ISSN(Print): 1225-7672 / ISSN(Online): 2287-822X
DOI http://dx.doi.org/10.11001/jksww.2015.29.5.575

정수장 현장제조염소의 브로메이트와 클로레이트의 생성 특성연구

Study on disinfection by-products formation according to kind of salt in on-site production

민병대·정현미·김태욱·박주현*
Byungdae Min·Hyenmi Chung· Taewook Kim·Juhyun Park*

국립환경과학원 상하수도연구과
Water Supply and Sewerage Research Division, National Institute of Environmental Research Environmental Research Complex, Hwangyeong-ro 42, Seo-gu, Incheon, Korea

ABSTRACT

Although disinfection in drinking water treatment plants provides a safer water supply by inactivating pathogenic microorganisms, harmful disinfection by-products may be formed. In this study, the disinfectant, chlorine, was produced on-site from the electrolysis of salt (NaCl), and the by-products of the disinfection process, bromate and chlorate, were analyzed. The provisional guideline levels for bromate and chlorate in drinking water are 10 μg/L and 700 μg/L, in Korea, respectively. Bromide salt was detected at concentrations ranging from 6.0 ~ 622 mg/kg. Bromate and chlorate were detected at concentrations ranging from non-detect (ND) ~ 45.3mg/L and 40.5 ~ 1,202 mg/L, respectively. When comparing the bromide concentration in the salt to the bromate concentration in the chlorine produced by salt electrolysis, the correlation of bromide to bromate concentration was 0.870 (active chlorine concentration from on-site production: 0.6-0.8%, n=40). The correlation of bromate concentration in the chlorine produced to that in the treated water was 0.866.

Key words: On-site production of chlorine, Bromate, Bromide, Disinfection by-products, Liquid chlorine

주제어: 현장제조염소, 브로메이트, 브롬, 소독부산물, 액체염소

1. 서 론

정수처리 공정 중 소독공정은 수인성 질병을 유발할 수 있는 미생물을 불활성화 시켜 소비자에게 공중 보건상 안전한 물을 공급하기 위해 실시하지만, 소독과정에서 소독부산물이 생성됨으로써 수돗물 2차 오염을 발생시킬 수 있다. 수돗물에서 소독부산물은 소독제가 유기물질 또는 브롬 등과 같은 무기물과 반응하여 생성되는 경우가 있으며, 또한 소독제 생산과정에서 형성된 소독제 자체의 불순물은 소독제 투여량이 증가될 경우 검출될 수 있다.

물의 소독 및 잔류염소를 유지시키기 위하여 보편적으로 염소소독을 하며, 소독제 방식으로는 염소가스(액화염소), 현장제조염소, 차아염소산나트륨 용액 등이 있다(Stanford, et al, 2011, Elena, et al., 2012, Pisarenko, et al, 2010). 국내에서는 현재 염소가스, 차아염소산나트륨, 현장제조염소 순으로 널리 사용하고 있으나, 안전에 대한 인식이 높아짐에 따라, 염소가스 시설의 누출사고 및 안전성 우려로 시판차아염소산염

Received 21 August 2015; Revised 12 October 2015; Accepted 13 October 2015
*Corresponding author: Ju-hyun Park (E-mail: soyang@korea.kr)

또는 현장제조염소 사용이 증가하고 있다.

현장제조염소는 현장에서 소금물을 전기분해하여 차아염소산나트륨 용액을 생산(유효염소 약 0.8%) 하는 것으로 염소가스와 동일한 소독효과와 잔류성을 가지고 있다. 차아염소산나트륨이 만들어지는 과정은 식 (1)과 같다(Shane, et al., 2009).

