

論 文

배·급수계통에서 유리염소와 클로라민의 소독효과에 관한 비교연구

Comparative Study on Disinfection Efficiency of Chlorine and Chloramine in the Distribution Systems

최용일* · 남상호**

Yong-Il Choi* · Sang-Ho Nam**

Abstract

This study was to evaluate disinfection efficiency of chlorine and chloramine as secondary disinfectants in the distribution systems. Indicator organism, HPC in the suspended and attached were measured for copper, galvanized steel, PVC, and carbon steel pipes. For suspended microorganism, the PVC pipe was markedly dense among the assessed pipe materials. The attached microorganism was markedly equivalent roughness of pipe materials. In copper and galvanized pipes, chloramine was more effective than free chlorine to disinfect suspended microorganism in the contact time of 2 hours. The contact time for the 99% inactivation of suspended microorganism by chloramine was longer than that of free chlorine. Regardless of pipe materials, chloramine was effective on both disinfection efficiency and 99% inactivation time for attached microorganism. In conclusion, chloramine which is good disinfectant for long contact time was recommended as secondary disinfectant in distribution system.

1. 서 론

최근 정수처리 및 배·급수과정에서 소독부산물의 생성, 인체건강에 유해한 병원성 미생물의 재성장, 배·급수관망의 부식에 기인하는 적수, 맛·냄새유발 등의 심미적인 영향이 음용수 수질관리의 큰 문제점으로 부각되고 있다.

소독제로서 가장 널리 사용되고 있는 염소는 소독력이 강하고 잔류성이 뛰어나며 저렴하지만, 잔류염소농도가 감소하면 종속영양세균이 원수 중의 유기탄소와 영양물질을 이용하여 배·급수관망내 미생물의 재성장을 초래할 수 있다. 배·급수관에서 세균의 발생은 외부로부터 유입되는 경우(allochthonous bacteria)와 배·급수관자체에서의 세균생장(autochthonous bacteria)으로 분류할 수 있다.¹⁻⁴⁾

배·급수관내의 생물막은 미생물 세포가 관벽에 부착하여 슬라임을 형성한다. 즉 미생물

* 전국대학교 환경공학과 대학원

** 전국대학교 환경공학과 교수

을 포함한 입자가 관내부로 유입되면 관벽에 부착하게 되는데 이때 미생물 종에 따라 세포막에서 뻗어나온 촉수를 이용해 관벽에 직접 부착하거나 Glycocalyx라 불리는 세포외다당류 물질을 이용해 관벽에 부착한다.⁵⁻⁷⁾ 관벽에 부착된 생물막은 대사, 성장, 산물형성 그리고 관벽으로부터의 탈리를 포함하는 동적인 미세 환경을 조성한다.^{8,9)}

상수관로내 미생물의 재성장은 수인성 질병의 원인이 될 뿐만 아니라 생물막 형성에 의한 수리학적 손실수두의 증가로 동력비가 증가하고, 생물막이 탈리되면서 주기적인 박편 유실로 인해 부식이 형성됨에 따라 황환원균이나 철산화균 등에 의한 부식면 활동 기간이 연장되어 관로내면의 부식을 촉진시킨다. 또한 미생물 대사산물로 인해 수도수에 맛과 냄새를 내는 화합물을 방출시킨다. Actinomycetes는 세포 또는 포자(spore)로 존재하면서 배·급수관망에 부착증식하며 생분해성 유기탄소를 전자공여체로 이용하여 Geosmin이나 2-MIB (methyl-iso-borneol)와 같은 냄새유발화합물을 생성한다.¹⁰⁾

염소와 암모니아성 질소를 반응시켜 모노클로라민을 생성하여 소독하는 클로라민 소독방법은 트리할로메탄 (THMs)을 포함한 소독부산물 (DBPs)의 생성을 감소시키고, 유리염소에 비하여 잔류성이 뛰어나 배·급수관망에서 지속적으로 일정 잔류농도를 유지시킬 수 있다. 또한 생물막을 쉽게 파괴시킬 수 있고 대장균 및 일반세균의 재성장을 방해하며 맛과 냄새를 감소시킬 수 있다.^{4,11,12)}

본 연구는 배·급수계통에서 부유미생물과 부착미생물을 동시에 제어할 수 있는 방안을 모색하고자 유리염소와 클로라민의 잔류성 및 소독효과를 비교·평가하였다.

2. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 그림 1과 같다. 실험장치는 시편관(test piece sleeve)과 저

