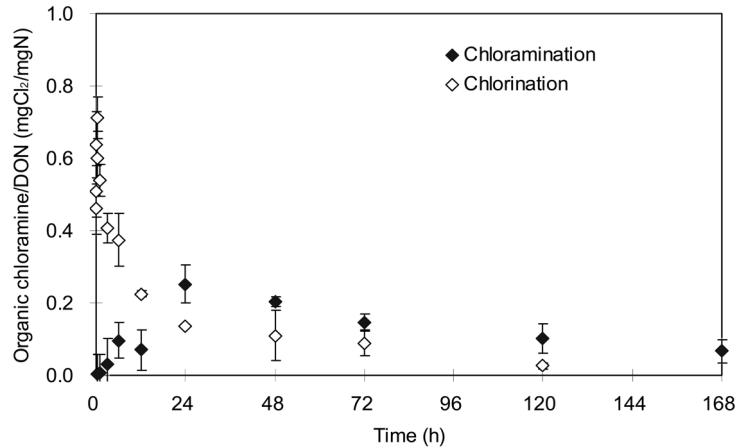


Fig. 1. Comparison of organic chloramine concentrations over time upon chlorination and monochloramination (pH 7.5, 20°C).

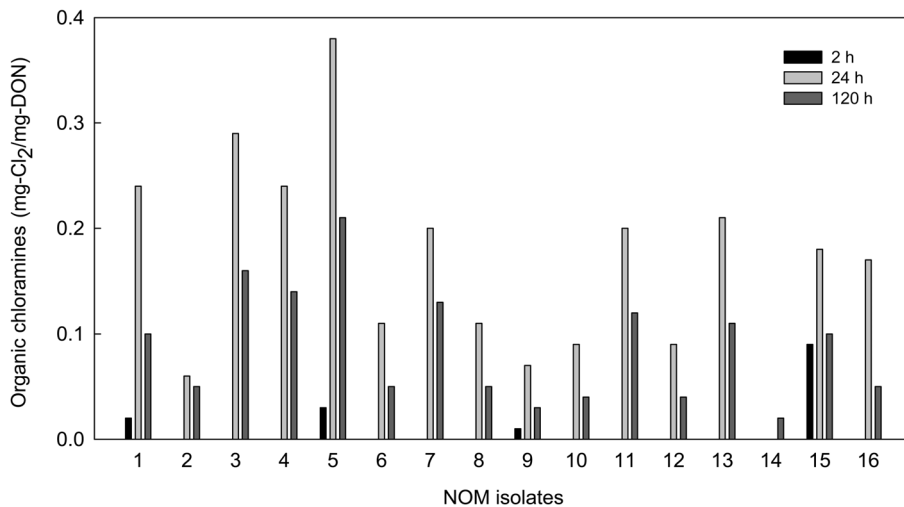


Fig. 2. Variation of organic chloramines over time upon monochloramination of 16 NOM isolate solutions (pH 7.5, 20°C).

성된 유기성 클로라민이 분해되어 감소되는 속도는 낮게 나타나 반응 168시간 후에도 평균 0.05 mg-Cl₂/mg-N를 나타냈다.

이러한 결과는 NOM이 아닌 아미노산이나 유기성 아민을 사용한 이전 연구에서 보고된 결과와 농도의 차이는 있으나 비슷한 경향이라 볼 수 있다. 아미노산 또는 유기성 아민이 염소와 반응할 경우 유기성 클로라민을 생성하는 속도상수(k)는 10⁴ M⁻¹s⁻¹(pH 7)보다 크게 나타난 반면,^{3,7)} 모노클로라민과 반응한 경우의 유기성 클로라민 생성 속도상수(k)는 0.1-15 M⁻¹s⁻¹(pH 7)로 상대적으로 낮게 보고되었다.^{6,13)}

