

Phenate법으로 암모니아 분석시 염화아민의 방해 작용에 관한 연구
A Study on Interferences of Monochloramine in the Measurement
of Ammonia by Phenate Method

윤제용* · 이상덕**

Je-Yong Yoon* · Sang-Duck Lee**

Abstract

The determinations of ammonia in water for drinking purpose served as one basis of judging the sanitary quality of water for a great many years. However, presently ammonia regulation varies depending on countries. In USA and Canada, ammonia is added to water for chloramination process. However, for Korea, there is ammonia regulation of treated water in Korea which should not exceed 0.5mg/l as $\text{NH}_3\text{-N}$.

There was a report exceeding 0.5mg/l of ammonia in chlorinated water when the famous drinking water contamination episode happened in the downstream of Nakdong River, 1994. With lack of sewer distribution system and treatment plants of domestic wastes, many water treatment plants have a difficulty of complying with ammonia regulation in treated water.

Breakpoint chlorination is usually performed to get rid of ammonia. The method which is allowed to measure ammonia in Korea is Phenate method. However, it would be undesirable to use Phenate method for measuring ammonia in chlorinated water if Phenate method would not differentiate ammonia from chloramine. A good possibility of interferences in measurement of ammonia exists because Phenate method include the step of the formation of chloramine and would not differentiate chloramine which is formed as a result of reaction between chlorine and ammonia.

This study was on inaccuracy of Phenate method for measuring ammonia of chlorinated water when chloramine and ammonia coexist. This study found that Phenate method measured all chlormaine as ammonia. Ammonia measurement by ion chromatography confirmed this results.

Finally, the result from this study suggests that ammonia measurement by Phenate method in chlorinated water should be revised accordingly.

* 아주대 환경공학과 조교수

**아주대 환경공학과 대학원

1. 서 론

물속의 암모니아는 하수나 분뇨에 있는 유기 질소의 분해과정을 통하여 생성되므로 암모니아가 검출되는 것은 하수나 분뇨 등의 오염물질의 유입 가능성을 예측할 수 있어 오랫동안 수질오염의 지표로서 사용되어 왔다. 국내의 경우 먹는 물 수질 기준으로 처리수에서 암모니아성 질소의 농도를 0.5mg/l as NH₃-N 이하로 유지하도록 되어 있다.¹⁾

그런데 국내의 하천의 경우 하수처리장이 없거나 적절하게 운전되지 않고 하수관거가 잘 정비되어 있지 않아 하천수에서의 암모니아 농도가 꾸준히 증가되어 왔다. 원수에서 암모니아 농도가 기준을 초과하는 경우 정수장에서는 처리수 암모니아기준을 만족시키기 위하여 염소파괴점 염소주입 즉 염소를 주입하여 암모니아를 제거하는 공정을 사용하여 왔다. 따라서 정상적인 염소파괴점 주입을 하는 경우에는 처리수에서 암모니아 검출은 예상할 수 없다. 그러나 94년 1월에 낙동강 중하류 지역에 위치한 일부 정수장에서 공급된 수돗물에서 악취가 발생하는 사건이 발생하였을 때 처리수에서 높은 암모니아가 검출되었다.²⁾ 뿐만아니라 일시적이지만 암모니아가 악취 원인 물질로 문제가 제기되기도 하였다. 사건이후에 염소파괴점 염소주입을 시행하고 있는 정수장에서 고농도의 암모니아가 검출된 사유에 대해 두가지 측면에 대한 문제제기가 있었다.³⁾ 첫째로 당시에 염소파괴점 염소주입의 부적절한 운영이고 둘째로 현행 공해공정 시험법에서 규정하고 있는 암모니아분석의 부적절함이 문제제기의 원인이 되었다. 그러나 악취문제가 해소됨에 따라 위의 2가지 측면에 대한 구체적인 이유가 검토되거나 규명되지 않았다. 또한 최근의 연구보고⁴⁾에 의하면 94년에 발생한 같은지역의 정수장에서 여전히 처리수 및 배급수관에서 높은 암모니아 농도가 검출되고 있어 주목되고 있다.

그러므로 염소파괴점 염소주입을 하는 정수장에서 처리수에서 암모니아가 검출되는 문제

에 대한 이해를 높이고 정수장 운영의 혼란을 방지하기 위해서 왜 그러한 현상이 발생하였는지에 대한 검토와 규명이 필요하다.

따라서 본 연구는 당시 낙동강 음용수 악취 오염사건에서 처리수에서 암모니아가 검출된 사건이 현재 국내에서 암모니아 분석 방법으로 규정하고 있는 Phenate 법⁵⁾과 어떠한 관계가 있는가를 밝히기 위해 수행되었다.

