

소독부산물인 Haloacetonitriles의 광분해 및 제거

김종향[†] · 이명희

경상남도 보건환경연구원

(2004년 1월 12일 접수, 2005년 2월 5일 채택)

Removal and Photodecomposition of Haloacetonitriles of Disinfection byproducts

Jong Hyang Kim[†] · Myung Hee Lee

Gyeong Sang Nam-do Provincial Government, Health & Environmental Research Institute

요약 : 먹는물에서 염소소독 부산물로서 휘발성유기화합물인 디클로로아세트니트릴(DCAN), 트리클로로아세트니트릴(TCAN), 디브로모아세트니트릴(DBAN), 브로모클로로아세트니트릴(BCAN)의 4종류의 물질을 대상으로 탈기법(air stripping) 및 탈기법(air stripping)과 자외선에너지(8 W×6)를 이용하여 분해시험을 행하였다. 물질들의 확인은 가스크로마토 그래프, 이온크로마토그래프 그리고 자외선분광광도계를 사용하였다. TCAN은 탈기법 이용한 방법에서 제거가 되었으며, DBAN과 BCAN에서는 자외선에너지에 의해 분해가 되었다.

주제어 : 디클로로아세트니트릴, 트리클로로아세트니트릴, 디브로모아세트니트릴, 브로모클로로아세트니트릴, 탈기법, 자외선에너지

1. 서론

급속한 경제성장과 생활향상이 이룩한 현대의 큰 문제로 대두되는 환경오염은 그 심각성이 우리의 의식주에 직접적인 영향을 줄만큼 다가서고 있다. 특히 국민건강과 밀접한 관계가 있는 음용수 즉 수도물의 청정도는 수원이 되는 강이나 호소 등의 수질에 따라 비롯되는 데, 최근 들어 산림의 훼손과 무분별한 오물투기 등으로 이들 주변의 환경은 오염되고 있어 우리 수원은 위험수위에 이르고 있는 실정이다.

이와같이 오염되어져 가는 수원으로부터 안전한 상수공급을 위한 정수처리는 언제부터인가 필수적인 요건이 되었고 오염되지 않은 자연에서 얻은 물처럼 깨끗한 물을 얻는데 있다. 따라서 정수처리공정은 인간에 의해서나 혹은 자연에서 기인되는 오염물질을 거의 완전하게 제거할 수 있어야 하고 수처리시 2차적인 오염물이 유발되지 않으며 또한 원수의 수질변화에 대처할 수 있는 부가적인 처리공정이 설치되어야 한다.¹⁾

일반적으로 정수처리에 사용되는 소독제로는 염소 및 그 화합물, 불소, 오존, 과산화수소수 등이 있으나 우리나라에서는 취급이 용이하고 경제적이며 잔류소독효과가 높아 염소 및 그 화합물이 널리 사용되고 있다. 대부분의 정수장에서는 염소를 이용하여 소독을 행하고 있다.²⁾

먹는물 소독에 사용되는 염소는 물속의 유기물질과 반응

하여 다양한 염소계 소독부산물을 생성시킨다. 대표적인 소독부산물로는 트리할로메탄(Trihalomethanes, THMs), 할로아세트산(Haloacetic acids, HAAs), 할로케톤(Haloketones, HKs), 할로아세트니트릴(Haloacetonitriles, HANs) 등이 있다.

국내소독부산물에 대한 수질기준은 THMs 0.1 mg/L, HAAs 0.1 mg/L 이하이고 HANs는 디클로로아세토니트릴 0.09 mg/L, 트리클로로아세토니트릴 0.004 mg/L, 디브로모아세토니트릴 0.1 mg/L 이하로 규제하고 있다.³⁾

먹는물에 존재할 가능성이 있는 유해성 소독부산물에 대한 시민들의 광범위한 우려와 걱정에도 불구하고 국내에서의 소독부산물 생성 및 제거에 관한 연구⁴⁾는 미미한 편이다.