$$NaCl + H_2O + 2e^- \rightarrow NaOCl + H_2\uparrow \quad (1)$$

현장에서 염소를 제조하는 과정에서는 불순물이 생성될 수 있는데, 대표적으로 알려진 유해물질은 브로메이트와 클로레이트이다. 브로메이트는 현장제조염소의 원료 내에 존재하는 소금의 미네랄 성분 중 하나인 브롬이온이 전기적 반응을 통하여 생성a)될 수 있다. 또한, 브로메이트는 원수에 브롬이온이 존재할 경우 오존을 이용한 고도처리에서 소독부산물로 생성될 수 있으며, 소독제인 차아염소산나트륨에 불순물로 함유되어 있어 소독과정에서 2차 오염을 유발할 수 있다(Yu, et al., 2013, Rafaed, et al., 2010). 브로메이트의[1]생성은 원수에 존재하는 암모니아성질소의 농도, 오존사용량, pH, 유기물농도, 계절적 영향 등 다양한 인자와 관련이 있다고 보고되고 있다(Cotruvo, et al., 2005, NIER, 2013, Zhang, et al., 2008, Uyak and Toroz, 2007).

클로레이트는 염소이온이 산화하여 생성되는 이온으로 유리염소의 전기화학반응을 통하여 생성된다. 일반적으로 오존 및 OH라디칼과 유리염소가 반응하여 클로레이트가 생성된다고 알려져 있다(Hosseini, et al., 2009, Korn, et al., 2002).

브로메이트는 현재 국내 먹는물 감시항목의 관리항목으로 관리기준을 10 μg/L로 설정되어 있고, 클로레이트의 경우 염소이온이 산화하여 생성되는 이온으로 먹는물감시항목 관리기준 700 μg/L로 설정되어있다(ME, 2014). 본 논문에서는 현장제조염소를 사용하는 정수장을 대상으로 소독부산물인 브로메이트 및 클로레이트의 검출 원인 규명에 초점을 맞추어, 현장에서 염소를 제조하여 사용할 경우 원료인 소금의 종류에 따른 브롬이온의 함량을 조사하고, 현장에서 제조된 소독제 내의 브로메이트 및 클로레이트 농도와 이에 따른 정수처리 후 처리수에서의 브로메이트와 클로레이트 농도에 대해 조사하였다. 또한, 염소주입에 따른 먹는물 수질감시항목 권고치를 초과할 우려가 있는 수준의 농도를 산정, 검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 분석대상 및 시료채취

국내 정수장 중 설문조사를 통하여 확인된 현장제조염소시설 40개소를 대상 (Fig. 1)으로 실제 현장에서 차아염소산나트륨을 만들기 위한 원료인 소금을 수집하여 소금 내 브롬농도를 분석하였다. 또한 현장에서 전기분해하여 제조된 차아염소산나트륨과 정수처리가 완료되어 공급되는 정수를 채수하여 브로메이트와 클로레이트의 농도를 조사하였다. 시료는 3월에서 5월 사이에 채수하였다.

Fig. 1. Target water purifying plant using on-site chlorine production.

1) 브로메이트는 브롬이온의 산화에 의하여 브로메이트가 생성된다고 알려져 있다.
$Br^- \rightarrow$ "reactive bromine" $\rightarrow BrO_3^-$
reactive bromine반응은 3개의 물질로 dibromine, hypobromous acid, hypobromite ion으로 반응하며 pH에 따라 존재하는 이온이 다르게 나타난다.
수중 Dibromine (Br2)는 오직 pH가 5.5보다 작을 때만 존재할 수 있다. 따라서 일반적인 수중에서의 Hypobromous acid와 Hypobromite ion으로 존재하고 화학식은 아래와 같이 평형을 이룬다.
$HOBr \Leftrightarrow H^+ + OBr^-$
20°C에서 pH 8.8보다 작을 경우 HOBr이 더 많이 존재하게 되고 pH 8.8보다 클 경우 OBr^-가 더 많이 존재하게 된다(Gunten and Pinkernell, 2000, Haag and Hoigne, 1983, Fang and shang, 2012).