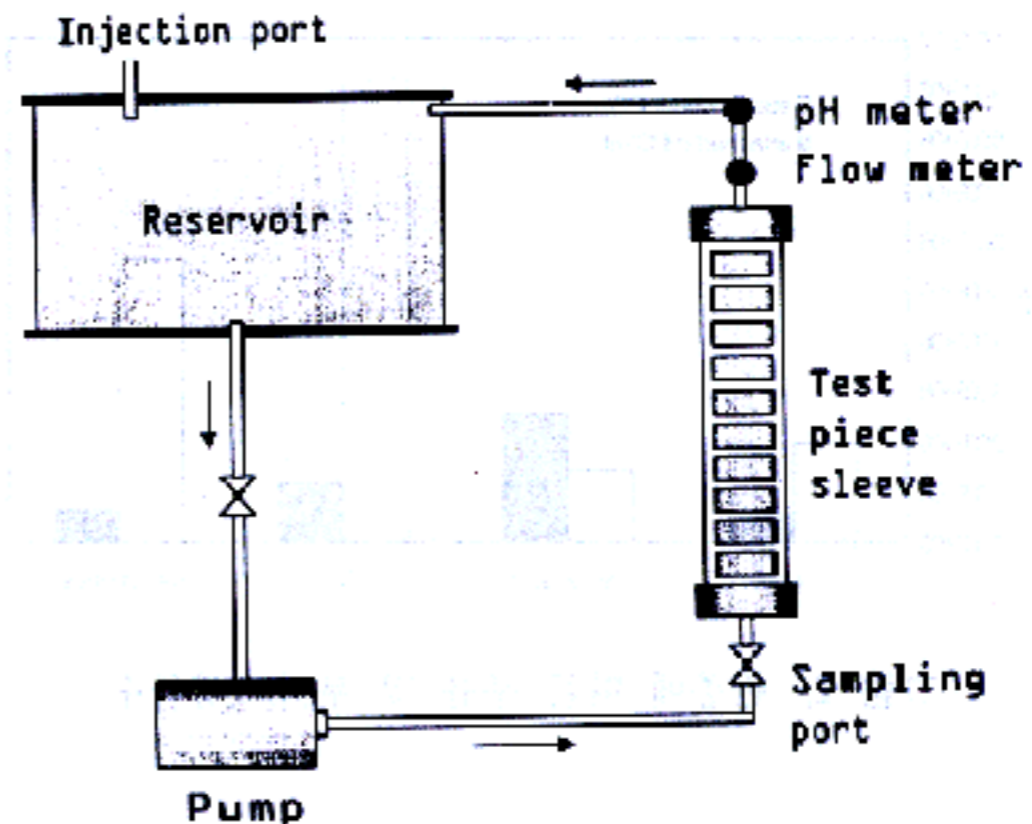


그림 1. 모의 배급수관 실험장치의 개략도

류조(reservoir)로 구성되어 있다. 시편관은 직경 20mm의 시편(test piece)이 설치될 수 있도록 직경 30mm, 길이 300mm의 아크릴 원통관으로 상하부가 분리되도록 제작하였다. 인공시료를 저장하는 저류조는 유효용량 20L이며, pH 측정기, 유량계를 연결하였다. 유입유속은 1.0m/sec로 조절하였다.

2. 실험방법

4조의 실험장치에 동관, 아연도강관, PVC관 그리고 탄소강관의 시편을 각각 10개씩 넣었다. 유입원수는 BOD식종회석수로 하고, pH 7, 알칼리도 50mgCaCO₃/L, 수온 25°C로 조절하여 2일간 부유 및 부착미생물을 배양시켰다.

NaOCl(1,000mgCl₂/L)과 Cl₂/NH₃-N비가 4:1인 클로라민(1,000mgCl₂/L)을 stock solution으로 제조하고, 이를 희석하여 각 실험장치에 1, 3mgCl₂/L로 주입하였다. 소독제 주입 후 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120분에 유리염소는 잔류유리염소를, 클로라민은 총결합잔류염소를 DPD법(DR2000, Hach)으로 측정하였다.

부유미생물의 시료는 0.1N Na₂S₂O₃을 주입하여 탈염시켰다. 부착미생물의 시료는 시편을 채취하고 부유미생물이 시편에 부착되는 것을 방지하고 순수부착미생물만을 평가할 수 있도록

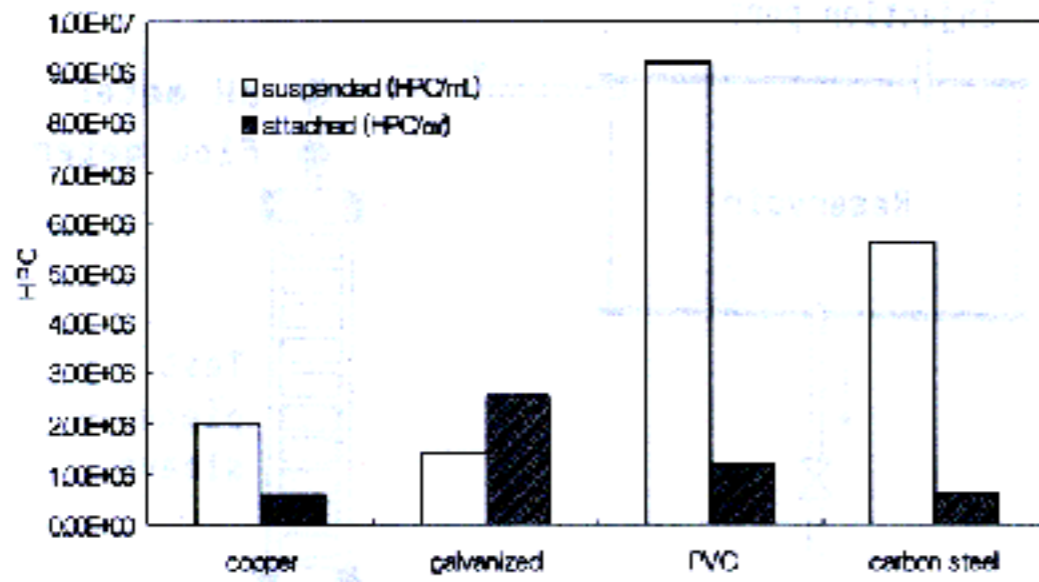


그림 2. 관종에 따른 부유 및 부착미생물수

특 인산 완충용액 (10mM, pH 7.2) 으로 3번 세척하였다. 세척한 시편을 BOD 회석수 150mL 에 담고 초음파처리장치 (Sonics & Materials Inc. Model VCX 400) 를 이용하여 40W로 2분 간 초음파처리를 하여 생물막 세균을 분리시켰다. 분리된 생물막 세균은 부유미생물과 마찬가지로 R₂A배지에 접종한 후 20°C에서 7일간 배양하여 증속영양세균 (HPC) 을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 관종별 부유 및 부착미생물량

48시간 배양후 각 관의 부유 및 부착미생물 수를 측정 한 결과는 그림 2와 같다.

부유미생물수는 PVC관, 탄소강관, 동관, 아연도강관 순으로 많았으며, 부착미생물수는 아연도강관, PVC관, 탄소강관, 동관 순이었다.

각 관의 재료별 등가조도 (equivalent roughness) 를 문헌상^{13,14)} 으로 비교하여 보면 아연도강관, 탄소강관, PVC관, 동관이 각각 0.15, 0.046, 0.0021, 0.000152mm이다. 이는 부착미생물수의 순서와 유사하다. 다만 탄소강관과 PVC관의 순서만 바뀌었는데 이는 PVC관의 부유미생물수가 다른 관에 비하여 많으므로 부착미생물수도 상대적으로 많아진 것으로 판단된다. 따라서 관에 부착되는 미생물의 수는 관의 등가조도에 따라 영향을 받을 수 있었다. 즉 관의 표면이 거칠수록 단위면적당 부착미생물수는 많아진다. 이는 Fletcher 등¹⁵⁾ 의 연구에서 생물막의 형성속도가 경계면의 물리화학적

특성과 관표면의 거칠기에 의존한다는 결과와 일치하였다.