2. 연구방법

이미 몇 해 전에 음용수 관련 사건에서 발생한 현상 즉 몇 해 전에 염소파괴점 염소주입을 하는 정수장의 처리수에서 암모니아의 검출현상을 조사하기 위하여 본 연구에서는 두가지 방법론을 채택하였다. 첫째로 당시의 기록을 바탕으로 해서 상황설정을 하여 왜 그러한 문제가 발생할 수 있었는가를 밝히려 하였다. 그러나 국내의 경우 특히 음용수 사건과 관련되었을 경우 현장 근무자들이 기록보존을 꺼려 기록이 불충분한 경우가 많아 일부 현장 근무자의 증언을 참조로 하였다. 둘째로 첫 번째 방법론에서 설정한 상황과 가정을 실험실에서 재구성함으로써 당시의 암모니아 분석방법의 문제점을 도출하려고 하였다.

낙동강의 음용수 사건을 실험실에서 묘사하기 위해서 본 연구에서는 증류수에 일정량의 암모니아를 첨가하였다. 암모니아는 NH₄Cl(SHINYO PURE CHEMICALS Co.)의 형태로, 염소는 NaOCl(JUNSEI CHEMICAL Co.)나 Ca(OCl)₂의 형태로 첨가했다.

암모니아 측정은 공해공정시험법과 Standard Method⁶⁾에 있는 Phenate법(인도페놀법)과 IC법(Ion Chromatography)으로 측정을 하였다. 암모니아 측정에 IC법을 선택한 이유는 IC법이 일염화아민과 암모니아의 분리 측정을 할 수 있기 때문이다. IC법에 의한 암모니아의 분석 크로마토그램에서 Na⁺와 암모늄이온(NH₄⁺)의 피크의 Retention time의 차이가 크지 않아 상대적으로 암모니아의 농도가 낮은 경우 주입 염소의 형태를 Ca(OCl)₂로 하였다.

사용한 IC는 Water 626 Pump와 Water 431 Conductivity Detector를, Column은 IC-PAK cation M/D를 사용하였고 유량은 1ml/min로 하였다. 총잔류염소 또는 일염화아민의 측정은 AT(Amperometric Titration)법⁶⁾을 이용하였고, 측정 기기는 Fisher의 CL Titrimeter 397를 사용하였다. 염소과과 실험에서 반응시간은 30분, 1시간 또는 3시간으로 하였고, 반응을 하는 동안에는 빛에 의한 염소소모를 방지하기 위해서 은박지로 비이커를 씌운 후 암실에 보관하였다. 반응 온도는 상온으로 했고, pH, 알칼리도는 조절하지 않았다.

3. 결 과

3.1. 1994년 1월 낙동강 수질오염사건의 염소주입특성

표 1은 당시 문제가 되었던 낙동강 지역 정수장에서 원수와 정수의 암모니아 농도를 나타낸 것이다.²⁾ 당시의 원수와 정수의 암모니아 농도에 관한 자료는 분석시기와 발표시기에 따라 차이가 있으나 원수에서 고농도의 암모니아의 존재와 처리수에서 기준치인 0.5mg/l 이상의 암모니아가 검출 된다는 점에서는 모든 데이터의 성격이 일치한다.

국내 정수장에서는 암모니아가 수질기준이상이 존재할 경우에 염소를 주입하여 암모니아를 파괴시킨다. 따라서, 염소과과점 염소주입을 하고 있었다면 식(1)에서 볼 수 있듯이 이론적으로는 정수에서 암모니아가 측정이 되는 것은 불가능하다.⁷⁾



표 1. 낙동강 원수와 정수의 암모니아 농도 (1994. Jan) (unit: mg/l)

	원 수	정 수
칠 서	1.07~1.5	0.7~1.2
물 금	1.08~1.5	0.59~0.78
매 리	1.02~1.57	0.65~0.8

그러나 표 1에서 보면 정수에서 암모니아가 0.59~1.2mg/l까지 측정 되었는데 이러한 결과는 어떻게 해석되어야 하는가? 일단 암모니아가 검출되지 않아야 하는 상황에서 검출되었다면 검출되지 않아야 하는 상황이 가정대로 맞았는가 하는 문제와 당시에 사용된 암모니아 분석방법이 제대로 암모니아를 측정 하였는가 하는 문제를 살펴보아야 한다.

염소과과점 염소주입을 하였다는 가정의 사실 여부를 확인하기 위해서는 당시 해당 정수장의 염소주입농도를 살펴보아야 한다. 당시의 암모니아 농도가 최소 1.07mg/l에서 최대 1.57mg/l 정도로 유입되고 있었고, 암모니아를 염소과과반응을 통하여 제거하기 위해서 암모니아 농도의 7.5-10배의 농도인 8-11mg/l의 염소주입량이 필요하다. 그러나, 해당 정수장에서 염소 주입농도가 5mg/l정도이었고, 최대 염소공급농도도 8mg/l를 넘지 못하였었다.²⁾ 그러나, 최근에는 해당 정수장들은 최대 염소주입 능력을 크게 향상시킨 바 있다.