따라서 본 연구에서는 정수장 염소처리에 의해 생성되는 소독부산물중에서 디클로로아세트니트릴(DCAN), 트리클로로아세트니트릴(TCAN), 디브로모아세트니트릴(DBAN) 그리고 브로모클로로아세트니트릴(BCAN)등 4 종류를 고도정수처리 방법 중에서 유기물제거가 뛰어난 것으로 알려진 자외선에너지(8 W×6)와 물질들이 휘발성유기물이므로 탈기(Air stripping)법을 이용하여 여러 조건하에서 실험하여 아직 국내에서는 먹는 물의 규제기준이 설정되어있지 않지만 국민들이 안심하고 생활할 수 있는 데 도움이 되는 기초자료를 확보하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 재료

분해 대상물질인 디클로로아세트니트릴(Dichloroacetonitrile, DCAN) 트리클로로아세트니트릴(Trichloroacetonitrile,

[†] Corresponding author
E-mail: drkim320@hanmail.net
Tel: 055-211-1554

Fax: 055-211-1419

TCAN), 디브로모아세트니트릴(Dibromoacetonitrile, DBAN) 그리고 브로모클로로아세트니트릴(Bromochloroacetonitrile, BCAN)은 Aldrich제를 사용하였으며, 추출용매로 사용된 t-부틸메틸에테르는 정제 없이 그냥 사용하였다.⁵⁾ 본 실험에서 사용된 램프는 8 W(Philips)의 low pressure Hg arc의 광에너지 원인 UV 램프⁶⁾를 사용하였다. 증류수는 Mill-Q (Millipore Corp., Belford, MA) 순수제조장치를 통과한 물을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 분해실험

본 연구에 사용된 반응기(부피 : 1,200 mL)는 파이렉스재 질로 주문제작 하였으며, 램프는 하단부분에 3개, 상단부분에 3개를 부착시켜서 실험을 행하였으며, 광분해시 반응기의 온도를 일정하게 유지시켜주기 위하여 냉각수를 공급해주었다. 또한 분해대상물질이 휘발성유기물(Volatile organic compounds, VOCs)이기 때문에 공기량을 조절하여 실험을 행하였다.

분해실험은 두 물질 모두 초기농도 100 ppb를 기준으로 air stripping, UV 조사와 air stripping 등 두가지 조건하에서 일정시간 조사(irradiation)한 후 시료를 채취하였다.

2.3. 분석방법

분석시료는 반응기에서 일정간격으로 5 mL를 채취하여 t-부틸메틸에테르 2 mL로 추출하고 이 추출액의 1 μL를 GC-ECD(HP 5890 plus)로 정량분석하였다.

GC의 분석조건은 검출기온도 280℃, 주입구온도 200℃, 오븐온도는 초기온도 40℃(3 min), 5℃/min, 100℃(5 min)으로 승온조작하였다.

이온크로마토그래피(Dionex DX-500)로부터 물질이 분해되면서 생성되는 Cl이온의 변화를 분석하였고, 이 때의 분석조건 전개액은 1.8 mM Na₂CO₃ + 1.7 mM NaHCO₃로 분석하였으며, 유속은 1.0 mL/min으로 분석하였다. CN 이온은 수질오염공정시험법에 따라 UV-Visible 흡광광도계로 분해시 생성되는 농도 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DCAN의 분해

Fig. 1은 air stripping(공기량 200 cc/min)과 air stripping(공기량 200 cc/min)과 자외선에너지를 이용하여, 반응시간 60분 동안 시간에 따른 100 ppb 디클로로 아세트니트릴의 분해특성을 가스크로마토그래피에 의하여 분석한 결과이다. air stripping(탈기)을 했을 경우 제거정도는 18%, 자외선에너지와 탈기를 동시에 실험을 행하였을 경우 분해정도는 20%였다. 이 반응시간에서의 제거율은 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

DCAN가 분해되면서 생성되는 물질들은 CO₂, Cl 이온, HCN등으로 생성될 수가 있다. 이 물질들 중에서 Cl 이온은 이온크로마토그래피, CN 이온은 UV-visible 분광광도계로 각각 측정하였다.

