

上水 鹽素 消毒에 의한 클로로페놀 生成에 관한 研究

鄭 勇·權 肅·杓·朴 河 永

延世大學校 保健大學院

(Received October 4, 1979)

Yong Chung, Sook-pyo Kwon and Ha-young Park

Graduate School of Health Science and Management, Yonsei University, Seoul 120, Korea

A Study on Production of Chlorophenols by Chlorination of Drinking Water

Abstract—Chlorination to polluted water can produce chlorocompounds which may impair human health. It has been discussed that chlorophenols would be one of undesirable substances in drinking water. This study was undertaken to investigate the production mechanism of chlorophenols by chlorination in the disinfection of water and to determine pollution levels of phenols as precursor of chlorophenols and chlorophenols in some sewage, stream water and tap water in the vicinity of Seoul from January to September, 1979. By chlorination with hyperchlorite to phenols in distilled water, o-chlorophenol was predominantly produced at the concentration of less than 10 ppm of free chlorine. o-Chlorophenol, 2,6-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenol were also produced by chlorination with the concenration from 20 to 100 ppm of free chlorine. From the concentration of 100ppm of free chlorine to 200ppm, o-Chlorophenol was vanished and 2,6-dichlorophenol and 2,4-dichlorophenol were determined. Phenols originated from night soil, municipal sewage and stream were determined at 49.15 ppm, 0.095 ppm and 0.003 ppm in average respectively. About 87 and 88 per cent of phenols in sewage and night soil were biodegradated by aeration for 10 days and 74 and 51 per cent of phenols in sewage and night soil by spontaneous settling for 10 days. From the tap water in Seoul during summer, 1979, chlorophenols were identified; they were average 0.042 ppb of o-chlorophenol, 0.033 ppb of 2,6-dichlorophenol and 0.003 ppb of 2,4-dichlorophenol respectively. With the above result and discussion, it is considered that chlorophenols should be controlled from the source as well as chlorination in water purification.

염소는 1896년 처음으로 상수 소독에 사용된 이래로 가장 경제적이고 효과적이며 편리한 상수의 소독제로 널리 사용되고 있다¹⁾.

상수의 염소 소독은 수중 병원체를 살균할 뿐 아니라 그 진류성은 병원체의 재침입을 막는 역할도 한다²⁾.

염소는 살균력 이외에도 강력한 산화작용으로 무기물 및 유기물을 산화시키고 폐하수의 BOD를 감소시키며 냄새 및 색의 원인을 제거시키기도 하므로 근래에는 폐하수처리에도 응용되기도 한다³⁾.

최근 인구의 증가와 각종 산업시설의 증대로 인하여 막대한 양의 도시하수와 공장폐수가 배출되고 있으므로 이는 수질오염의 가장 큰 원인이 되고 있다.

현재 우리나라에는 대도시 및 공업단지에서 배출되는 폐하수는 거의 완전처리를 하지 못하고 하천에 방류되고 있다. 그러므로 우리나라의 주요 수자원인 4대강의 수질이 매우 오염되어 있어 상수원 또는 각종 산업용수로서의 이용과 국민건강에 미치는 영향에 관하여 많은 논란을 일으키고 있는 실정이다^{5)~13)}.

상수원에 오염된 각종 배출물은 상수처리과정을 통하여 어느 정도정수되지만 주로 병원성 세균의 멸살과 재오염방지를 위해 상수처리 과정중 염소소독을 하게 된다. 그러나 상수원에 오염된 각종 물질들은 염소소독으로 각종 염소화합물을 형성한다^{13)~16)}.

이들 화합물중에는 chlorophenol과 같이 불쾌한 취미를 나타내는 것도 있으며 이들을 함유한 물은 각종 생물에 유독작용을 나타내기도 한다¹⁷⁾.

Mickinney 등은¹⁸⁾ 생쥐를 실험동물로 사용한 경우, 솟돌물과 수돗물을 정제하여 이들을 투여한 결과 수돗물을 그대로 투여한 군에서 출산률은 낮아졌으며 사산률과 미숙태아 발생률은 높아졌다고 보고하였다.

Mitsuda, 등(1963년)¹⁹⁾에 의하면 각종 chlorophenol 화합물이 쥐의 간세포 mitochondria에서 산화인산반응 (oxidative phosphorylation)을 저해한다고 보고하고 있다.

