

## 뇨 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성

서인숙 · 손희중<sup>†,\*</sup> · 안옥성<sup>\*\*</sup> · 유선재<sup>\*\*\*</sup> · 배상대<sup>\*\*\*\*</sup>

경기도 보건환경연구원 · \*부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

\*\*요업기술원 · \*\*\*군산대학교 토목환경공학과 · \*\*\*\*신라대학교 환경공학과

(2007년 10월 17일 접수, 2008년 2월 11일 채택)

## Characteristics of Chlorination Byproducts Formation of Urinary Organic Compounds

In-Sook Seo · Hee-Jong Son<sup>†,\*</sup> · Wook-Sung Ahn<sup>\*\*</sup> · Sun-Jae You<sup>\*\*\*</sup> · Sang-Dae Bae<sup>\*\*\*\*</sup>

Gyeonggi-do Institute of Health and Environment · \*Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

\*\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

\*\*\*Department of Civil & Environmental Engineering, Kunsan National University

\*\*\*\*Department of Environmental Engineering, Silla University

**ABSTRACT** : This study was conducted to analyze and determine the formation potential of chlorination DBPs from seven urinary compounds with or without Br<sup>-</sup>. Three of seven components were kynurenine, indole and uracil that were relatively shown high the formation potential of chlorination DBPs concentrations. The reported results of THMs/DOC with or without Br<sup>-</sup> in kynurenine showed that THMs/DOC was detected 86.9 µg/mg when Br<sup>-</sup> was not added, and THMs/DOC was detected 100.8 µg/mg when Br<sup>-</sup> was presented. In indole, THMs/DOC was increased from 6.58 µg/mg to 31.4 µg/mg when Br<sup>-</sup> was added. Moreover, among them, the highest, second-highest and third-highest HAAs/DOC were shown in kynurenine, uracil and indole respectively. Specially, HAAs/DOC was significantly decreased in kynurenine and indole when Br<sup>-</sup> was presented. This was a totally different phenomenon for THMs/DOC. TCAA was dominated in HAAs for kynurenine and indole, and DCAA was also dominated in HAAs for uracil. The highest formation of HANs/DOC was shown in kynurenine whether or not Br<sup>-</sup> presented, and DCAN was predominant in HANs. HANs was not formed by chlorination in uracil. In addition, the formation of CH/DOC was relatively low in kynurenine and indole. The formation of CH/DOC was specially high(1,270 µg/mg) in uracil when Br<sup>-</sup> was not added. The formation of CH/DOC was 1,027 µg/mg in uracil when Br<sup>-</sup> was added. The formations of THMs and HAAs were also investigated in kynurenine, indole and uracil when Br<sup>-</sup> was presented or not. The formation of THMs/DOC was higher in kynurenine and indole when Br<sup>-</sup> was presented. The formation of HAAs/DOC was reduced in kynurenine when Br<sup>-</sup> was added. The result could be attributed to higher formation of THMs/DOC in kynurenine when Br<sup>-</sup> was added. The formation of HAAs/DOC was also reduced in indole when Br<sup>-</sup> was added. To the contrary, this result was not attributed to higher formation of THMs/DOC in indole when Br<sup>-</sup> was added.

**Key Words** : Chlorination By-Products, Urinary Organic Compounds, Trihalomethanes(THMs), Haloaceticacids(HAAs), Haloacetitriles(HANs)