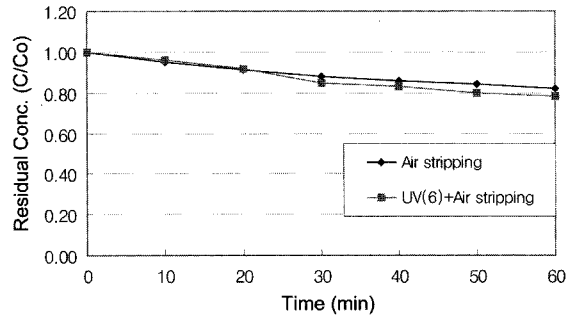


Fig. 1. Removal and photodecomposition of DCAN in 100 ppb. [Reaction time : 60 min, Air Stripping : 200 cc/min]

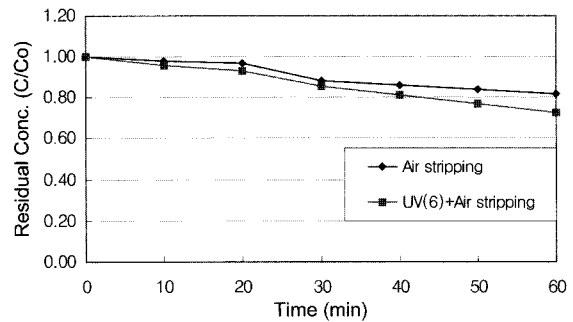


Fig. 2. Removal and photodecomposition of DCAN in 100 ppb. [Reaction time : 60 min, Air Stripping : 500 cc/min]

Air stripping 조건에서는 물질이 분해되지 않고 휘발되기 때문에 Cl이온과 CN이온의 생성을 측정할 수 없었고, 자외선에너지와 air stripping에서는 Cl이온은 반응시간 30분에서 미량으로 생성되기 시작하였으며, 120분에서 11.20 ppb 정도 생성되었다. 그리고 이 물질에서 생성되어야 하는 CN 이온은 반응시간 90분 정도에서부터 매우 미미한 정도로 검출되었으나 정량을 하기에는 너무 적은 양이었다.

다음 Fig. 2는 공기량을 500 cc/min로 증가시키고, 반응최종시간을 60분, 100 ppb 디클로로아세트니트릴의 분해특성을 가스크로마토그래피에 의하여 분석한 결과이다. 탈기(air stripping)을 했을 경우 제거정도는 20%, 자외선에너지와 탈기를 동시에 실험을 행하였을 경우 분해정도는 27%였다.

상기 실험에서는 반응시간 후 최종생성물들을 확인하였으나, 생성물들은 공기량을 200 cc/min로 했을 경우와 거의 비슷하게 검출되었다.

3.2. TCAN의 분해

Fig. 3은 air stripping(공기량 200 cc/min), air stripping(공기량 200 cc/min)과 자외선에너지를 이용하여, 반응시간 60분 동안 시간에 따른 100 ppb 트리클로로아세트니트릴의 분해특성을 가스크로마토그래피에 의하여 분석한 결과이다.

탈기(air stripping)를 했을 경우 제거정도는 90%, 자외선에너지와 탈기를 동시에 실험을 행하였을 경우 분해정도는 99%였다.

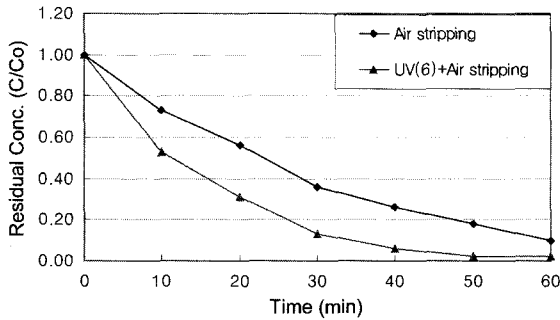


Fig. 3. Removal and photodecomposition of TCAN in 100 ppb. [Reaction time : 60 min, Air Stripping : 200 cc/min]

TCAN가 분해되면서 생성되는 물질들은 CO₂, Cl 이온, CN 이온 등으로 생성될 수가 있다. 이 물질들 중에서 Cl 이온은 이온크로마토그래피, CN 이온은 UV-visible 분광광도계로 각각 측정하였다.

Air stripping 조건에서는 물질이 분해되지 않고 휘발되기 때문에 Cl 이온과 CN 이온의 생성을 측정할 수 없었고, 자외선에너지와 air stripping에서는 Cl 이온은 반응시간 30분에서부터 생성되기 시작하였으며, 120분에서 12.50 ppb 정도 생성되었다. 그리고 이 물질에서 생성되어야 하는 CN 이온은 매우 미미하게 검출되었지만, 본 실험에서는 나타나지 않았다.