또한 Bubnov, 등은²⁰⁾ o-chlorophenol의 투여는 현저한 신장장애, 간조직의 지방침윤, 위 및 장점막의 괴사를 일으킨다고 보고하였다.

Deichmann, W 등²¹⁾에 의하면 인간에 대한 penta-chlorophenol의 급성 혹은 단성독성은 체중감소, 피로, 혈기증, 정신쇠약, 두통, 식욕감퇴, 구토, 호흡곤란, 고열, 심장빈맥, 간장비대, 발한, 그리고 기초대사율의 증가를 나타낸다고 보고했다.

최근 정²²⁾의 연구결과에 의하면, chlorophenol 화합물은 체중감소와 간장비대를 초래하고 혈액중의 hemoglobin과 hematocrit ratio를 저하시키며 또한 혈청중 albumin/globulin(A/G)를 저하시키고 간조직 mitochondria의 호흡을 억제하며, 또한 골수세포 염색체에도 영향을 미쳐 이상염색체의 출현과 중기분열상의 중지현상을 나타낸다고 한다.

이렇게 유독한 chlorophenol 화합물은 오염된 잔류성 농약 및 PCB(poly chlorinated biphenyls) 등에서 유래하기도 하나 분뇨등의 배출하수 및 공장폐수의 phenol 화합물에 염소소독을 함으로써 생성되기도 한다.

그러나 아직까지 phenol 화합물이 염소소독에 의해 chlorophenol 화합물이 생성되는 확실한 기전에 대하여서는 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 저자는 상수소독과정중 chlorophenol 화합물의 생성기전을 조사연구하고, 또한 몇 수돗물에 대하여 phenol 및 chlorophenol 화합물의 오염도를 측정하여 몇 가지 결과를 얻었기에 이에 보고한다.

실험 방법

Chlorophenol 화합물의 생성과 확인——1) chlorophenol 화합물의 생성실험 : 일정한 농도(10 ppm)의 phenol 수용액에 염소(고도표백분, 유효염소 약 50%)를 각종 농도 (0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 100.0ppm)가 되도록 투입하고 약 30분 실온에 방지한 후 염소소모량(chlorine demand)에 따른 phenol 량의 감소와 chlorophenol 화합물의 생성량을 측정하였다.

이때 chlorophenol 화합물의 양은 standard methods for the examination of water and wastewater²³⁾의 aminoantipyrine method로 측정하였다.

이들 화합물의 확인은 thin layer chromatography (TLC) 및 gas chromatographic method로 실시하였다²⁴⁾.

TLC의 전개액은 benzene+methanol (95+5)을 사용하였으며, 매질은 silicagel G를 사용하였다.

각 농도의 염소와 반응하여 생성된 chlorophenol 화합물은 4-aminoantipyrine 용액과 K₃Fe(CN)₆ 용액을 분무하여 NH₄OH 수 증기 접촉에 의하여 발색시켰다.

Gas chromatography는 flame detector(Perkin-Elmer model 900)을 사용하였다. 이때 column 충전 물질로서 carbowax 20M 20%를 혼합한 60/80mesh chromosorb W (acid washed)를 사용하였고 측정조건은 injection temperature 200°C, column temperature 100~200°C programmed, detector temperature 220°C, attenuation×920였다.

carrier gas는 N₂ 2.5ml/min 이었다.

Phenol 및 Chlorophenol 화합물의 오염도 측정—1) Phenol 화합물의 오염도 측정 : Chlorophenol 화합물의 전구물질인 phenol 화합물의 오염도를 가정으로부터 배출되는 분뇨와 하수 그리고 하천수에서 1979년 1월 6일부터 2월 28일까지 측정하였다.

(1) 대상——1) 분뇨 : 서울특별시 서대문구 신촌동 주변 가정의 재래식 변소 6개소와 수세식 변소 5개소의 정화조로부터 채취하였다. 2) 하수 : 서울특별시 서대문구 신촌동 일대의 가정으로부터 배출되는 하수를 신촌천에서 6회 채수하였다. 3) 하수천 : 서울특별시 6개의 상수채수원 부근의 한강에서 6회 채수하였다. (2) 측정방법 APHA, AWWA, WPCF의 standard methods for the examination of water and wastewater에 따라 chloroform extraction method로 측정하였다.