5mg/l의 염소 주입량을 표 1에서 발견된 원수의 암모니아 농도하에서 이론적인 염소과과곡선에서 설명하여보자. 그림 1은 표 1에서 원수의 암모니아가 최소인 경우(1.02mg/l)의 염소 과과곡선을 그린 것이고, 그림 2는 원수의 암모니아가 최대인 경우(1.57mg/l) 염소 과과곡선을 나타낸 것이다. 결합잔류염소가 최대가 되는 점은 $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ 질량비가 5.0이 되는 지점 즉 물 속의 암모니아 몰수와 주입한 염소의 몰수가 같아 모두 결합염소인 일염화아민(NH_2Cl)으로 존재하는 지점을 선택하였고 암모니아 파괴점은 $\text{Cl}_2/\text{NH}_3\text{-N}$ 질량비가 7.5가 되는 지점을 선정하였다. 이러한 값의 선정은 염소와 암모니아의 화학반응을 기초로 하여 선정하였다.⁷⁾

그림 1과 그림 2에서 볼 수 있듯이 암모니아 농도가 가장 낮은 1.02mg/l인 경우에는 주입한 5.0mg/l의 염소는 모두 일염화아민(NH_2Cl)의 결합잔류염소로 존재한다. 이 경우 암모니아는 거의 존재하지 않는다. 암모니아농도가 1.57mg/l인 경우에는 5mg/l의 염소주입량은

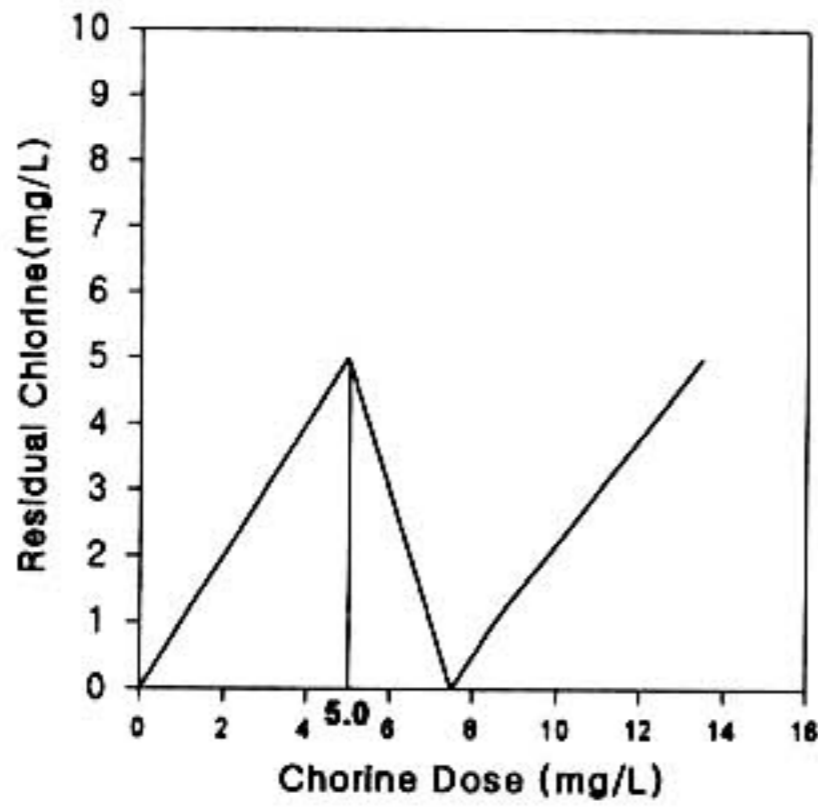


그림 1. 낙동강 원수의 예상염소과과곡선 (1994, Jan, NH₃-N = 1.02mg/l)