2. 유리염소와 클로라민의 잔류농도

각 관에 유리염소와 클로라민을 각각 1, 3 mgCl₂/L 주입 후 120분까지 잔류염소량을 측정한 결과는 그림 3, 4와 같다.

1mgCl₂/L 주입한 경우, 유리염소는 5분 이내에 모든 관에서 0.2mgCl₂/L 이하로 감소하여 120분까지 일정하게 유지되었다. 클로라민은 120분 접촉 후 탄소강관을 제외하고 0.6mgCl₂/L 이상 유지되었으며 이 때의 잔류농도는 동관, PVC관, 아연도강관, 탄소강관의 순으로 높았다.

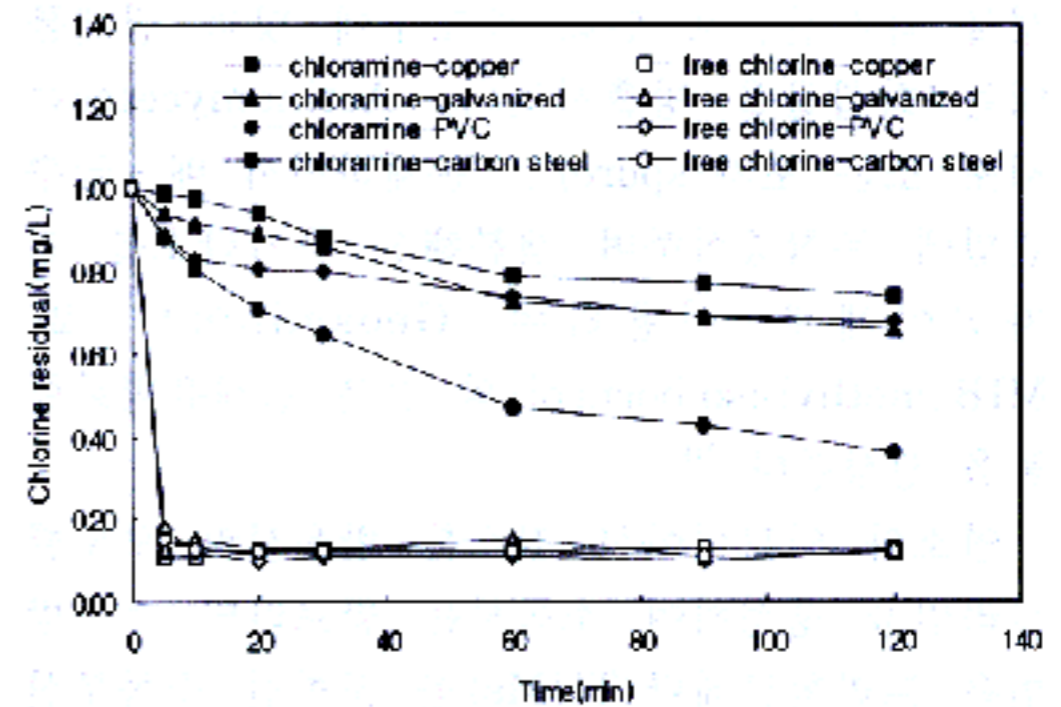


그림 3. 각 관에서 1mgCl₂/L의 유리염소와 클로라민의 잔류농도

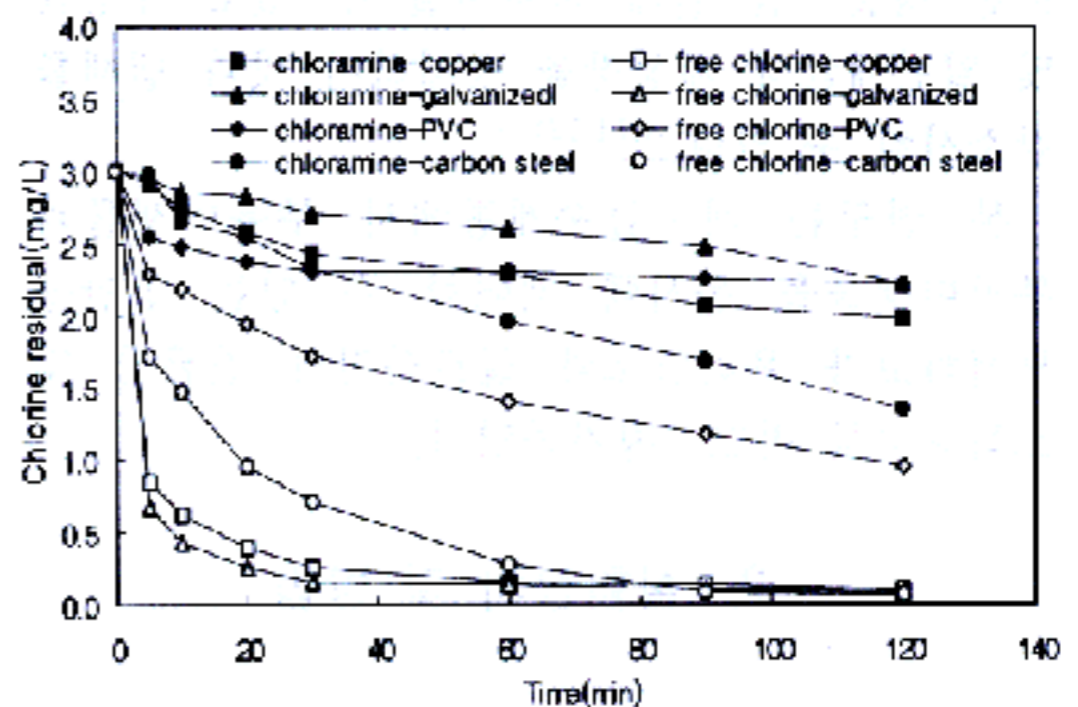


그림 4. 각 관에서 3mgCl₂/L의 유리염소와 클로라민의 잔류농도

3mgCl₂/L 주입한 경우, 120분 접촉 후 유리염소의 잔류농도는 PVC관이 0.96mgCl₂/L, 기타 다른 관이 0.07~0.11mgCl₂/L이었다. 잔류농도의 초기 감소속도는 아연도강관, 동관, 탄소강관, PVC관의 순으로 빨랐다. 클로라민은 PVC관을 제외하고는 비교적 선형적으로 감소하였다. 그 감소량은 주입농도에 비례하였다. 클로라민을 주입한 PVC관의 경우 그 감소 경향이 다른 관들과 달리 초기 감소가 컸는데, 이는 초기 PVC관의 부유미생물수가 다른 관에서보다 많아서 초기 클로라민 소모량이 컸던 것으로 판단된다. 그러나 유리염소 3mgCl₂/L를 주입한 PVC관의 경우 다른 관들에 비해 그 잔류량이 높았다. 이는 동관, 아연도강관, 탄