즉 시료를 H₃PO₄로 pH4.0으로 조정후 steam distillation (증기증류)하고 증류액을 NH₄OH로 pH10.0으로 조정한 후 4-aminoantipyrine과 K₃Fe(CN)₆를 가하여 생긴 antipyrine 색소를 CHCl₃으로 추출한 후 그 농도를 460mμ의 파장에서 측정하였다.

2) Phenol 화합물의 생분해도 측정 : 자연중에서의 하수 및 분뇨중의 phenol 화합물의 생분해도를 자연방치시와 폭기시에 경과시간(일)에 따라 측정하였다.

처리온도는 15.0°C~20.0°C였으며 폭기는 시료 1 당 공기 1l/min 였다. 조사일은 1979년 1월 6일부터 2월 8일까지였다.

3) 상수중의 chlorophenol 화합물의 오염도 측정 : Standard methods for the examination of water and wastewater의 organic carbon low flow method에 따라 활성탄(30~40mesh 과립) 500g을 활성탄흡착장치에 설치한 후 1979년 8월 1일부터 9월 5일까지(약 30일동안) 상수를 약 100~120ml/min로 2,000l를 통한 후 soxlet에서 petroleum ether로 추출, 농축하고 gas chromatographic method로 검색확인하였다.

실험적

Chlorophenol화합물의 생성과 확인—수중에 존재하는 phenol 화합물이 염소소독으로 chlorophenol 화합물로 전환되는 것을 확인하기 위하여 phenol 함유수용액(10ppm)에 염소를 농도별(0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 50.0, 100.0 ppm)로 투입한 결과 다음 Table I

Table I —The production of chlorophenols by chlorination

(unit : mg/l)

Phenol Added	Chlorination (Cl ₂ added)	Residual chlorine	Chlorine demand	Residual phenol	Phenol reduction rate (%)	Unit phenol reduction (phenol g/Cl ₂ g)	Chlorophenol produced
10	0	0	0	10.0	0	0	0
10	0.5	0.18	0.32	7.67	23.3	7.06	0.17
10	1.0	0.56	0.44	7.53	24.7	5.61	0.27
10	2.0	1.3	0.7	7.17	28.3	4.04	0.43
10	5.0	2.12	2.88	6.50	35.0	1.22	0.67
10	10.0	4.03	5.97	4.00	60.0	1.01	1.97
10	20.0	6.62	13.38	2.25	77.5	0.58	0.91
10	30.0	7.73	22.27	0.92	90.8	0.41	0.07
10	50.0	17.11	32.89	0.17	98.3	0.3	0.03
10	100.0	39.47	60.53	0	0	0	0

The condition of reaction : pH, 6.8

Temp. room temperature

및 Fig. 1 과 같은 성적을 얻었다.

즉 염소투입량이 증가함에 따라 phenol량이 감소하였고, 염소투입농도 10 ppm 근방에서 chlorophenol이 최고로 생성되었으나 그 이상의 염소농도의 증가로 chlorophenol은 감소되었다.

이때에 thin layer chromatography와 gas chromatography로 확인된 chlorophenol의 종류는 다음 Fig. 2 및 3과 같다.

즉 염소소독 10 ppm 이하에서는 o-chlorophenol이 주로 생성되었고, 20~100 ppm에서는 o-chlorophenol, 2,6-dichlorophenol 및 2,4-dichlorophenol이 생성되었으며 200 ppm에서 2,6-dichlorophenol과 2,4-dichlorophenol이 생성되었고, 500 ppm 이상에서는 미확인된 화합물만이 생성되었다.

이때 chlorophenol 화합물의 생성량은 다음 Table 2와 같다.

즉 염소소독 10 ppm에서는 o-chlorophenol 량이 3.6 ppm 생성되었으며 20 ppm에서는 o-chlorophenol 량이 4.69 ppm, 2,6-dichlorophenol 량이 1.34 ppm 및 2,4-dichlorophenol 량은 0.67 ppm 생성되었다. 50~100 ppm에서는 o-chlorophenol 량이 4.50~2.10 ppm으로 감소한 반면 2,6-dichlorophenol 량은 3.92~4.45 ppm으로, 그리고 2,4-dichlorophenol 량은 1.42~3.02 ppm으로 각기 증가하였다. 100 ppm에서는 미확인화합물이 0.32 ppm 생성되었고 200 ppm에서는 o-chlorophenol은 소실되어 측정되지 않았고 2,6-dichlorophenol이 2.28 ppm, 2,4-dichlorophenol이 2.45