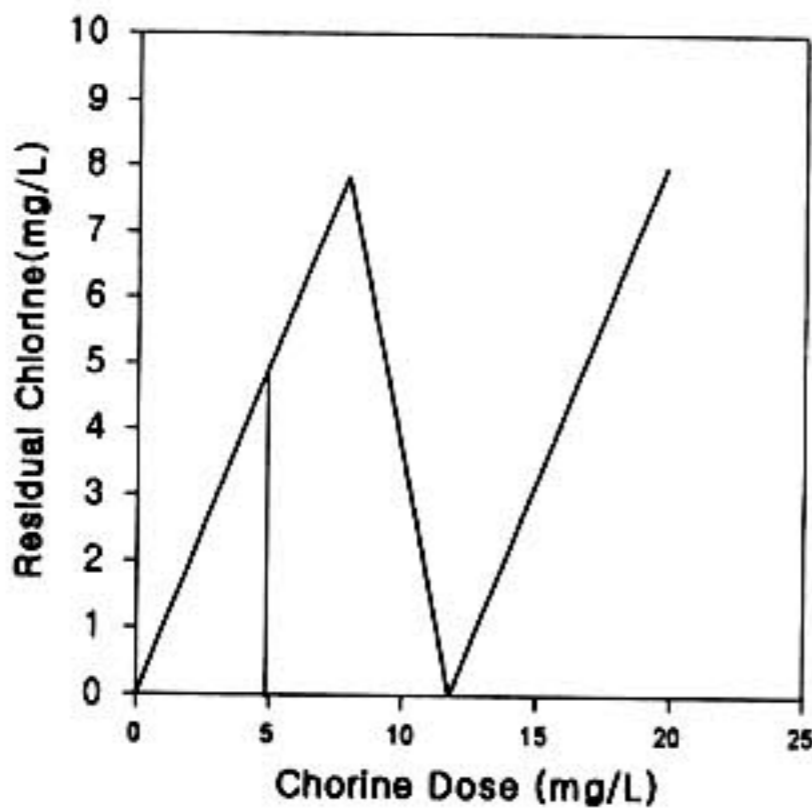


그림 2. 낙동강 원수의 예상염소과과곡선 (1994, Jan, NH₃-N = 1.57mg/l)

같은 농도의 일염화아민을 형성하고 초기 원수의 암모니아 농도에서 일염화아민을 생성시키 데 반응된 암모니아를 뺀 나머지 부분이 암모니아로 존재한다(그림 2). 그림 1과 그림 2의 일염화아민은 모두 암모니아와 염소의 주입으로 식 (1)과 같은 반응에 의하여 생긴 것이다.⁷⁾

즉 그림 1과 2에서 볼 수 있듯이 낙동강 악취사건 당시 검출된 원수의 암모니아 농도와 보고된 염소주입량에서 염소과과점 염소주입을 할 수 없었으며 주입한 염소 전부가 암모니아와 반응을 하여 일염화아민으로 전환되므로 표 1에서와 같은 정도의 암모니아가 검출되는 것

은 가능하지 않다.

3.2 일염화아민 존재시 암모니아 측정

암모니아가 일염화아민으로 전환된 상태에서 Phenate법으로 측정된 암모니아가 높은 농도로 검출되는 현상을 설명하기 위해서 비이커에 최대 결합잔류염소농도를 넘지 않는 일정량의 암모니아와 염소를 첨가한 후에 AT로 일염화아민을 Phenate 법과 IC법으로 암모니아 농도를 측정을 하였다.

그림 3은 증류수에 NH₄Cl을 첨가하여 암모니아 농도를 0.4mg/l로 하고, 염소를 1.5mg/l로 주입한 후 30분 후에 AT방법으로 측정된 일염화아민과 Phenate 법으로 측정된 암모니아 농도를 나타낸 그림이다. x축은 실험의 횟수이고 왼쪽 y축은 암모니아농도(mg/l as NH₃-N), 오른쪽 y축은 일염화아민 농도(mg/l as Cl₂)를 나타낸 것이다.

그림 3에서 염소주입량은 암모니아에 대한 염소 몰비가 1 이하로 암모니아와 염소가 반응하여 생성된 일염화아민이 암모니아와 공존하게 된다. 따라서, 암모니아 농도의 75% 정도가 감소 되어야 한다. 그러나, 그림 3에서 볼 수 있듯이 Phenate 법으로 측정된 암모니아 농도는 초기 농도인 0.4mg/l as N의 96.4~102%로 측정이 되고 있는 것을 볼 수 있다.¹⁾ 반면 AT로 측정된 결합잔류염소는 주입한 염소 농도의 대부분이 측정되고 있어 시

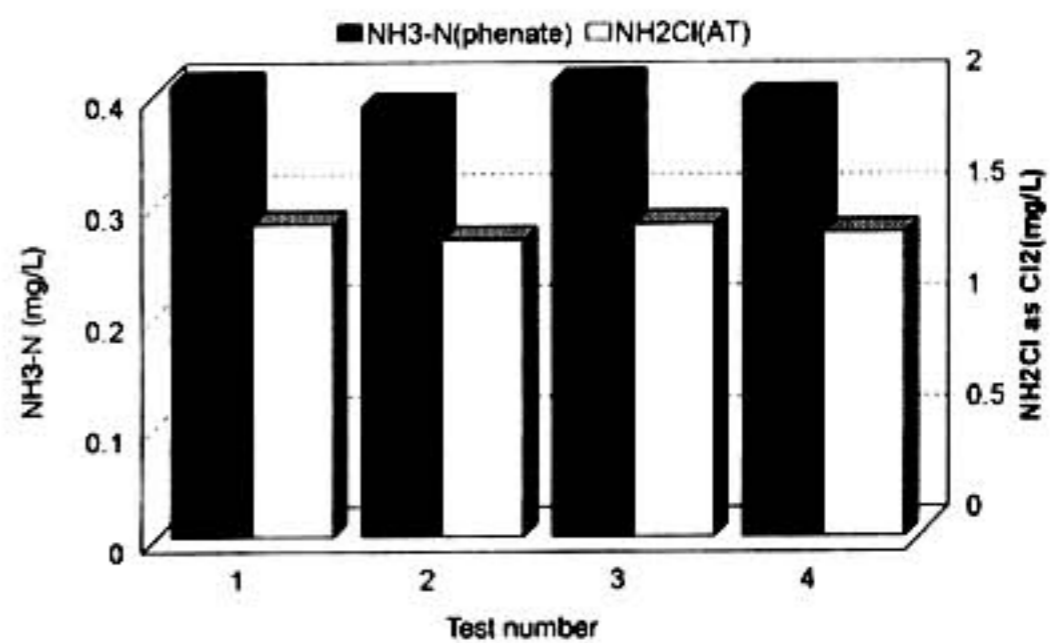


그림 3. Phenate Method와 AT Method로 측정한 암모니아 농도와 일염화아민 농도([NH₃-N]_i = 0.4mg/l, [Cl₂]_i = 0.4mg/l)