**요약** : 7종의 뇨 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성을 조사한 결과, kynurenine, indole 및 uracil에서 단위 DOC당 염소 소독부산물 생성능이 비교적 높게 나타났다. Kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 THMs/DOC를 조사한 결과, Kynurenine은 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우, THMs/DOC가 86.9 µg/mg으로 나타났으며, Br<sup>-</sup>를 첨가하였을 경우는 THMs/DOC는 100.8 µg/mg으로 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우보다 높게 나타나고 있다. Indole의 경우도 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우 보다 Br<sup>-</sup>를 첨가한 경우에 THMs/DOC가 6.58 µg/mg에서 31.4 µg/mg 정도로 높아지는 것으로 조사되었다. 또한, HAAs/DOC를 조사한 결과에서도 kynurenine에서 가장 높은 생성능을 보이고 있으며, 다음으로 uracil과 indole 순으로 조사되었다. 특히, THMs의 경우에는 반대로 kynurenine과 indole에서 Br<sup>-</sup>이 첨가된 경우 HAAs/DOC가 현저히 감소되는 것으로 나타나고 있다. Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우에 kynurenine과 indole에서는 생성된 HAAs의 대부분을 TCAA가 차지하고 있는 것으로 나타났으나, uracil의 경우는 DCAA의 생성능이 높은 것으로 나타났다. Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 HANs/DOC를 조사한 결과에서는 kynurenine에서의 생성능이 가장 높았고, 대부분이 DCAN으로 나타났으며, Uracil의 경우에는 염소처리에 의해 HAN은 생성되지 않았다. 또한, CH/DOC 조사결과에서는 kynurenine과 indole에서는 낮은 생성능을 보인 반면, uracil의 경우 CH/DOC가 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 시료에서는 1,270 µg/mg, Br<sup>-</sup>를 첨가한 시료에서는 1,027 µg/mg으로 나타나 매우 높은 반응성을 나타내고 있다. Kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 THMs과 HAAs 생성능 변화를 살펴본 결과, kynurenine과 indole의 경우는 Br<sup>-</sup>가 첨가되었을 경우 THMs/DOC가 높아지는 것으로 나타나고 있다. Kynurenine은 Br<sup>-</sup>가 첨가되었을 경우 THMs/DOC가 큰 폭으로 증가한 것이라기보다는 HAAs/DOC가 감소되어 Br<sup>-</sup> 첨가에 따라 THMs/DOC가 큰 것으로 나타났으며, indole의 경우는 kynurenine과는 반대로 THMs/DOC가 증가하여 나타난 결과이다.

**주제어** : 염소 소독부산물, 유기성 뇨 화합물, 트리할로메탄, 할로아세틱에시드, 할로아세토니트릴

<sup>†</sup> Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

### 1. 서론

국내의 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기 물질의 산화나 정수공정 구조물 및 배·급수관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택하고 있으며, 소독제로는 사용의 간편성 때문에 대부분 염소를 사용하고 있다. 그러나 염소는 수중의 유기물질과 반응하여 인체에 유해한 소독부산물을 생성하며,<sup>1,2)</sup> 이들의 종류는 400여종 이상으로 보고되고 있다.<sup>3)</sup> 따라서, 염소 소독부산물에 대해서는 국내·외적으로 법적규제를 가하고 있으며, 이런 염소 소독부산물에 대한 규제는 점점 강화되는 추세이다.<sup>4)</sup>

수중의 유기화합물과 염소는 매우 복잡한 메커니즘을 가지고 반응한다. 영향을 미치는 인자로는 수중에 존재하는 유기화합물의 특성, Br<sup>-</sup> 농도, pH, 반응시간, 온도 및 염소 농도 등이다.<sup>5)</sup> 수중의 유기물질은 다양한 유기화합물의 혼합체로 존재하며, 크기, 화학적 조성과 구조, 관능기들 및 고분자전해질의 특성 등은 수중 유기물질의 유래와 오래된 정도에 따라 많은 차이를 나타낸다.<sup>6)</sup> 또한, Br<sup>-</sup> 존재시 HOBr이 생성되며, HOBr은 수중의 유기물질과의 빠른 반응성<sup>7)</sup>으로 인해 브롬화된 소독부산물 종들의 생성을 유도한다.<sup>8)</sup>