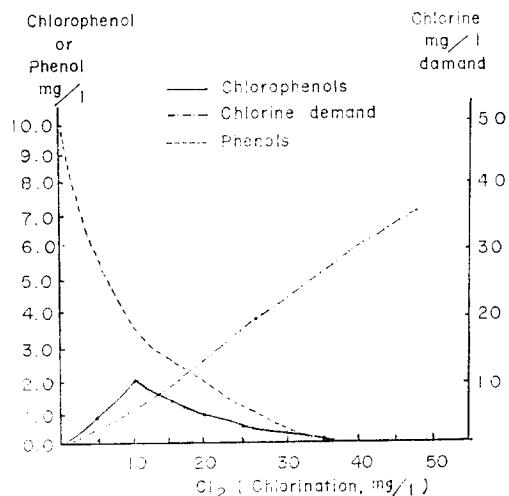


Fig. 1—Relationship between reduction of phenol and production of chlorophenols by chlorination

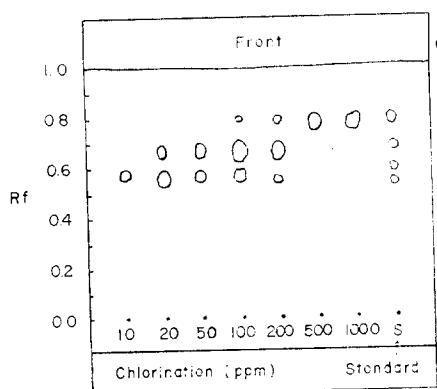


Fig. 2—Thin layer chromatogram for chlorophenols chlorinated

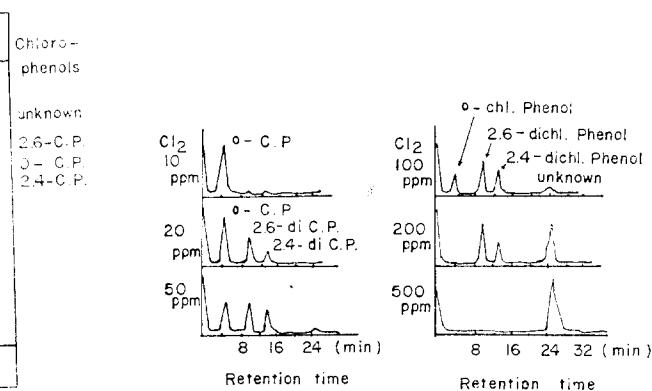


Fig. 3—Gas chromatogram for chlorophenols produced by chlorination

Table II—Chlorophenols produced by chlorination to phenols

(unit : ppm)

Cl ₂	0-chlorophenol	2, 6-Di-chlorophenol	2, 4-Di-chlorophenol	Unknown
10	3. 6	trace	trace	—
20	4. 69	1. 34	0. 67	—
50	4. 50	3. 92	1. 42	trace
100	2. 10	4. 45	3. 02	0. 32
200	—	2. 68	2. 45	4. 04
500	—	—	—	9. 67
1000	—	—	—	9. 98

Chlorinated to 10 ppm of phenols

ppm으로 감소하였다. 500 ppm 이상 고농도의 염소소독에서는 미확인화합물량만이 점차로 증가하였고 o-chlorophenol, 2, 6-dichlorophenol 및 2, 4-dichlorophenol은 측정되지 않았다.

Phenol 및 Chlorophenol 화합물의 오염도 측정—1) phenol 화합물의 오염도 측정: 가정으로부터 배출되는 분뇨와 하수 그리고 하천수중의 phenol 화합물의 오염도를 측정한 결과는 다음 Table 3 과 같다.

즉 생분뇨중에는 phenol 화합물이 평균 49.15 ppm, 수세식변소 정화조의 분뇨중에는 평균 8.59 ppm, 하수에는 평균 0.095 ppm 그리고 한강의 각 상수수원지 유역에서는 평균 0.003 ppm이 측정되었다.