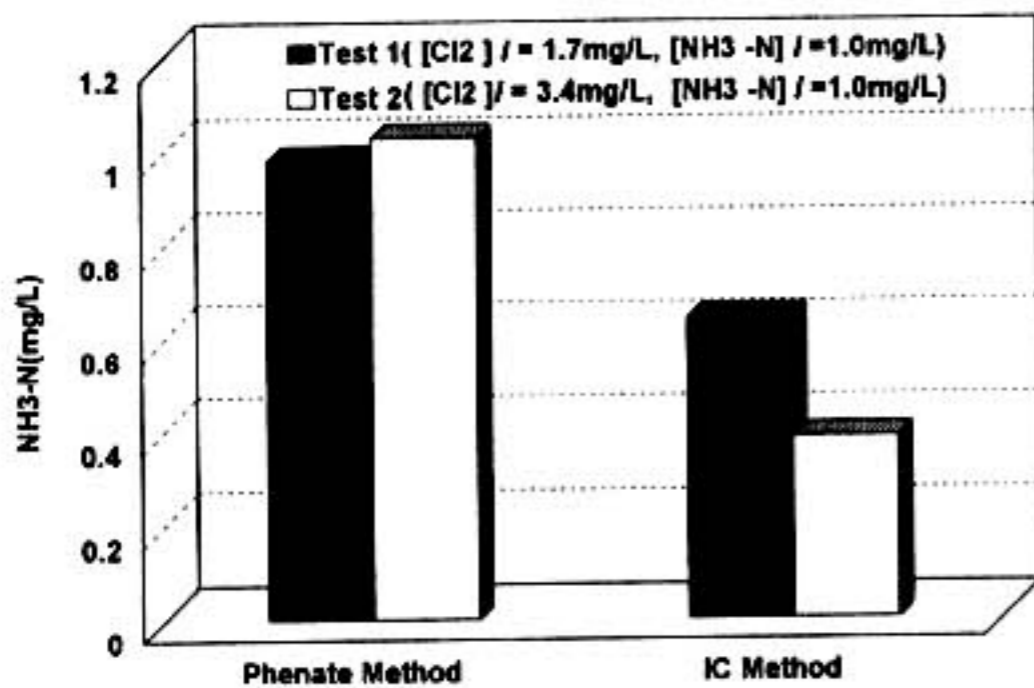


그림 4. Phenate Method와 IC Method로 측정된 암모니아 농도 비교

료중에 암모니아가 크게 감소 되어 있음을 알 수 있다.

이는 암모니아와 일염화아민이 동시에 존재 할 때에는 Phenate 법에 의한 암모니아 측정이 실제 암모니아의 농도보다 높게 측정이 되는 것을 의미한다.

그림 4는 일염화아민이 존재시 암모니아 분리측정이 가능한 IC법을 이용한 암모니아 측정 법과 Phenate법에 의한 측정 법을 비교하였다. 1mg/l as NH₃-N의 암모니아를 포함한 증류수에 1.7mg/l (Test 1), 3.4mg/l (Test 2)의 염소를 각각 주입하였다.

그림 4를 보면 Phenate 법에 의한 암모니아 측정 농도는 염소주입에 따른 일염화아민 생성에도 불구하고 거의 변화가 없는 반면 IC법에 의한 암모니아 측정 농도는 주입한 염소의 물 농도를 반영하여 감소하는 것을 볼 수가 있다.

그림 5는 암모니아와 일염화아민이 공존하고 있는 경우 일염화아민의 어느 정도가 암모니아로 검출되는 가를 그림 4의 결과를 이용하여 나타내었다. AT로 측정된 일염화아민과 잘못 측정된 암모니아 즉 Phenate 법에 의해 측정된 암모니아농도에 IC법에 의해 측정된 암모니아 농도를 $\frac{1}{2}$ 값을 비교하였다. 총잔류염소와 암모니아 농도를 비교하기 위해서 모두 염소농도 기준으로 재 환산하였다.