2.2 실험방법 및 조건

소금 내 브롬이온 함량을 분석하기 위해 소금을 105℃에서 2시간 건조 시킨 후 데시케이터에서 보관하였다. 이 시료 1g을 정확히 달아 증류수로 1L로 하여 조제 하였고, 0.2μm 필터를 이용하여 여과한 후 희석배수 100배, 1000배, 5000배, 10000배 등 다양하게 희석하여 분석하였다. 또한 현장제조염소에서 제조된 차아염소산나트륨 내 브로메이트와 클로레이트의 분석조건은 Fig. 2와 같이 시료를 0.2μm의 필터로 여과한 후 1000배, 10000배 희석하여 EPA method 300.0과 300.1에 따라 분석하였고, 정수처리 후 처리수에서의 측정은 희석을 하지 않고 분석하였다. 브로메이트와 클로레이트 분석 시, 염소이온의 방해를 받는 시료는 은이온 카트리지, 바륨 카트리지, 수소 카트리지를 사용하여 전처리한 후, 10배, 100배, 1000배, 5000배, 10000배 희석하여 분석에 사용하였다. 분석장비로 Metrohm 850 IC를 이용하였고, IC분석 조건은 Table 1과 같이 Column은 Metrosep ASUPP7-250, Sample loop는 250μL, eEluent는 2.5mM Sodium Carbonate in Ultrapure Water을 조제하여 사용하였으며, Rinsing solution은 Deionized water, Flow는 0.7mL/min으로 하였다.

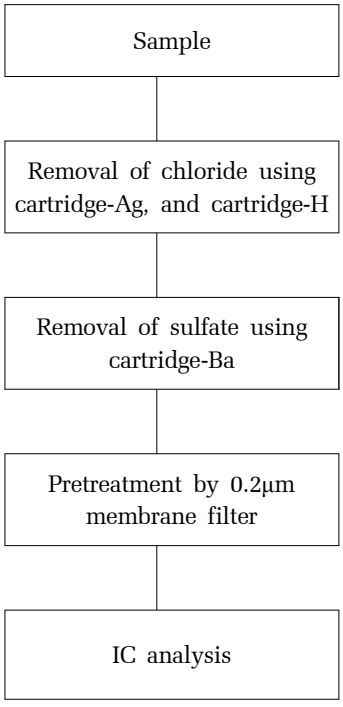


Fig. 2. Analysis method of bromide, bromate, and chlorate.

Table 1. Analytical condition of bromide, bromate, and chlorate

Items	Parameters
Analysis instrument	Metrohm 850
Column	Metrosep ASUPP7-250
Sample loop	250μL
Eluent	3.5mM sodium carbonate in ultrapure water
Regeneration solution	100mM sulfuric acid
Rinsing solution	Delonized water
Flow	0.7mL/min

3. 결과 및 고찰

3.1 소금 내 브롬농도에 따른 브로메이트와 클로레이트 농도

소금 내 브롬농도를 확인하기 위해, 전국 정수장 중 염소처리를 위해 현장에서 제조하는 시설 40개 정수장을 대상으로 원료인 소금을 받아 소금 내 브롬함유량을 조사하였다. 얻어진 소금은 해안염과 내륙염으로 분류하여 나타내었다[2]. 40개 정수장 중에서 내륙염을 사용하는 업체는 A사 5개소, B사 8개소, C사 1개소, D사 3개소, 기타업체 6개소, 해안염을 사용하는 업체는 단일업체로 E사 17개소로 구분되었으며,업체별 브롬 함유량 및 브로메이트와 클로레이트의 농도를 조사하였다. 내륙염을 사용하는 A~D사의 소금 내 브롬함유량을 조사한 결과, 6.0~20.0 mg/kg, 평균 9.1 mg/kg의 농도로 나타났으며, 기타업체에서는 7.0~17.0mg/L, 평균 13.7 mg/kg의 농도범위를 보였다. 해안염을 사용하는 E사의 경우, 360~622 mg/kg, 평균 514 mg/kg의 브롬농도로 나타났다(Fig. 3). 내륙염에서 브롬의 최대농도는 20 mg/kg, 해안염에서 최대 622 mg/kg