2) phenol 화합물의 생분해도측정: 분뇨 및 하수에 대하여 실험적으로 푸기(aeration) 및 자연방치(spontaneous settling) 시켰을 때에 phenol 화합물의 생분해도를 조사한 결과를 보면 Fig. 3 및 Fig. 4 와 같다.

phenol 화합물은 시간경과(일)에 따라 생분해되어 다음과 같이 감소하였다.

Table III—Occurance of phenols in night soil, sewage and stream

Sample	Sampling point	Exp. no.	Concentration, mg/l average	range
Raw night soil	Shin chon dong seoul.	6	49.15	26.75~68.40
Night soil from flush to toilet, septic tank	"	5	8.59	2.59~17.80
Municipal sewage	"	6	0.095	0.041~0.111
Han river stream	Ku eu	6	0.0008	0.000~0.002
	Duk do	6	0.0012	0.000~0.002
	Bokwang dong	6	0.0032	0.002~0.005
	Roryang jin	6	0.0022	0.001~0.004
	Young deung po	6	0.0030	0.001~0.005
	Ka yang dong	6	0.0082	0.005~0.015

Table IV—Biodegradation of phenols in sewage and night soil

(mg/l)

Experimental period (day)	Sewage		Night soil	
	Spontaneous settling	Aeration	Spontaneous settling	Aeration
0	0.066	0.066	52.99	52.99
1	0.065	0.033	45.71	49.09
2	0.048	0.017	45.32	46.10
3	0.031	0.015	45.06	44.81
4	0.025	0.014	43.38	44.29
5	0.020	0.012	42.99	43.70
10	0.017	0.008	25.84	7.14
16	0.0085	0.004	15.09	2.47
24	0.0046	0.000	8.96	1.38

Temperature treated was 14~20°C.

즉 10일간에 하수에서는 폭기시에 약 88%, 자연방치시에 약 74%의 감소를 나타냈고, 분뇨에서는 폭기시에 약 87%, 자연방치시에 약 51%의 감소를 보였다.

또한 일반 유기물 오염도 감소에 따른 phenol 화합물의 감소율은 서로 상관관계를 나타내었다.

즉 자연방치시 BOD 및 phenol 감소율은 폭기시보다 낮았다.

3) 상수중의 chlorophenol 화합물의 오염도 측정 : 서울특별시 서대문구 신촌동소재 수도전에 활성탄흡착 장치를 설치하고 chlorophenol 화합물을 측정한 결과 다음 Table 5 및 Fig. 5와 같은 gaschromatogram을 얻었다.

즉 수돗물중에 오염된 phenol은 평균 0.801 ppm, o-chlorophenol은 평균 0.042 ppb, 2,6-dichlorophenol은 평균 0.033 ppb, 2,4-dichlorophenol은 평균 0.003 ppb 및 미확인된 화합물은 평균 0.005 ppb로 각각 측정되었다.

이때 본 조사에서 측정된 phenol 화합물의 오염도 1.0~5.0 ppb를 감안할 때 약 20~30%의

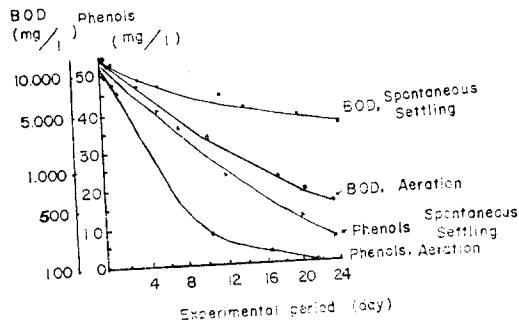


Fig. 4—Reduction of phenols and BOD in night soil by spontaneous settling and aeration.

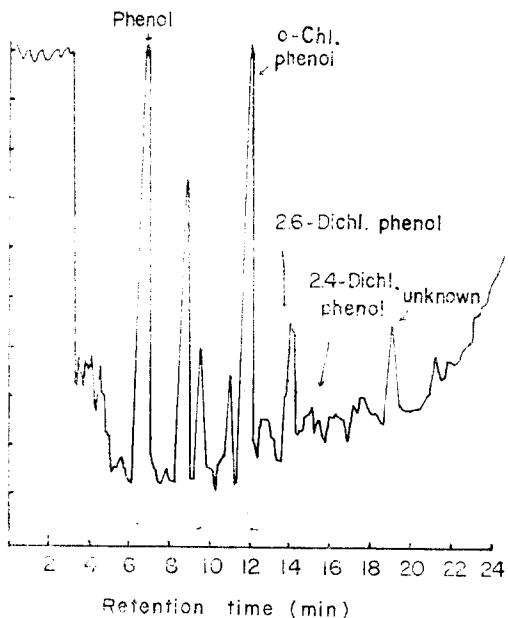


Fig. 5—Gas chromatogram for tap water impurities absorbed by active carbon (temp. 100~200°C chart speed 0.5cm/min flow rate 2.5ml N₂/min attenuation × 32).