그림 5에서 보면 Test 1, Test 2에서 Phenate법에 잘못 측정된 암모니아 농도가 일

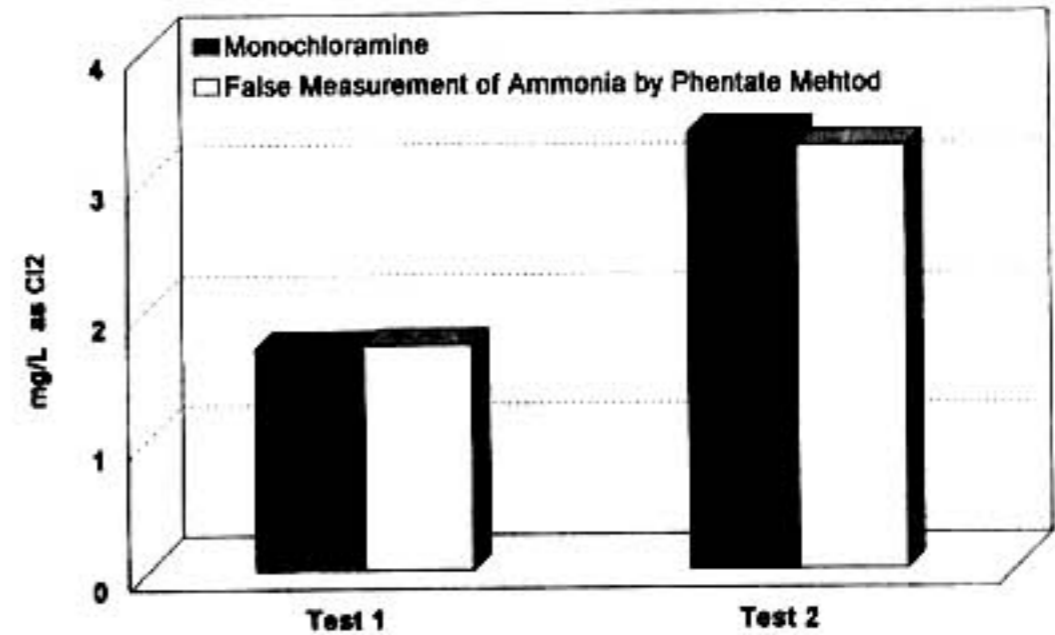


그림 5. 일염화아민의 존재시 Phenate Method로 암모니아 분석시의 부정확성

염화아민의 농도와 거의 일치함을 알 수 있다. 즉 암모니아와 일염화아민이 공존할 때에 Phenate법에 의한 암모니아 측정은 암모니아와 일염화아민을 모두 측정하는 것을 알 수 있다.

3.3 염소 파괴곡선에서 암모니아 농도

본 장에서는 염소파괴점 실험에서 Phenate법 및 IC법으로 측정된 암모니아의 농도와 결합잔류염소농도가 어떠한 경향으로 상관관계가 있는지를 알기 위해 증류수에 NH₄Cl을 첨가하여 염소파괴점 실험을 하였다. 그림 6은 파괴곡선에서 일염화아민을 AT로 Phenate법과 IC법으로 암모니아를 측정된 결과이다. 이때의 암모니아농도는 1mg/l, 반응시간은 1시간으로 하였다. x축은 암모니아에 대한 염소 무게비를 나타내었고, 왼쪽 y축은 총잔류염소 농도를 오른쪽 y축은 암모니아의 농도를 나타내었다.

그림 6에서 총잔류염소의 변화를 보면 전형적인 염소파괴 곡선인 것을 볼 수 있다. 즉 암모니아에 대한 염소주입비가 5일 때 결합잔류염소가 최대가 되고 염소의 주입량이 증가하면 결합잔류염소가 감소하여 암모니아에 대한 염소주입비가 7인 지점에서 암모니아가 파괴되는 형태의 곡선이다.

그림 6에서 보면 암모니아에 대한 염소주입비가 5미만인 구간에서는 일염화아민의 농도는 염소 주입량이 증가함에 따라서 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 물속에 있는 암모니아가 일염화아민으로 전환하기 때문이다. 따라서 물속