2) 국내 정수장에서 사용되는 소금으로 해안에서 생산되어 정제된 소금 (이하 해안염), 내륙지역에서 생산되어 정제된 소금(이하 내륙염)으로 분류할 수 있다. 내륙염은 국내로 수입되어 들어오는 제품으로 주로 중국 내륙지역에서 생산된 소금이다. 과거 바다지역이었지만, 오랜 시간이 지나면서 지각변동 및 풍화작용 등에 의해 바닷물이 갇혀 육지에 남아져 있는 형태를 가지고 있다. 이러한 내륙염으로 사용되는 소금은 주로 염수로 존재하여 지하 약 200-300m의 고농도 염수를 채취하여 이온교환수지 등을 이용하여 정제시켜 재결정한 형태로 소금이 만들어진다. 또한 오랜 시간 육지에 존재하면서, 빗물 등의 영향으로 미네랄의 상당부분이 씻겨 내려가 염분만 남아 있는 상태로 존재하는 경우가 많다고 한다.

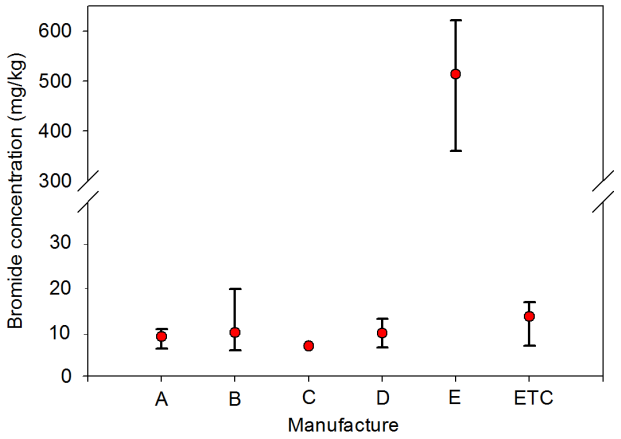


Fig. 3. Bromide concentration of each manufacture in salt(A, B, C, D and ETC are inland salt, E is seaside salt).

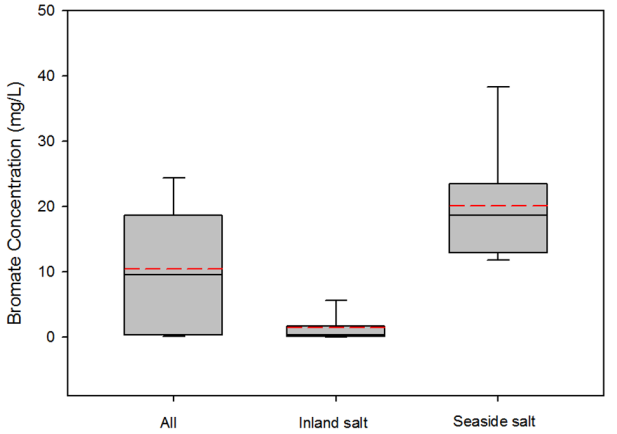


Fig. 4. Bromate concentration in sodium hypochlorite made on-site.

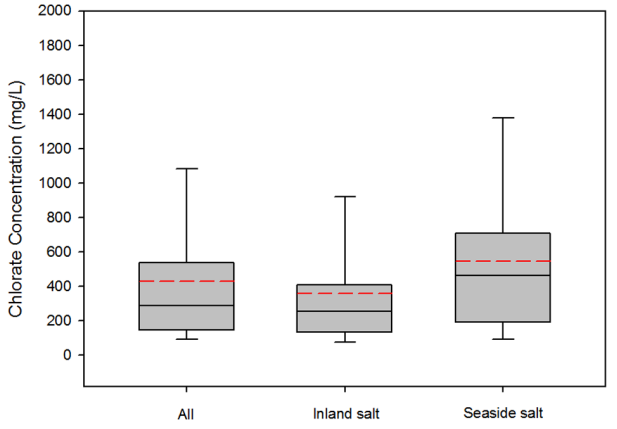


Fig. 5. Chlorate concentration in sodium hypochlorite made on-site (All : 40, Inland salt : 23, Seaside salt : 17).