소강관과 같이 관표면의 부식생성물이나 스케일 등에 의한 염소 소모가 없기 때문으로 사료된다. 따라서 잔류염소의 감소형태는 관종, 소독제 그리고 초기 주입량에 영향을 받았음을 알 수 있었다.

클로라민을 1, 3mgCl₂/L 주입한 경우 120분 이후의 잔류농도는 탄소강관이 가장 낮게 나타났다. 이는 탄소강관의 부식생성물에 의해 그 잔류량이 감소하는 것으로 판단된다.

3. 부유미생물에 대한 소독효과

각 관에 유리염소와 클로라민을 각각 1, 3mgCl₂/L 주입하여 소독한 후 시간경과에 따라 측정된 부유미생물수는 그림 5~8과 같다.

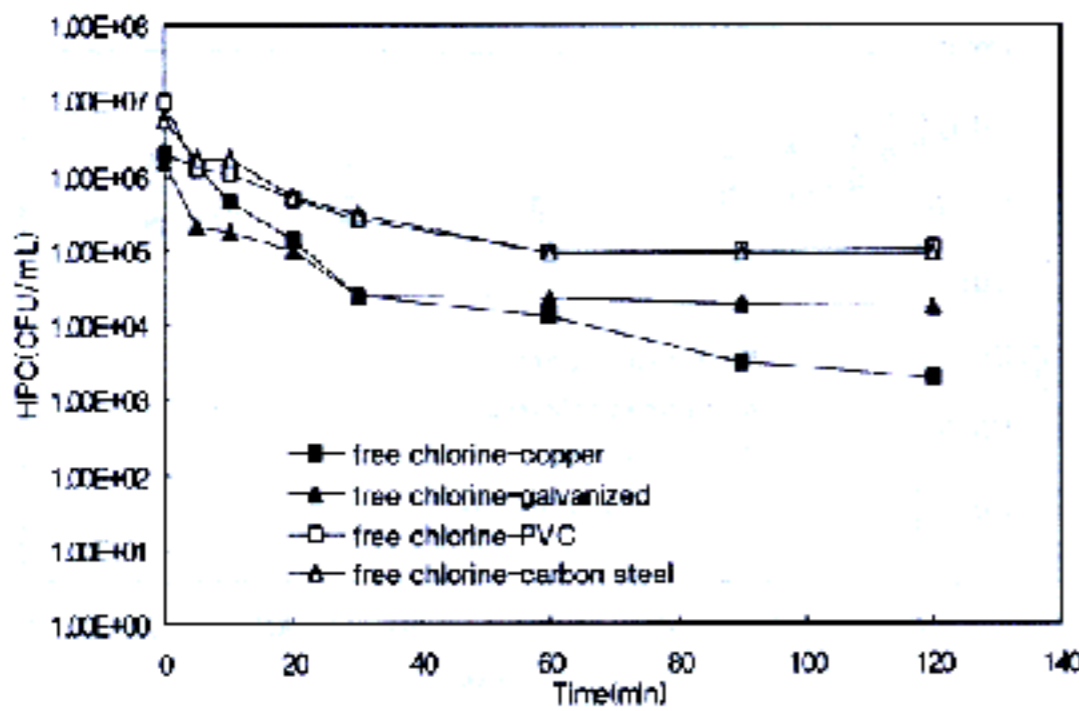


그림 5. 1mgCl₂/L 유리염소에 의한 부유미생물의 소독효과

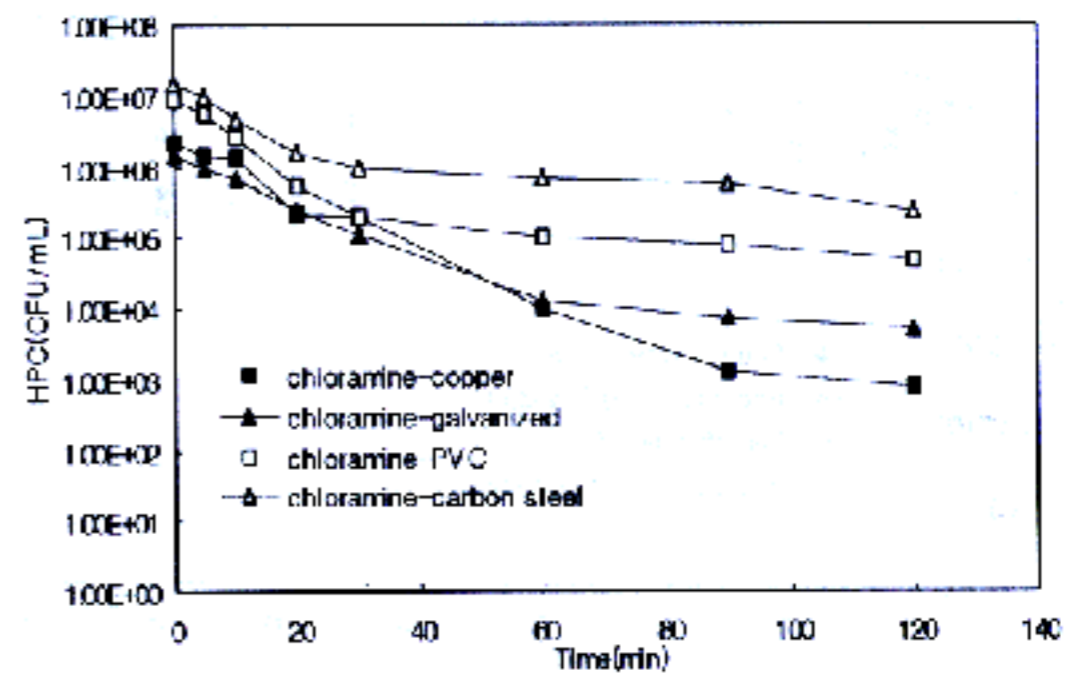