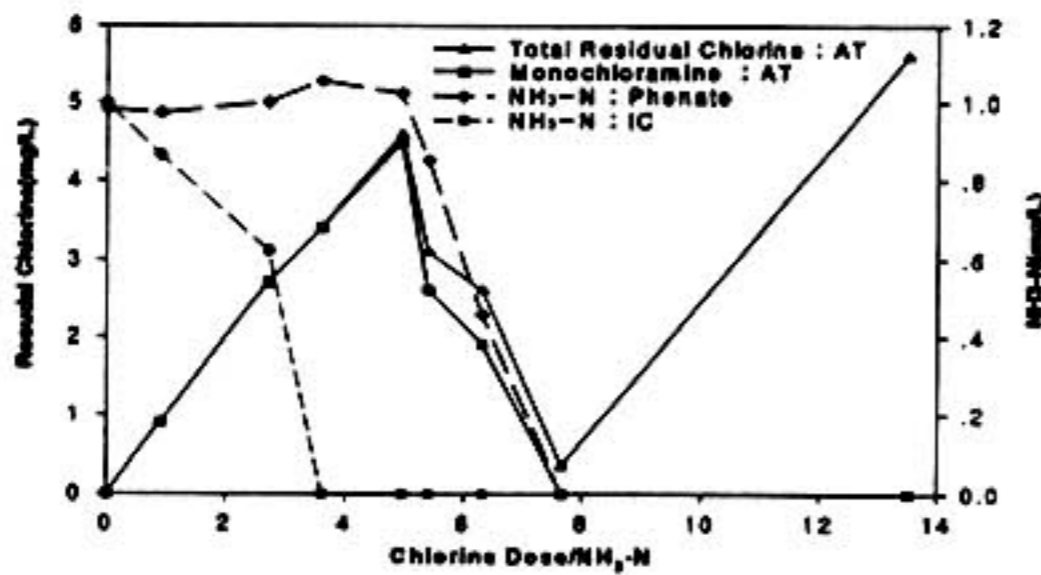


그림 6. 염소파괴곡선에서 Phenate Method 와 IC Method로 측정된 암모니아 농도([NH₃-N] i = 1.0mg/L, pH = 6.3)

에 있는 암모니아 농도는 감소할 것이라고 예상된다. 그러나, Phenate 법으로 측정된 암모니아 농도는 원수의 값과 거의 유사한 값을 가지는 것을 알 수가 있다. 또한 암모니아에 대한 염소주입비가 5이상이면 물속에 있는 암모니아는 염소와 반응하여 모두 결합잔류염소의 형태로 존재하다. 즉 암모니아의 검출을 기대할 수 있는 구간이 아니다. 그러나, 염소파괴점인 x값이 7지점까지 암모니아의 농도가 0이 되지 않는 것을 볼 수 있다.

Phenate법으로 측정된 결과와는 달리 IC법으로 측정된 암모니아 농도는 암모니아에 대한 염소주입비가 증가할수록 감소하는 것을 볼 수가 있다. 또한 결합잔류염소만이 존재하는 구간인 x 값이 5.0~7.5구간에서는 IC법에 의한 암모니아는 측정되지 않는다.

요약하면 염소 주입량이 증가하면 물속에 존재하는 암모니아의 농도는 감소하지만 일염화아민의 방해작용으로 Phenate 법으로는 원수와 같은 농도의 암모니아가 측정이 되고 있는 것을 보여주고 있다.

따라서 3.2장에서도 확인한 바와 같이 Phenate법이 암모니아와 결합잔류염소(Monochloramine)가 상존할 경우 결합잔류염소(Monochloramine)를 암모니아로 측정되는 것을 염소파괴점 실험에서도 확인할 수 있었다.

3.4 Phenate법에 의한 암모니아 측정의 원리

Phenate법에 의한 암모니아 측정시 일염화아민을 암모니아로 측정되는 것을 살펴보았다. 본 장에서는 Phenate에 의한 암모니아 분석원리를 살펴 봄으로써 일염화아민이 왜 암모니아로 측정되는 지를 살펴보았다.⁵⁾ 그림 8은 인도페놀법에 의한 암모니아 측정원리를 나타낸 그림이다. 그림 8에서 보면 암모니아를 검출하기 위한 Phenate법은 염소를 주입하여 결합잔류염소인 일염화아민을 반응 전구물질로 형성시키는 것을 알 수 있다. 따라서 염소가 이미 주입되어 일염화아민이 형성된 물에서 Phenate법에 의한 암모니아 분석은 본질적으로 암모니아와 일염화아민이 같이 있을 경우 구별이 되지 않고 같이 측정되는 것이다. 이러한 이유가 낙동강 악취사건 당시 염소가 이미 주입되어 상당정도의 일염화아민이 생성된 물에서 존재하지 않는 고농도 암모니아가 검출된 이유이기도 하다.