Fig. 4는 공기량을 500 cc/min로 증가시키고 다른 조건들은 앞의 Fig. 3과 같은 조건에서 100 ppb 트리클로로아세트니트릴의 분해특성을 가스크로마토그래피에 의하여 분석한 결과이다. 반응시간 10분에서 탈기(Air stripping)법을 했을 경우 제거정도는 77%, 자외선에너지와 탈기를 동시에 실험을 행하였을 경우 분해정도는 89% 제거되며, 반응시간 30분 이상에서는 트리클로로아세트니트릴은 검출되지 않았다.

DCAN의 경우에는 탈기법 및 자외선에너지와 탈기법등 두 종류의 분해방법에서 분해율이 매우 낮았으나, TCAN의 분해는 탈기법에 의하여 분해율이 매우 높았다. 이러한 이유로는 TCAN은 DCAN보다 화학구조식에서 염소원자 한 개가 더 많은 물질로서 끓는점이 TCAN(85.7℃)가 DCAN (110~112℃)보다 낮아 더 빠른 속도로 제거되는 것으로 생각된다.⁷⁾

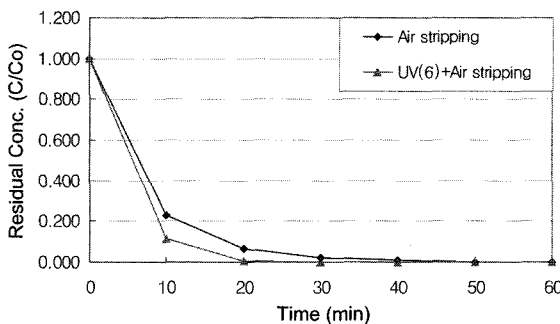


Fig. 4. Removal and photodecomposition of TCAN in 100 ppb. [Reaction time : 60 min, Air Stripping : 500 cc/min]

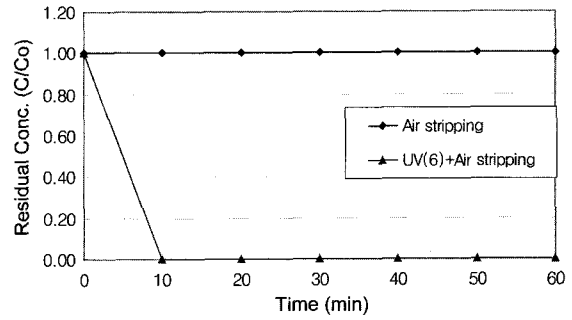


Fig. 5. Removal and photodecomposition of DBAN in 100 ppb. [Reaction time : 60 min, Air Stripping : 200 cc/min]

3.3. DBAN의 분해

Fig. 5는 air stripping(공기량 200 cc/min), air stripping(공기량 200 cc/min)과 자외선에너지를 이용하여, 반응시간 60분 동안 시간에 따른 디브로모아세트니트릴을 실험한 결과이다.

이 물질은 탈기법에서는 반응시간 60분에서 물질의 변화가 거의 없었으며, 자외선에너지와 탈기법을 동시에 하였을 경우, 반응시간 10분 이후부터는 크로마토그래피에서 사라짐을 확인할 수 있었다.

그러나 이 물질이 분해되면서 생성가능한 브롬이온들은 측정을 하지 못하였으며, CN 이온은 분광광도계로 분석확인 하였으나, 검출한계 이하였다.

3.4. BCAN의 분해

Fig. 6은 air stripping(공기량 200 cc/min), air stripping(공기량 200 cc/min)과 자외선에너지를 이용하여, 반응시간 60분 동안 시간에 따른 브로모클로로아세트니트릴을 실험한 결과이다.

이 물질은 탈기를 했을 경우 반응시간 60분에서 물질의 변화가 거의 없었으며, 자외선에너지와 탈기를 동시에 하였을 경우, 반응시간 10분에서 86% 정도 분해되었고, 20분 이후에는 물질을 확인할 수가 없었다.

그러나 이 물질이 분해되면서 생성 가능한 브롬이온들은 측정을 하지 못하였으며, CN 이온들은 분석기로 확인하였으나, 염소이온은 Fig. 11에 나타내었다. 염소이온의 농도는 2.25 ppb 정도 생성되었다.