그림 6. 1mgCl₂/L 클로라민에 의한 부유미생물의 소독효과

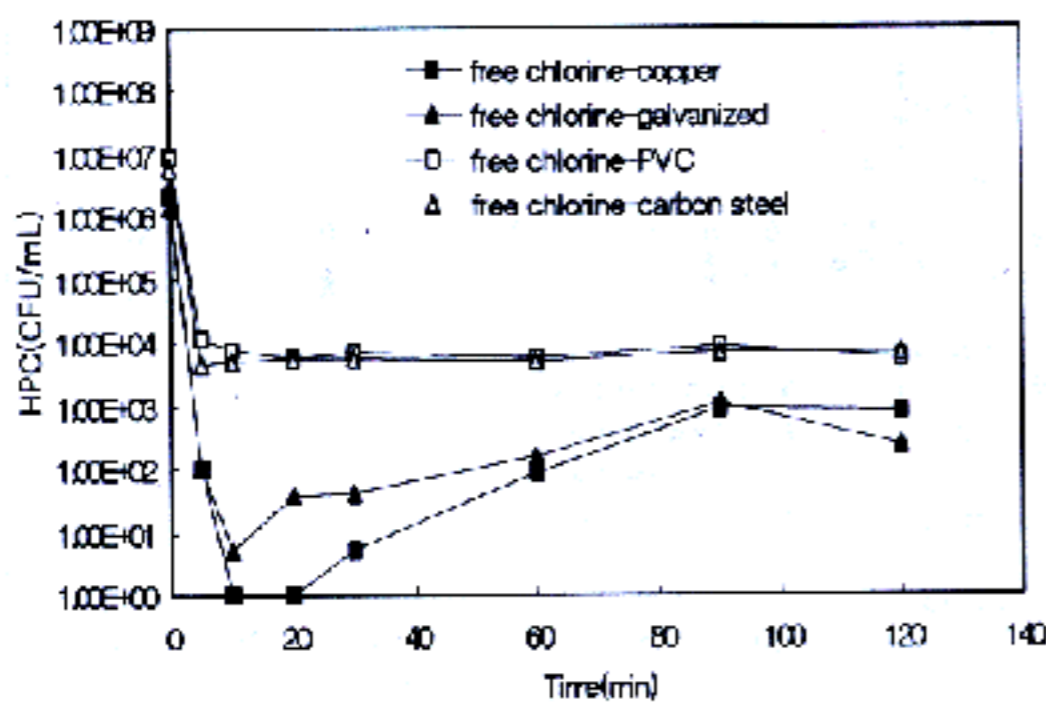


그림 7. 3mgCl₂/L 유리염소에 의한 부유미생물의 소독효과

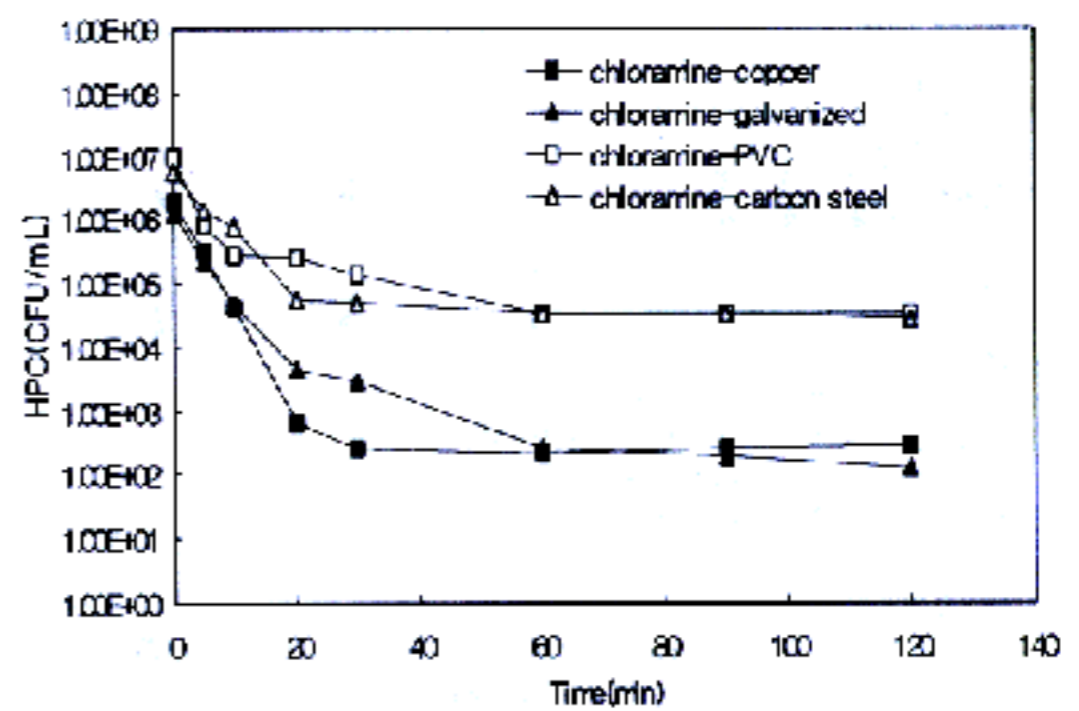


그림 8. 3mgCl₂/L 클로라민에 의한 부유미생물의 소독효과

유리염소와 클로라민을 각각 1mgCl₂/L 주입한 경우, 120분 접촉 시 동관, 아연도강관, PVC관, 탄소강관에서와 초기 HPC에 대한 사멸율은 각각 유리염소가 99.90, 98.81, 98.86, 98.34%, 클로라민이 99.96, 99.63, 99.45, 98.38%으로 유리염소에 비해 클로라민의 부유미생물에 대한 소독효과가 다소 우수하였다.