Fig. 1의 실험 결과를 토대로 유기성 클로라민의 농도가 가장 높게 나타난 반응시간(24 h)과 전(2 h), 후(120 h)에 대하여 16개 NOM 용액을 이용하여 같은 실험조건 하에서 모노클로라민 반응실험을 반복하였다(Fig. 2). Fig. 2에 나타난 바와 같이 모든 시료가 유기성 클로라민 농도의 증가와 감소에서 비슷한 경향을 나타내었다. 반응 2시간 후에는 1번을 포함한 네 개의 시료에서 유기성 클로라민이 낮은 농도로 검출되었고, 24시간 후에는 0-0.38 mg-Cl₂/mg-N의 범위(평균값 0.16 mg-Cl₂/mg-N)로 검출되었다. 소수성(hydro-

phobic), 친수성(hydrophilic), 중간성(transphilic), 콜로이드성(colloidal) 등 NOM의 특성에 따른 유기성 클로라민 생성량의 변화는 특별히 나타나지 않았다. 생성된 유기성 클로라민은 반응 120시간 후에는 감소하였는데(평균 농도 0.09 mg-Cl₂/mg-N), 반응 24시간 후의 농도대비 감소비율의 평균은 56%이었다. 유기성 클로라민 농도가 시간의 경과에 따라 감소하는 현상은 생성된 유기성 클로라민의 가수분해와 잔류산화제에 의한 산화 때문으로 판단된다.⁵⁾ 가수분해와 산화에 의한 감소 특성의 차이에 대한 조사는 본 연구에 포함되지 않았다.

3.2. 용존유기질소의 영향

Fig. 3은 모노클로라민 반응 24시간 후의 모노클로라민 소모량당 유기성 클로라민 생성량을 NOM시료의 DOC/DON 비에 대한 함수로 나타낸 것이다. 시료의 양이 많은 5개의 시료에 대해서 같은 조건으로 반복해서 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 NOM의 DOC/DON 비의 범위는 7~47 mg-C/mg-N이었고, 모노클로라민 소모량당 유기성 클로라민 생성량의 범위는 0~0.3 mg-Cl₂ /mg-Cl₂로 나타났다. 실험결과를

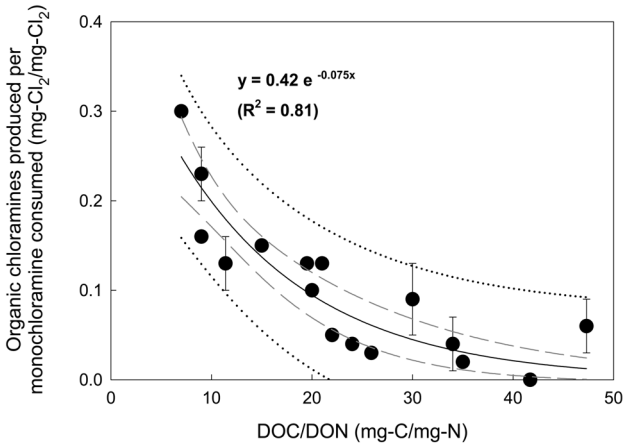


Fig. 3. Organic chloramine yields as a function of DOC/DON ratios (pH 7.5, 20°C). (— 95% confidence, ... prediction bands).

토대로 모노클로라민 소모량당 유기성 클로라민 생성량을 DOC/DON 비의 함수로 나타낼 수 있었다($R^2 = 0.81$).

NOM의 DOC/DON 비가 낮은 경우, 즉 NOM내 DON의 함유비가 높은 경우에 유기성 클로라민의 생성량이 반대의 경우에 비해 상대적으로 높게 나타났다. 하지만 NOM의 특성(소수성, 친수성, 중간성, 콜로이드성)과 유기성 클로라민 생성량간의 상관관계는 낮았다. 한편, 사용된 16개 NOM 용액의 DOC/DON 비는 NOM내 탄소이중결합의 비율을 간접적으로 나타내는 UV흡광도(254 nm)와 상관관계($r = 0.77$)를 나타내었다. 따라서 방향족화합물의 비율이 낮은 경우 (DOC/DON 비가 낮은 경우) 아민(amine)이 전자공여에 의해 모노클로라민과 상대적으로 쉽게 반응한다고 볼 수 있다.