4. 결 론

본 연구는 암모니아와 일염화아민이 동시에

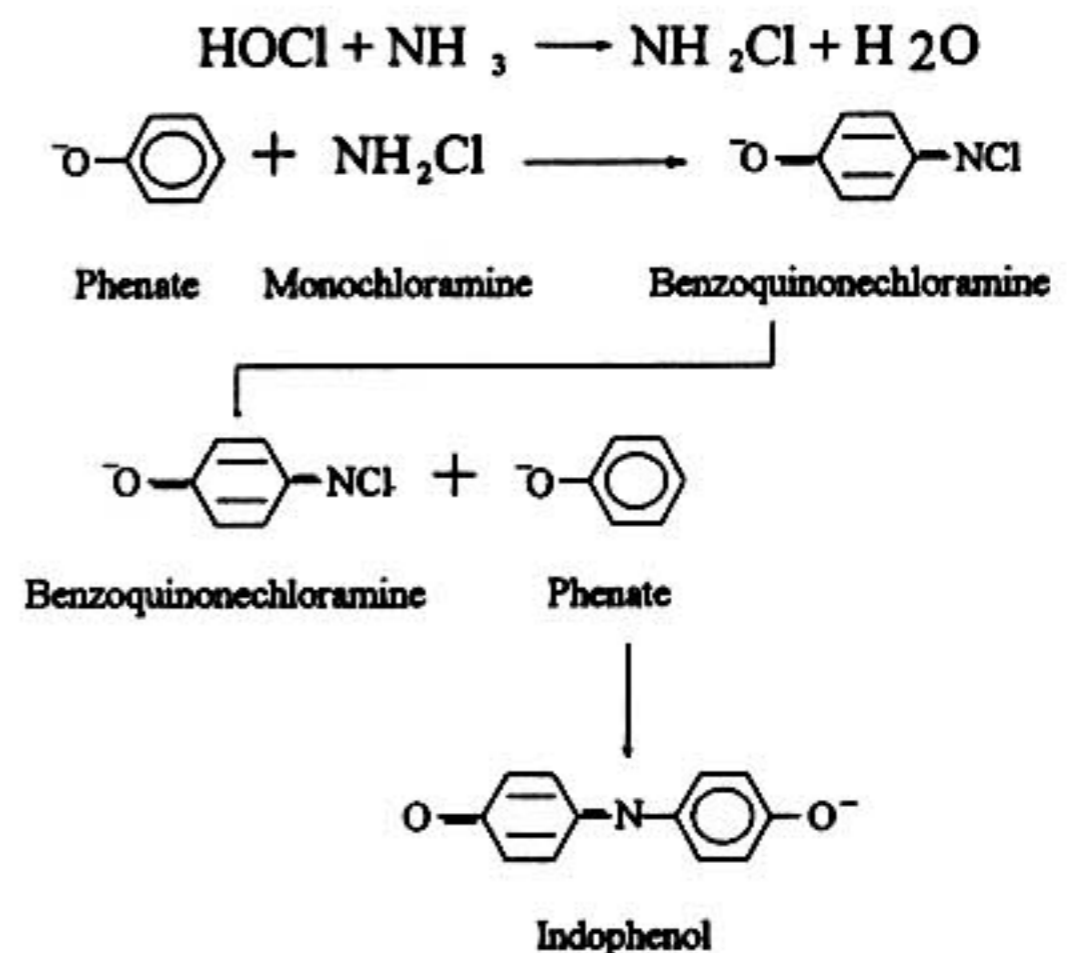


그림 7. Phenate Method의 암모니아 분석원리 ([NH₃-N] i = 1.0mg/L, pH = 6.3)

존재하는 물에서 Phenate법으로 암모니아 분석시 일염화아민의 방해작용에 관한 연구이다. 94년 초에 낙동강 하류에 위치한 정수장에서 처리수에 고농도의 암모니아가 검출된 사건을 재검토하였다. 당시에 염소파괴점 염소주입은 염소주입시설 용량을 한계로 시행 될 수 없었고 당시에 고농도로 검출된 암모니아 농도가 상당부분이 일염화아민이 잘못 측정될 수 있었을 가능성을 당시 상황을 검토하여 논증하였다. 현재의 공해 공정시험법에서 암모니아가 존재하는 원수에서 염소를 주입한 후에 처리수에서 암모니아 측정은 염소파괴점 염소주입을 할 경우에만 사용할 수 있으나 염소파괴점 염소주입을 하지 않는 정수장에서는 사용 될 수 없다. 따라서 염소파괴점 염소주입을 하지 않는 정수장의 경우 암모니아 분석이 Phenate 법으로 행해지는 부정확함은 앞에서 언급한 바와 같고 이 경우 IC 법에 의한 암모니아 분석을 하거나 또는 총잔류염소에서 결합잔류염소를 뺀 나머지의 차를 통하여 암모니아 농도를 계산해내는 방법이 타당할 것으로 판단되고 본문에서는 언급하지 않은 암모니아 전극법에 대한 검토도 필요하리라고 사료된다. 따라서 본 연구의 결과에 따라 음용수에서 암모니아 분석과 관련되는 법규의 개정이 필요하다고 하겠다.

감사의 글

본 연구는 부분적으로 환경부 "G-7과제" 연구비지원으로 이루어졌으며, 연구를 수행하는 데 많은 도움을 주신 한국수자원공사 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. 국제환경문제연구소, 환경관련법규, 동화출판사, 4-1~4-92, (1996).
2. 특별 기술 지원반, 낙동강 하류지역 정수장 운영 개선 방안 점검 결과 보고, (1994).
3. 윤제용, 음용수 중의 악취물질 규명과 제어를 위한 제언, 낙동강 수질오염대책 및 음용수 공급방안에 관한 세미나, 상하수도학회, 33-39, (1994).
4. 강용태, 양희천, 김덕진, 급배수시스템에서의 수질변화, 한국수처리연구회, 제5권, 제2호, 3-15, (1997).
5. 공해공정시험법, 동화기술, (1996).
6. APHA., Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater, 19th Ed., APHA-AWWA-WEF, 4-41~4-43, (1993).
7. White, G. C., The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 3rd Ed., 184-249, (1992).