수중의 유기물질과 염소가 반응해서 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs), 할로아세트익시드(haloaceticacids, HAAs), 할로아세토니트릴(haloacetonitriles, HANs), 클로랄하이드레이트(chloral hydrate, CH) 및 클로로피크린(chloropicrin, CP) 등이 많이 생성되는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 가장 생성량이 많은 THMs나 HAAs는 탄소를 함유한 유기물질과 염소와의 반응에 의해 일반적으로 생성되며,<sup>10)</sup> HANs나 chloropicrin은 질소를 함유한 유기질소 화합물과 염소와의 반응에

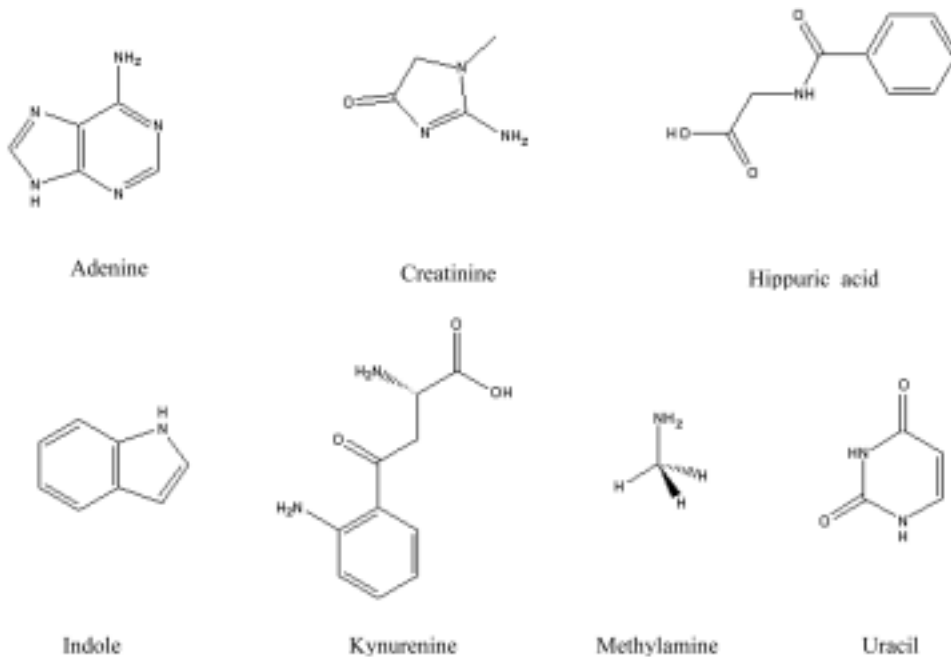
의해 생성된다.<sup>11)</sup> THMs나 HAAs는 암을 유발할 가능성이 있는 물질로 알려져 있으며,<sup>1)</sup> HANs는 포유동물의 세포에 유전자 독성(genotoxicity) 및 돌연변이를 유발한다고 알려져 있다.<sup>12)</sup> 또한, 유기질소 화합물 중에 함유된 질소성분이 소독부산물의 독성을 증가시킨다는 연구 보고도 있다.<sup>13)</sup> Krasner 등<sup>14)</sup>과 Oliver<sup>15)</sup>는 HANs의 생성량이 THMs의 10% 수준으로 보고하고 있어 발생량은 높지 않은 것으로 나타나고 있다.

유기질소 물질들은 자연수 중에 많이 존재한다. 동물이나 인간의 노(urine)와 변 성분, 단백질과 펩타이드의 가수분해로 생성되는 아미노산류, 그 외의 합성유기물질 등으로 나뉘어지며, 이러한 유기질소 물질들은 다양한 경로를 거쳐 상수원수에 도달할 경우, 염소와 반응하여 DBPs을 생성한다고 알려져 있다.<sup>16)</sup>

따라서 본 연구에서는 여러 종류의 유기질소 물질 중 노(urine)에서 유래되는 7가지 물질들을 선정하여 염소처리시 생성되는 THMs, HAAs, HANs, chloral hydrate 및 chloropicrin의 생성농도를 Br<sup>-</sup> 존재 유무에 따라 조사하였다.