3.3. 모노클로라민 주입량의 영향

모노클로라민 주입량이 NOM용액의 유기성 클로라민 생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 앞의 실험에서 가장 높은 유기성 클로라민 생성량을 나타낸 NOM 용액 5번을 이용하여 실험하였다. Fig. 4는 모노클로라민 농도를 6단계

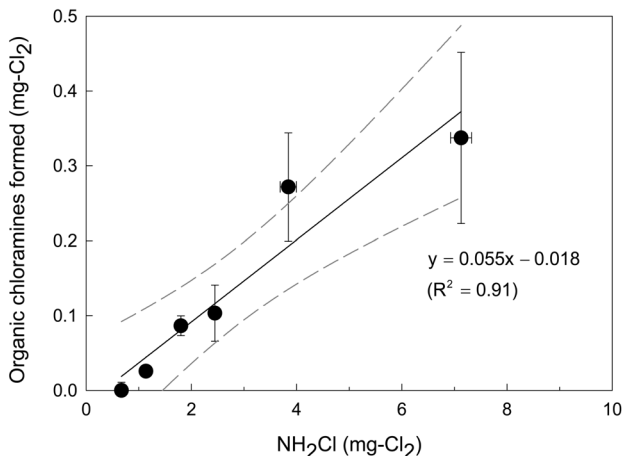


Fig. 4. Organic chloramine formation as a function of monochloramine concentration (pH 7.5, 20°C) (— 95% confidence).

로 증가시키며 같은 조건(pH 7.5, 온도 20°C)에서 반응시키고 24시간 후에 생성된 유기성 클로라민 농도를 측정된 결과이다 (같은 실험 2번 반복). 본 실험의 모노클로라민 주입량 범위 내에서 유기성 클로라민 생성량은 모노클로라민 소모량에 비례하여 증가하였다($R^2 = 0.91$). 실험에 사용된 범위를 초과할 경우 유기성 클로라민 형성과정에서 파괴점 (breakpoint) 현상이 일어날 수도 있으나, 모노클로라민 소모량을 더 높일 경우 유기성 클로라민 분석의 정확도가 낮아져 모노클로라민 주입량을 더 이상 높일 수는 없었다.

실험에 사용된 범위 내에서 모노클로라민 주입량에 대한 유기성 클로라민의 생성율은 0.06 mg-Cl₂/mg-Cl₂이었다. 즉, NOM 용액에 주입된 모노클로라민 1 mg중 6%가 유기성 클로라민으로 전환된 것이다. 현재 결합잔류염소 농도를 측정하는 방식인 DPD 방법은 유기성과 무기성 클로라민을 구분하지 못하고 모두 결합잔류염소로 나타낸다. 따라서 박테리아나 바이러스에 대한 소독능이 아주 낮거나 아예 없는 유기성 클로라민이 생성될 경우 모노클로라민의 실제적인 소독능 보다 과대 평가될 우려가 있다.^{4,5} NOM 용액 5번의 실험결과에 의하면 모노클로라민을 소독제로 사용할 경우 결합잔류염소 중 6% 정도는 유기성 클로라민으로 전환되어 소독능이 낮게 나타난다. 이것은 염소 반응시 소모된 염소의 25%가 유기성 클로라민으로 전환되는 것¹⁰에 비해서는 상대적으로 낮은 수치이므로 모노클로라민 소독시 유기성 클로라민 형성에 의한 소독능 저하는 크게 우려할 바는 아닐 수 있다. 하지만 클로라민 소독시 정확한 소독능 예측을 위해서는 유기성 클로라민의 형성에 대한 고려가 필요하다.