Table V—Chlorophenols in tap water

($\mu\text{g/l}$)

Exp. no	Phenol	o-Chorophenol	2,6-Dichlorophenol	2,4-Dichlorophenol	Unknown
1	0.320	0.018	0.012	0.001	0.001
2	0.855	0.039	0.041	0.006	0.005
3	1.245	0.070	0.045	0.008	0.010
average	0.801	0.042	0.033	0.003	0.005

(Seoul, Aug. 1979~Sep. 1979)

phenol 화합물이 상수로 전이된 것이라고 하겠다. chlorophenol 화합물은 상수원의 phenol로부터 약 2~3%가 전이된 결과로 생각된다.

고 찰

수중에서의 염소 소독으로 인한 phenol 화합물의 chlorophenol 화합물로의 전이 반응은 순수한 phenol에 염소를 반응시킨 것과는 상이하다.

즉 순수한 phenol에 염소를 투입하면 낮은 온도에서 p-chlorophenol이 생성되고 150~180°C의 고온에서 o-chlorophenol이 주로 생성된다고 한다²⁵⁾.

본 실험결과 수용액중 실온 및 중성에서 소량의 염소소독 즉 염소투입 10 ppm 이하에서는 o-

chlorophenol이 생성되고, 20~100 ppm에서는 o-chlorophenol, 2, 6-dichlorophenol 및 2, 4-dichlorophenol이 생성되고, 200 ppm에서는 2, 6-dichlorophenol과 2, 4-dichlorophenol이 생성되고 o-chlorophenol은 파괴되어 소실되었다.

즉 실제 상수의 염소소독은 10ppm 이하에서 실시되므로 하수 및 분뇨성분이 오염된 상수중에서는 phenol 화합물이 o-chlorophenol 및 2, 6-dichlorophenol로 전이되어 존재할 수 있다고 생각된다.

phenol 및 chlorophenol 화합물의 오염도 측정성적은 임의의 시료로부터 얻어진 것이므로 절대적인 것은 아니며 단지 측정 당시의 그 시료의 오염도를 나타낼 뿐이다.

한강수에서 측정된 phenol 화합물의 농도는 서울특별시 상류에서 보다 하류유역에서 배출되는 도시하수등의 영향이라고 생각되어 앞으로 하천수의 오염도가 높아질수록 그 오염도도 증가할 것이다.

한강하류에서는 phenol 화합물에 의한 맛 또는 냄새의 겸지한계 농도인 10~100 $\mu\text{g}/\text{l}$ 에 접근하고 있다.

상수원중의 phenol 농도가 1~5 $\mu\text{g}/\text{l}$ 인 경우에 이에 염소소독후 생성되는 chlorophenol 화합물은 약 0.08~0.10 $\mu\text{g}/\text{l}$ 로 추산되나 실제 미량의 phenol에 대한 염소소독반응의 기전에 대하여서는 더욱 연구 조사되어야 한다.

또한 상수에서 측정된 chlorophenol 량이 실제로 독성을 나타내는 가에 대해서는 의문이지만 chlorophenol 화합물의 독성에 대해서는 이미 많은 보고가 있었으므로 다량 chlorophenol로 오염된 물을 오랫동안 음용한다는 것은 국민보건상 매우 우려되는 바이다.

무계획적으로 방류하는 도시하수와 공장폐수로 인하여 상수원이 오염되고 있다는 것은 상수중에 chlorophenol 화합물 및 유독 미량 유기물의 발견과 함께 국민건강 유지상 또한 고려해야 할 것이다.

효과적인 상수원 오염방지를 위해서 도시로부터 배출되는 폐하수천 말단에 하수처리장의 건설이 필요하다.

또한 오염된 상수원에 대한 정수처리시 현재 실시하고 있는 염소소독으로 인한 chlorophenol 화합물의 파괴 또는 생성치 않는 방법으로 구미 각국에서 실시하는 오존처리 방안을 고려할만하다.