3mgCl₂/L를 주입한 경우, 유리염소는 PVC관과 탄소강관에서 부유미생물수가 5분까지 급격히 감소하다 이후 일정하게 유지되었지만 동관과 아연도강관의 경우에는 10분까지 급격히 감소하다 이후 오히려 증가하였는데 이는 유리염소에 의해 관벽에 부착되어 있는 부착미생물이 탈리되었기 때문인 것으로 판단된다. 탈리

현상은 주로 관내 유속에 의한 전단력에 의해 일어나지만 소독제의 특성에 의해서도 발생한다.¹⁵⁾

부유미생물의 99%사멸에 도달하는 시간은 3mgCl₂/L를 주입한 경우 동관, 아연도강관, PVC관, 탄소강관에서 유리염소는 모두 4.95분이고, 클로라민은 15.66, 17.92, 42.92, 20.71분이었다. 유리염소에 비해 클로라민이 부유미생물의 99% 사멸에 도달하는 시간이 약 3~4배 정도 더 소요되었다. 120분 접촉 후 소독효과를 비교하면 동관과 아연도강관에서 클로라민이 각각 99.98%, 99.99%로 99.96, 99.98%인 유리염소보다 더 우수하게 나타났다. PVC관과 탄소강관에서는 클로라민의 소독효과가