으로 조사되었다. 내륙염에 비해 해안의 고농도 염수를 이용한 정제염의 경우, 약 30배 정도로 브롬농도가 높게 나타났다. 해안염의 경우, 고농도의 미네랄을 함유하고 있는 바닷물을 이용하여 정제하였기 때문에 브롬 함량이 내륙지역에서 생산되어 정제된 소금보다 높은 농도로 존재하고 있는 것으로 판단된다.

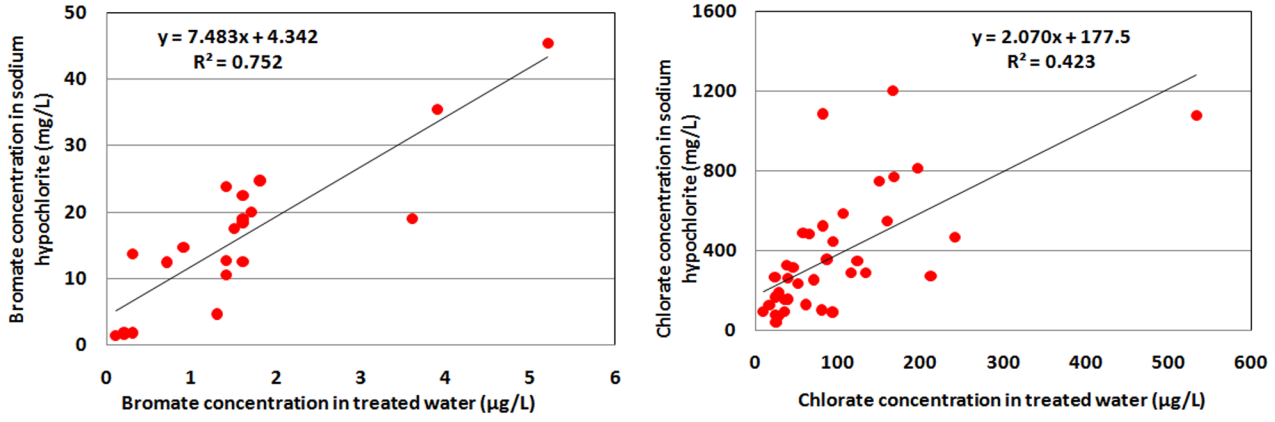
본 연구결과에 나타난 소금 내 브롬의 최대 농도는 일본염공업회가 2008년(JSIA, 2015)에 조사한 소금 내 브롬 최대 농도인 1,200 mg/kg과 Yasushi가 1999에 조사한 브롬의 최대 농도인 1,638 mg/kg(Yasushi, et al., 1999)의 절반 이하의 수준을 나타냈다.

소금을 전기분해 하여 생산한 현장제조염소인 차아염소산나트륨 자체가 포함하고 있는 클로레이트와 브로메이트 농도를 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 생산된 차아염소산나트륨 내 존재하는 브로메이트를 분석한 결과 전체 대상시료에서 N.D.~45.3 mg/L(평균 10.5 mg/L)을 나타냈다. 내륙염의 경우 N.D~9.6 mg/L(평균 1.4 mg/L)으로, 해안염의 경우 10.5 mg/L~45.3 mg/L(평균 20.1 mg/L)로 조사되었다. 내륙염보다 해안염에서 브로메이트의 생성량이 평균 14.4배 높게 검출되는 것으로 나타나, 제조원료인 소금 내 포함되어 있는 브롬의 함량이 브로메이트 생성을 크게 좌우하는 것으로 확인되었다.