결 론

상수정수과정 중 염소소독으로 생성되는 chlorophenol 화합물의 기전을 조사 연구하고 수돗물에 대하여 phenol 및 chlorophenol 화합물의 오염도를 측정하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. phenol 함유수용액(10 ppm)에 대하여 표백분의 염소소독 방법으로 염소를 투입한 결과 10 ppm 이하에서는 주로 o-chlorophenol이 생성되고, 20~100 ppm에서 o-chlorophenol, 2, 6-dichlorophenol 및 2, 4-dichlorophenol이 생성되었으며, 200 ppm에서는 2, 6-dichlorophenol과 2, 4-dichlorophenol이 생성되었다.

2. chlorophenol 화합물의 전구물질인 phenol 화합물의 존재를 도시(서울특별시)의 각종 배출원으로부터 상수원에 이르기까지 조사하여 본 결과 생분뇨에서는 평균 49.15 ppm, 하수에서 평균 0.095 ppm, 그리고 한강의 각 상수수원지유역에서는 평균 0.003 ppm이 측정되었다.

3. phenol 화합물의 자연중에서의 생분해도는 하수에서 10일간에 폭기시에 약 88%, 자연방치시에 약 74%의 감소를 나타냈고 분뇨에서는 10일간에 폭기시에 약 87%, 자연방치시에 약 51%의 감소를 나타냈다.

4. 상수중에서의 chlorophenol 화합물의 존재를 확인하여 본 결과 도시(서울특별시) 상수에서 o-chlorophenol 이 평균 0.042 ppb, 2,6-dichlorophenol 이 평균 0.033 ppb, 및 2,4-dichlorophenol 이 평균 0.003 ppb 측정되었다.

이 상에서 보아 상수원오염은 염소소독으로 유독 chlorophenol 화합물을 생성한다는 것이 확인되었다.

따라서 상수에 대한 오염방지대책과 상수 염소처리방법이 더욱 연구 조사되어야 할 것이다.

문  현

1. D. E. Schroeder, Water and Waste Water Treatment, p. 206, McGraw-Hill **1977**.
2. E. P. Sartwell, Maxy's Preventive Medicine and Public Health, p. 1106, Appleton-Century-Crofts **1973**.
3. R. Zaloum, *J. W. P. C. F.*, **46**, 2770(1974).
4. L. J. Robero, *J. W. P. C. F.*, **47**, 601(1975).
5. 김효상 외 3인, 서울특별시 위생시험소보, **7**, 53(1971).
6. 정용 외 2인, 대한 예방 의학회 발표, (1972),
7. 권숙표 외 2인, 한강수질 조사 보고서, p. 184, 인천시 (1972).
8. 학술원, 한국의 수질오염의 현황, p. 33(1972).
9. 건설부, 수자원 개발 연보, p. 388(1972).
10. 정용, 수도제 5호, 18(1975).
11. 이정경, 연세대학교 보건대학원 석사논문 (1978).
12. 홍사우, 한국육수학회지, **2**, 51(1969).
13. A. W. Garrison, *et al.*, Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, p. 329, Ann Arbor Science, **1976**.
14. H. W. Glaze, *et al.*, *ibid.*, p. 247 **1976**.
15. L. H. Keith, *et al.*, *ibid.*, p. 329 **1976**.
16. D. R. Keopter, *ibid.*, p. 399 **1976**.
17. R. H. Brustchell, *et al.*, *J. A. W. W. A.*, **51**, 205(1959).
18. T. D. Mckinney, *et al.*, Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water, p. 329, Ann Arbor Science **1976**.
19. H. Mitsuda, *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, **27**, 366, 1963.
20. W. D. Bhnov, *et al.*, *Inst. Vet. Sanit. Ektoparazitol.*, **33**, 258~263 1969
21. W. Deichmann, *Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol.*, **2**, 76(1943).
22. 정용, Chlorophenol류의 세포학적 특징에 관한 연구(1978).
23. A. P. H. A., A. W. W. A., W. P. C. F., Standard Method for the Examination of Water and Waste Water, **1976**.
24. E. Stahl, Thin layer chromatography, p. 663, **1973**.
25. G. Hilgetag, Preparative Organic Chemistry, p. 161, **1972**.