위의 4종류 물질은 휘발성유기물로 분류되어있다. 그러나 실험결과에서 DCAN, TCAN는 탈기(air stripping)법에 의해 제거됨을 알 수 있었으며, DBAN, BCAN은 탈기에 의해서는 전혀 변화가 없으며, 자외선에너지에 의해 거의 분해되는 것으로 확인할 수 있었다. 이러한 실험결과는 Minoru 등⁸⁾에 의하면 각종화합물의 해리에너지 중에서 CH₃-Br (67.2 kcal/mol, 25℃) 보다 CH₃-Cl(80.6 kcal/mol, 25℃)의 해리에너지가 크기 때문에 브롬을 포함한 화합물들이 염소이온을 포함한 물질보다 자외선에너지(254 nm, 113.5 kcal/mol)에서 분해율이 높은 것으로 생각된다.

분해시 생성되어야 할 CN 이온은 DCAN과 TCAN은 매우 미미하게 생성되어 정량하기가 매우 어려웠기 때문에 본 실험에서는 나타나지 못하였다.

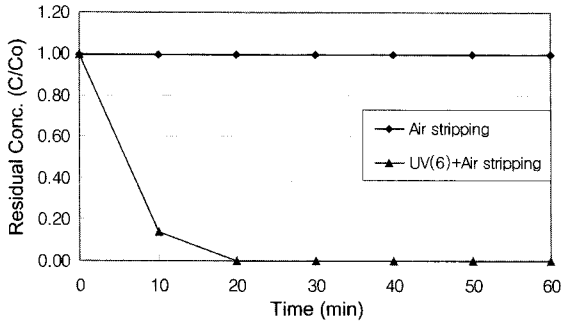


Fig. 6. Removal and photodecomposition of BCAN in 100 ppb. [Reaction time : 60 min, Air Stripping : 200 cc/min]

이러한 이유로서는 HCN의 끓는점이 25.7°C⁷⁾로서 실온에서 실험과정중에 휘발되기 때문에 생성물이 매우 미미한 것으로 생각되며 또한, DBAN과 BCAN 에서는 CN 이온이 일정한 반응조건에서 생성되지 않은 이유로서는 브로모(Br) 이온의 원자반경이 CN 이온의 원자반경보다 크기 때문에 자외선에너지 조사(Irradiation)시 CN 이온이 분해할 수 있는 에너지를 받기가 어렵기 때문이라고 추정된다.

4. 결론

디클로로아세트니트릴, 트리클로로아세트니트릴, 디브로모아세트니트릴 그리고 브로모클로로아세트니트릴등 4종류를 자외선에너지를 이용하여 광분해 및 Air stripping 에 의한 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Air stripping의 실험에서 각 물질의 제거율은 TCAN > DCAN > DBAN ≒ BCAN 순서였다.
- 2) TCAN, DCAN 보다 BCAN, DBAN은 자외선에너지에 의한 분해률이 높음을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과들은 각종화합물의 해리에너지 크기에 따라 자외선에너지 (254 nm, 113.5 kcal/mol)에서 분해률이 다르기 때문이라고

생각된다.

3) 최종생성물인 Cl 이온의 생성량은 순서는 TCAN > DCAN > BCAN였으며, CN 이온의 DCAN, TCAN에서는 매우 미미하게 검출되었으나, 정량은 하지 않았으며, DBAN, BCAN의 CN 이온은 확인하지 못하였다.

참고문헌

1. Croue, J. P., Debroux, J. F., Army, G. L., Aiken, G. R., and Leenheer, J. A., "Structural Characteristics and Reactive Properties, Formation and Control of Disinfection by-Products in Drinking Water," *J. AWWA*, pp. 65~93 (1999).
2. Yeom, C. M., Choi, Y. S., Cho, S. H., and Yoon, J. Y., "Disinfection by-Products Formation Potentials in Various Organic Sources," *J. Kor. Soc. W. Q.*, **19**(1), pp. 127~133(2003).
3. 환경부, "2003년도 먹는물 수질관리지침," 별표14, pp. 41~42(2003).
4. Graze, W. H., Peyton, G. R., Huang, F. Y., and Bursleson, J. L., "Destruction of Pollution in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, pp. 454~458(1982).
5. 환경부, "먹는물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법," pp. 18(2001).
6. Glaze, W. H., *New Advances in Ultraviolet lamp Technology; IWSA Workshop on Advanced Oxidation Processes*, Coral Gables, FL(1992).
7. Budavari, S., "The Merck Index," Merck & CO., Inc. N.J., pp. 762(1989).
8. Minoru, O., "The Application of Photooxidation and Its Problem," *公害對策*, **16**(4), 60~66(1985).