차아염소산나트륨 내 존재하는 클로레이트를 분석한 결과 전체 대상시료에서 41 mg/L~1,202 mg/L(평균 366 mg/L)로 나타났다. 내륙염의 경우 41 mg/L~1,079 mg/L(평균 306 mg/L)으로 나타났고, 해안염의 경우 90 mg/L~1,202 mg/L(평균 461 mg/L)으로 나타났다. 브로메이트와 달리 클로레이트 농도는 소금의 종류에 크게 좌우되지 않는 것으로 나타났다. 클로레이트의 경우, 차아염소산나트륨의 보관온도 및 보관시간에 따라 크게 증가한다고 알려져 있어(NIER, 2013) 현장제조염소내 클로레이트 관리는 제조원료의 선택 등을 포함한 생산공정 보다는 상대적으로 생산 후 보관과정에서 적정관리가 더욱 중요하다고 판단된다.

3.2 현장제조염소와 정수 내 브로메이트와 클로레이트의 관계 및 염소소독 제안

현장에서 제조된 차아염소산나트륨내 브로메이트와 정수처리 후의 정수에서 브로메이트와의 상관성은 0.866으로 의미있게 나타나(R2 0.752), 제조된 차아염소산나트륨 내 브로메이트 함량이 정수의 브로메이트



(a) Bromate (b) Chlorate

Fig. 6. Relation of bromate and chlorate concentrations in sodium hypochlorite and in treated water.

적정관리에 있어 중요 요소임을 확인하였다(Fig. 6). 차아염소산나트륨 내 함유된 브로메이트 농도는 현장제조염소의 원료가 되는 소금에서의 브롬 농도와 유의한 상관성 0.870 (n=40, R2는 0.770)을 나타내었다(Fig.7). 따라서 현장제조염소의 원료인 소금 내 브롬 함량이 높게 검출되면 정수처리 후 브로메이트의 농도가 높게 검출되기 때문에 브로메이트 관리에 어려움을 겪고 있는 정수장의 경우는 특히 소금 선택에 있어 신중할 필요가 있다고 판단된다.

현장에서 제조된 차아염소산나트륨 내 클로레이트와 정수처리 후의 정수에서 클로레이트와의 상관성은 0.634 (n=40)으로 나타났으며, R2는 0.423로 나타났다(Fig. 6).

브로메이트와 마찬가지로 정수중의 클로레이트 농도를 결정하는데 있어 소독제 자체가 갖고 있는 클로레이트의 함량이 중요하다는 것을 보여주었다.

클로레이트의 경우는 제조된 후 보관과정에서 추가 생성될 수 있으며 보관온도 및 보관시간 등에 크게 영향을 받기 때문에(NIER, 2013) 제조후의 유지관리에 세심한 주의가 필요하다.

소독제 자체가 갖고 있는 클로레이트 및 브로메이트 함량과 염소주입률에 따라 정수에서 해당 유해물질의 노출 농도가 결정된다. 정수처리 과정 및 배급수 과정에서 미생물의 불활성화를 유지하기 위해서는 일정농도 이상의 염소주입률이 필요하며, 원수의 수질이 악화되거나 및 특정 유해물질 제거가 필요한 경우에는 정수처리 공정에서 염소 주입량이 크게 늘어날 수 있다. 현재 잔류염소의 기준치는 0.1 ~ 4 mg/L이며,