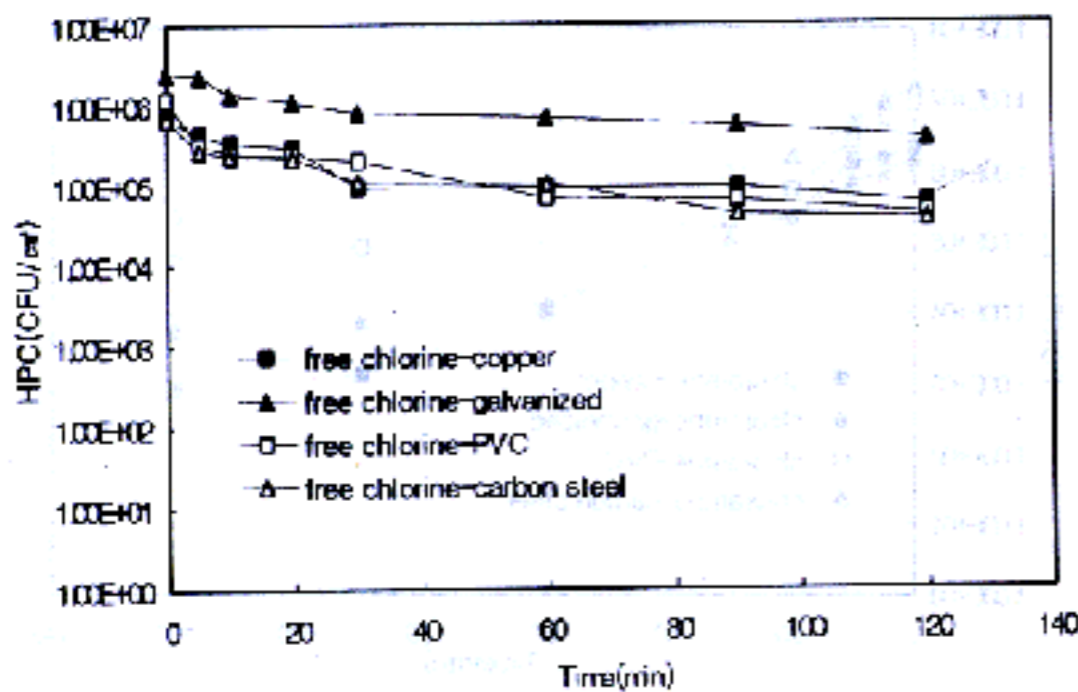


그림 9. 3mgCl₂/L 유리염소에 의한 부착미생물의 소독효과

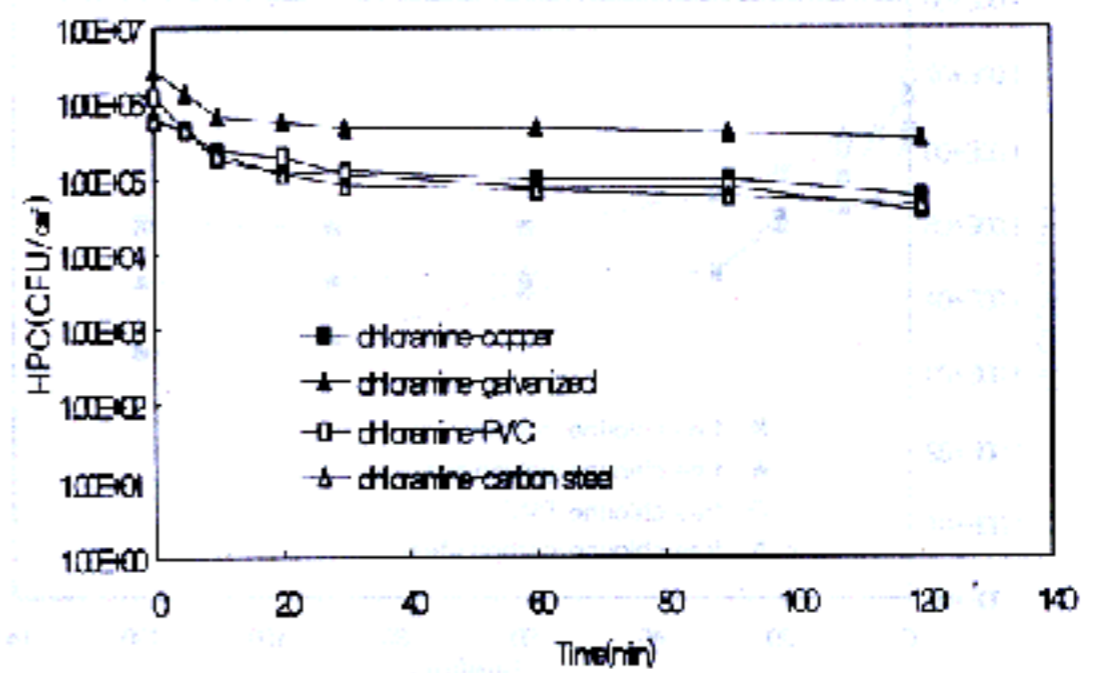


그림 10. 3mgCl₂/L 클로라민에 의한 부착미생물의 소독효과

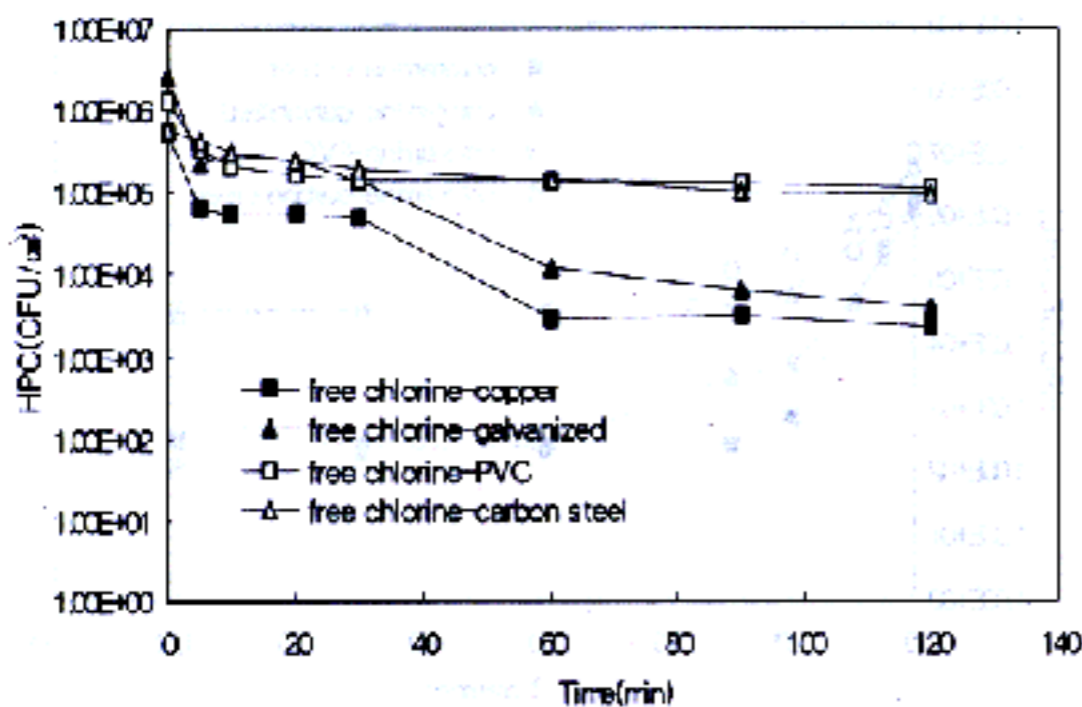


그림 11. 1mgCl₂/L 유리염소에 의한 부착미생물의 소독효과

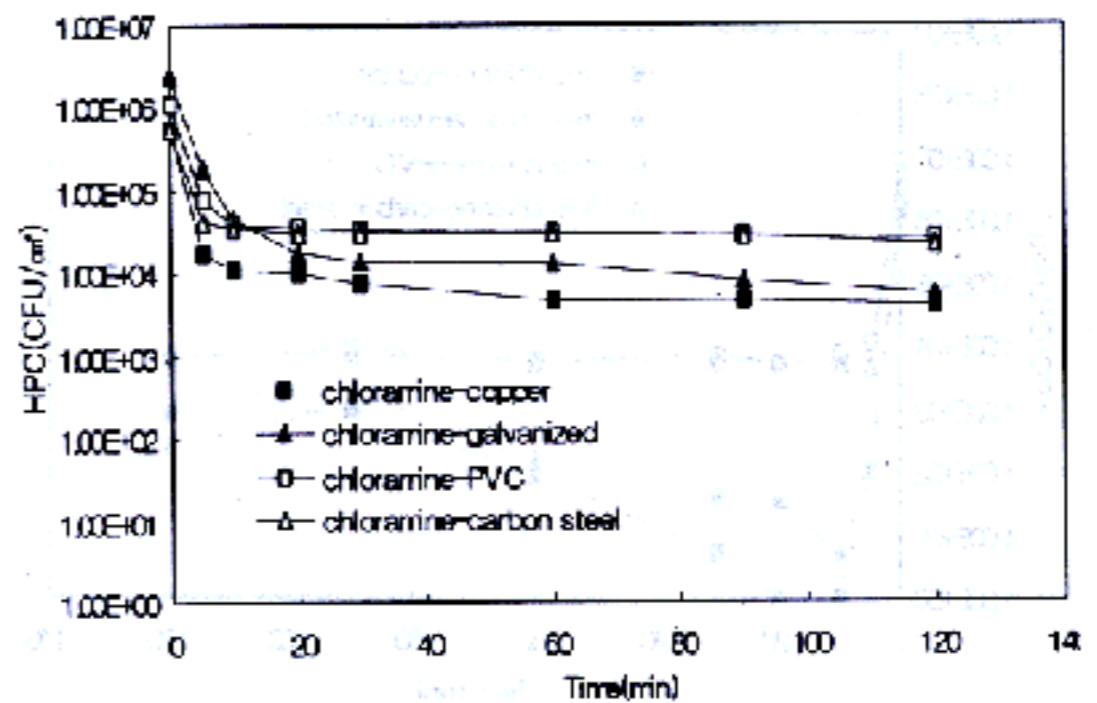


그림 12. 1mgCl₂/L 클로라민에 의한 부착미생물의 소독효과

유리염소에 비해 다소 낮았다.

4. 부착미생물에 대한 소독효과

각 관에 유리염소와 클로라민을 각각 1, 3mgCl₂/L 주입하여 소독한 후 시간경과에 따라 측정된 부착미생물수는 그림 9~12와 같다.

1mgCl₂/L을 주입한 경우, 유리염소와 클로라민이 유사한 경향을 나타내었으며 아연도강관에서의 소독효과가 가장 낮았다. 관종에 따른 소독효과는 전반적으로 유리염소와 클로라민이 유사하였다.