4. 결론

지표수에서 추출한 천연유기물질(NOM)과 모노클로라민의 반응시 유기성 클로라민의 생성 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) NOM 용액의 모노클로라민 반응시 유기성 클로라민 생성 농도는 24시간 후에 최대치(평균값 0.16 mg-Cl₂/mg-N)를 나타내었으며 염소반응에 비하여 유기성 클로라민의 생성량은 적었다. 모노클로라민 반응시 생성된 유기성 클로라민이 분해되어 감소되는 속도는 염소반응에서 생성된 유기성 클로라민에 비해 낮게 나타나, 반응 120시간 후에 최대치 대비 평균 56% 감소되었다.
- 2) NOM의 DOC/DON 비가 낮은 경우, 즉 NOM내 DON의 함유비가 높은 경우에 유기성 클로라민의 생성량이 상대적으로 높게 나타났다.
- 3) 소수성(hydrophobic), 친수성(hydrophilic), 중간성(transphilic), 콜로이드성(colloidal) 등 NOM의 특성에 따른 유기성 클로라민 생성량의 차이는 크지 않았다.
- 4) 모노클로라민의 주입량을 증가시킬수록 유기성 클로

라민 생성량이 선형적으로 증가하였다($R^2 = 0.91$). NOM 용액에 주입된 모노클로라민 중 6%가 유기성 클로라민으로 전환되어 모노클로라민 소독시 유기성 클로라민 형성에 의한 소독능 저하는 크게 우려할 바는 아닐 수 있다. 하지만 클로라민 소독시 정확한 소독능 예측을 위해서는 유기성 클로라민의 형성에 대한 고려가 필요하다.

Acknowledgement

이 연구는 금오공과대학교학술연구비(2011-104-156)에 의하여 지원된 논문임.

KSEE

Reference

- Richardson, S. D., "Disinfection byproducts and other emerging contaminants in drinking water," *Trends Anal. Chem.*, **22**, 666~684(2003).
- Krasner, S. W., McQuire, M. J., Jacangelo, J. C., Patania, N. L., Reagan, K. M. and Aieta, E. M., "The occurrence of disinfection byproducts in U.S. drinking water," *J. Am. Water Works Assoc.*, **81**, 41~53(1989).
- Morris, J. C., "Kinetics of reactions between aqueous chlorine and nitrogen compounds. In: Faust, S. D. and Hunter, J. V. (Eds.)," *Principles and Applications of Water Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 23~53(1967).
- Feng, T. H., "Behavior of organic chloramine in disinfection," *J. Water Pollut. Control Fed.*, **38**(4), 614~628(1966).
- Wolfe, R. L., Ward, N. R. and Olson, B. H., "Interference in the bactericidal properties of inorganic chloramines by organic nitrogen compounds," *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), 1192~1195(1985).
- Isaac, R. A. and Morris, J. C., "Transfer of active chlorine from chloramine to nitrogenous organic compounds. 2. Mechanism," *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 810~814(1985).
- Yoon, J. and Jensen, J. N., "Distribution of aqueous chlorine with nitrogenous compounds-chlorine transfer from organic chloramines to ammonia," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(2), 403~409(1993).
- Mash, H., Westerhoff, P. K., Baker, L. A., Nieman, R. A. and Nguyen, M. L., "Dissolved organic matter in Arizona reservoirs: Assessment of carbonaceous sources," *Org. Geochem.*, **35**(7), 831~843(2004).
- Croue, J. P., Korshin, G. V. and Benjamin, M., "Characterization of natural organic matter in drinking water," American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO (1999).
- Lee, W., "Influence of dissolved organic nitrogen on organic chloramine formation during chlorination," *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **33**(7), 487~490(2011).
- Lee, W., Westerhoff, P., Yang, X. and Shang, C., "Comparison of colorimetric and membrane introduction mass spectrometry techniques for chloramine analysis," *Water Res.*, **41**(14), 3097~3102(2007).
- APHA, AWWA, WEF, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," American Public Health Association, Washington, DC(1998).
- Snyder, M. P. and Margerum, D. W., "Kinetics of chlorine transfer from chloramine to amines, amino acids, and peptides," *Inorg. Chem.*, **21**, 2545~2550(1982).