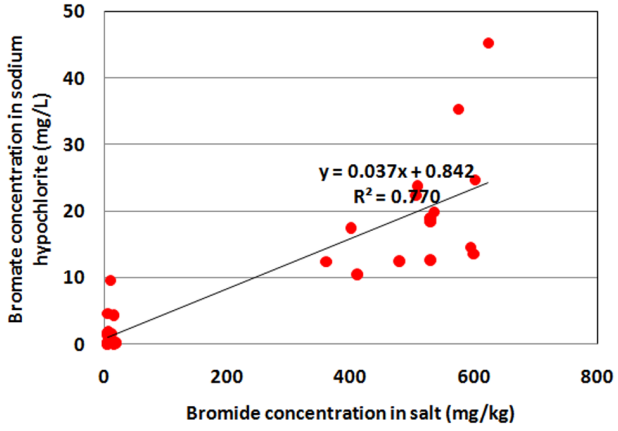


Fig. 7. Relation of bromate concentrations in sodium hypochlorite with bromide concentration in salts.

원거리 수도꼭지에서도 잔류염소를 0.1 이상 유지하고 안전한 수돗물을 공급하기 위해 정수장에서는 잔류염소 농도를 1 mg/L이하로 하여 배수하고 있다. 본 연구결과를 토대로 시나리오를 가정하여 주입량과 정수 농도를 모의 산정 해 보면, 현장제조염소로 염소를 제조 하는 경우, 만들어지는 유효염소의 농도는 0.6~0.8 %로 조제되고, 브로메이트의 생성농도는 최대 45.3 mg/L, 클로레이트의 최대 농도는 1,202 mg/L로 산정되어, 브로메이트와 클로레이트의 먹는물 권고치 유지를 위한 염소의 최대 주입농도는 각각 1.8 mg/L, 4.7 mg/L로 나타났다.

연중 원수의 수질이 양호한 경우에는 염소주입률을 낮게 유지함으로써 최고농도의 불순물을 갖고 있는 차아염소산나트륨으로도 운영관리가 가능하나, 암모니아 농도가 높거나, 전염소 처리가 필요한 경우 염소

주입율 증가로 정수에서 브로메이트 및 클로레이트가 먹는물 감시항목 권고치를 초과할 우려가 있다.

먹는물에서 현장제조염소로 인한 소독부산물의 안전관리를 위해서는 소독제의 불순물 규격을 엄격히 설정하여 관리하고, 원료의 적절한 선택 및 제조 공정에서 최적의 운전조건 도출 등 지속적인 연구 개발노력이 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서 조사된 결과에서는 소금의 제조사별 브롬의 함유량이 차이를 나타냈고, 내륙염 또는 해안염 등 소금의 지역별 특성에 따라 브롬의 함유량 차이를 보였다. 소금을 전기분해하여 생산된 차아염소산나트륨 중에 클로레이트와 브로메이트 농도를 분석한 결과 클로레이트의 경우 전체 대상시료에서 41 mg/L~1,202 mg/L 의 농도로 평균 431 mg/L로 검출되었다. 브로메이트의 경우 전체 대상시료에서 N.D.~45.3 mg/L, 평균 10.5 mg/L로 검출되었으며, 내륙염의 경우 N.D~9.6 mg/L, 평균 1.4 mg/L, 해안염의 경우 10.5 mg/L~45.3 mg/L, 평균 20.1 mg/L로 검출되어 내륙염보다 해안염에서 브로메이트의 생성량이 평균 14.4배 높게 검출됨을 알 수 있었다. 또한 소금내 브롬농도와 현장에서 제조된 차아염소산나트륨내 브로메이트 농도와의 상관성은 0.870으로 나타났으며, 생산된 차아염소산나트륨내 브로메이트와 정수처리후 정수에서의 브로메이트와의 상관성은 0.866으로 나타났기 때문에 소금내 브롬함량이 중요하게 나타났다.

현재 국내에서는 염소가스 시설의 누출사고 및 안전성이 제기가 되고 있어, 시판되는 차아염소산을 사용하거나, 현장에서 소금을 전기분해하여 염소성분을 생성하는 소독제 사용이 활발히 검토되고 있다. 특히, 원수의 암모니아 농도가 증가함에 따라 염소요구량도 증가하여 염소 내 불순물인 브로메이트와 클로레이트가 먹는물 감시항목 권고기준을 초과할 가능성이 있기 때문에 정수처리 공정에서 경제성 및 불순물 농도 등을 고려하여 대응할 필요성이 있다.