3mgCl₂/L를 주입한 경우, PVC관과 탄소강관에서는 유리염소와 클로라민 모두 부착미생물수가 5분까지 감소한 후 거의 일정하게 유지되었다. 소독효과면에서는 클로라민이 유리염소에 비해 다소 우수하였다.

유리염소 3mgCl₂/L를 주입한 동관과 아연도강관에서는 30분에서 60분 사이에 부착미생물의 수가 급격히 감소하는데 이는 앞에서 언급한 바와 같이 부착미생물의 탈리에 기인한 것으로 사료된다. 클로라민, 유리염소 3mgCl₂/L 주입한 동관과 아연도강관을 비교하여 보면 60분 이후 부착미생물수가 서로 비슷해졌다. 이는 유리염소가 부착미생물층을 침투하는 속도에 있어서 클로라민에 비해 다소 느리게 나타나기 때문인 것으로 판단된다. Haas 등¹⁶⁾의 생물막에 대한 소독연구에 따르면 유리염소는 자체의 높은 반응성 때문에 생물막을 투과하는데 소모량이 많은 반면 클로라민은 반응하는 물질의 제한성 때문에 생물막을 투과하기 용이하므로 부착미생물에 대한 소독력이 보다 우수하다고 주장하였다.

3mgCl₂/L을 주입하였을 때 관종별 부착미생물의 소독효과를 검토한 결과, 동관과 아연도강관에서 유리염소와 클로라민에 의한 99% 사멸 도달시간이 각각 58.51, 56.92분과 52.11, 48.14분으로 클로라민이 더 빨랐다. 120분 접촉 후 PVC관과 탄소강관에서 유리염소와 클로라민에 의한 사멸율은 각각 90.91, 84.35%와 97.66, 96.05%로 클로라민이 다소 우수하였다.

결론적으로 배·급수관망에서와 같이 소독제와 충분한 접촉시간이 있는 경우 클로라민은 부유 및 부착미생물에 대한 총괄적인 소독효과면에서 유리염소에 비해 우수하므로 2차소독제로서의 적용이 가능하다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 동관, 아연도강관, PVC관 그리고 탄소강관이 설치된 실험장치내에서 부유 및 부착미생물에 대한 염소와 클로라민의 소독효과를 비교·평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 각 관에 미생물을 48시간 배양한 결과, 부유미생물은 PVC관, 탄소강관, 동관, 아연도강관 순으로 많았으며, 부착미생물은 아연도강관, PVC관, 탄소강관, 동관 순이었다. 부착미생물은 관의 등가조도에 영향을 받았다.

(2) 염소잔류량은 유리염소의 경우 급격히 감소한 후 일정하게 유지되었으나, 클로라민의 경우 초기 주입농도에 비례하여 직선적으로 감소하였다. 염소잔류량의 감소는 관종, 소독제 종류, 초기 주입량에 영향을 받았다.

(3) 유리염소 3mgCl₂/L를 주입한 동관과 아연도강관의 경우 관벽에 부착되어있던 미생물의 슬라임층이 소독제에 의해 탈리되어 10분 이후 부유미생물은 증가하였다.

(4) 클로라민은 부유미생물에 대한 99% 사멸에 도달하는 시간이 유리염소에 비해 약 3~4배 정도 더 소요되었다.

(5) 관종별 부착미생물에 대한 99% 사멸 도달시간은 클로라민이 유리염소보다 다소 빨랐다.

참고문헌

- 1) Charackils, W. G., Bacterial Regrowth in Distribution Systems. Research Report, AWWA Research Foundation Report, Denver, Colo., 1988.
- 2) Gibbs, R. A. and Hayes, C. R., "Characterization of Non-enteric Bacterial Regrowth in the Water

Supply Distribution Network from a Eutrophic Reservoir," *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 21, No. 3, pp.49-53, 1989.

3) LeChevallier, M. W., Babcock, T. M. and Lee, R. G., "Examination and Characterization of Distribution System Biofilms," *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 53, No. 12, pp.2714-2724, 1987.

4) LeChevallier, M. W., Olson, B. H. and McFeters, G. A., Assessing and Controlling Bacterial Regrowth in Distribution Systems, AWWA Research Foundation Report, Denver, Colo., 1990.

5) Bitton, G. and Marshall, K. C., Adsorption of Microorganisms to Surfaces, Wiley- Interscience, New York, 1980.

6) Costerton, J. W., Geesey, G. G. and Cheng, K. J., "How Bacteria Stick," *Sci. Amer*, Vol. 238. p.86, 1978.

7) Geldreich, E. E., Coliform Noncompliance Nightmares in Water Supply Distribution Systems, Michigan Department of Public Health, Langsing, MI., 1988.

8) Characklis, W. G., "Fouling Biofilm Development: a Process Analysis," *Biotechnol. Bioengin.*, Vol. 23, pp.1923-1960, 1981.

9) Characklis, W. G. and Marshall, K. C., Biofilms, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.

10) Mallevalle, J., Sources of Tastes and Odors in Drinking Water, Identification and Treatment of Tastes and Odors in Drinking Water, in *Proceedings of the AWWA conference, Denver, Colo.*, 1987.

11) LeChevallier, M. W., Cawthorn, C. D. and Lee, R. G., "Inactivation of Biofilm Bacteria," *Appl. Environ. Microbiol.*, Vol. 54, No. 10, pp.2492-2499, 1988.

12) Neden, D. G., Jones, R. J., Smith, J. R., Kirmeyer, G. J. and Foust, G. W., "Comparing Chlorination and Chloramination for Controlling Bacterial Regrowth," *J. AWWA*, Vol. 84, No. 7, pp.80-88, 1992.

13) 윤용남, 수리학, p.171, 청문각, 서울, 1996.

14) 민병현, 한재식, 김성홍, 환경수리학, p.61, 동화기술, 서울, 1997.

15) Fletcher, M. and Marshall, K. C., Are Solid Surfaces of Ecological Significance to Aquatic Bacteria?, *Advances in Microbial Ecology*, Vol. 6, pp.199-236, Plenum Press, New York, 1982.

16) Haas, C. N., LeChevallier, M. W. and Gooffrey, M., Modeling of Chlorine Inactivation of Pipe Biofilms, Report to American Water Works Service Co., Inc., Voorhees, NJ., 1989.