사 사

본 연구는 2015년도 국립환경과학원 박사후연수과정 지원사업에 의해 이루어진 것임

References

Cotruvo, J., Fawell, J. K., Giddings, M., Jackson, P., Magara, Y., Ohanian, E. (2005). Bromate in drinking water, World Health Organization.

Elena, R., Petra, B., Danila, T., Paolo, L., Elisa, C., Gianni, A., Mark, J. N., guglielmina, F., Gabriella, A. (2012). Trihalomethanes, chlorite, chlorate in drinking water and risk of congenital anomalies: A population-based case-control study in Northern Italy, Environmental Research, 116, 66-73.

Fang, J. Y. and Shang, C. (2012). Bromate formation from bromide oxidation by the UV/persulfate process, Environmental Science and Technology, 46, 8976-8983.

Haag, W. R. and Hoigne, J. (1983). Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, Environmental Science and Technology, 17, 261-267.

Hosseini, S. G., Pourmortazavi, S. M., Gholivand, K. (2009). Spectrophotometric determination of chlorate ions in drinking water, Desalination, 245, 298-305.

Japan Salt Industry Association (2015). http://www.sijoho.com/s03/03.html (July 7, 2015).

Korn, C., Andrews, R. C., Escobar, M. D. (2002). Development of chlorine dioxide-related by-product models for drinking water treatment, Water Research, 36, 330-342.

Ministry of Environment. (2014). Notification regarding drinking water quality monitoring operating items, Ministry of Environment Notification 2014-129.

National Institute of Environmental Research. (2013). Standardization of chemicals and materials for water treatment and distribution, 11-1480523-001714-01.

Pisarenko, A. N., Stanford, B. D., Quinones, O., Pacey, G. E., Gordon, G., Snyder, S. A. (2010). Rapid analysis of perchlorate, chlorate and bromate ion in concentrated sodium hypochlorite solutions, Analytica Chimica Acta, 659, 216-223.

Rafaed, J. G. V., Leite, M. V. O. D., Hierro, J. M. H., Alfageme, S. D. C., Hernandez, C. G. (2010). Occurrence of bromate, chlorite and chlorate in drinking waters disinfected with hypochlorite reagents, Science of the Total Environment, 408, 2616-2620.

Shane, A., Benjamin, D., Aleksey, N., Gilbert, G., Mari, A. (2009), Hypochlorite, American Water Works Association

and Water Research Foundation,

Stanford, B. D, Pisarenko, A. N., Snyder, S. A., Gordon, G. (2011). Perchlorate, bromate, and chlorate in hypochlorite solutions: Guidelines for utilities, American Water Works Association, 103, 1-13.

Uyak, V. Toroz, I. (2007). Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply, Journal of Hazardous Materials, 149, 445-451.

von Gunten, U. and Pinkernell, U. (2000). Ozonation of bromide-containing drinking waters: a delicate balance between disinfection and bromate formation, Water Science and Technology, 41, 53-59.

Yasushi, N., Hitomi, N., Akihiro, K., Tomio, S., Hiroshi, I. (1999). Quality of common Salt, The Japan Society of Cookery Science, 32, 1-12.

Yu, Y. L., Cai, Y., Chen, M. L, Wang, J. H. (2013). Development of a miniature dielectric barrier discharge-optical emission spectrometric system for bromide and bromate screening in environmental water samples, Analytica Chimica Acta, 1-7.

Zhang, T., Chen, W., Ma, J., Qiang, Z. (2008). Minimizing bromate formation with cerium dioxide during ozonation of bromide-containing water, Water Research, 42, 3651-3658.