**Table 1.** Classification of urinary components

| Model urinary organic compounds | Structure               | MW  | CAS. No. |
|---------------------------------|-------------------------|-----|----------|
| Adenine                         | <chem>C5H5N5</chem>     | 135 | 73-24-5  |
| Creatinine                      | <chem>C4H7N3O</chem>    | 113 | 60-27-5  |
| Hippuric acid                   | <chem>C9H9NO3</chem>    | 179 | 495-69-2 |
| Indole                          | <chem>C8H7N</chem>      | 117 | 120-72-9 |
| Kynurenine                      | <chem>C10H12N2O3</chem> | 208 | 343-65-7 |
| Methylamine                     | <chem>CH5N</chem>       | 31  | 74-89-5  |
| Uracil                          | <chem>C4H4N2O2</chem>   | 112 | 66-22-8  |



**Fig. 1.** Structure of urinary organic compounds used in this study.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 실험에 사용된 뇨에서 유래되는 유기질소원들은 총 7종으로 adenine, creatinine, hippuric acid, indole, kynurenine, methylamine 및 uracil이며, 순도 99% 이상의 특급시약(Sigma-aldrich, U.S.A.)을 사용하였다. 이들의 분자식과 분자량을 Table 1에 나타내었으며, Fig. 1에는 분자구조를 나타내었다.

### 2.2. 실험 방법

순수에 2 mgC/L의 농도로 용해시킨 7종의 뇨 성분들을 깨끗이 세척한 각각 7개의 300 mL BOD병에 주입하였다. 한 세트에는 KBr(Sigma-aldrich社)을 이용하여 Br<sup>-</sup> 농도가 500 µg/L의 농도로 투입하였으며, 다른 한 세트에는 Br<sup>-</sup>를 투입하지 않았다. 염소처리에는 10% 차아염소산나트륨 용액(Samchun Chemical, Korea)을 이용하였으며, 차아염소산나트륨 용액을 1,000 mg/L의 농도로 희석하여 뇨 성분이 함유된 BOD병에 20 mgCl/L의 농도로 주입한 후 pH를 6.8~7.2로 조절하여 20°C 압소에서 24시간 동안 염소와 반응시켰다.

염소 소독부산물 분석은 THMs의 경우 head-space auto-sampler가 부착된 GC/µECD(Agilent 6890N, U.S.A.)를 사용하여 분석하였으며, HAAs는 US EPA method 552.3<sup>17)</sup>에 근거하여 GC/µECD(Agilent 6890N, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. 또한, HANs, chloral hydrate 및 chloropicrin은 US EPA method 551.1<sup>18)</sup>에 근거하여 GC/µECD(Agilent 6890N,

U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

7종의 뇨 성분에서의 Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 소독부산물 생성능(µg/mg) 조사결과를 Table 2~3에 나타내었다. 7종의 뇨 성분에서 비교적 높은 생성능을 보인 소독부산물들은 chloropicrin을 제외한 THMs, HAAs, HANs 및 chloral hydrate(CH)로 나타났으며, 특히, kynurenine, indole 및 uracil에서 단위 DOC당 소독부산물 생성능이 비교적 높게 나타났다.

7종의 뇨 성분 중에서 비교적 높은 소독부산물 생성능을 나타낸 kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 THMs 생성능을 조사한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Kynurenine은 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우, THMs 중 TCM(chloroform)의 생성량이 86.9 µg/mg으로 나타났으며, Br<sup>-</sup>를 500 µg/L의 농도로 첨가하였을 경우는 TCM 생성량은 21.7 µg/mg으로 낮아졌으나, 브롬화 반응(bromination)에 의해 생성되는 CDBM(chlorodibromomethane), BDCM(bromodichloromethane) 및 TBM(bromoform)의 생성이 증가되어 THMs의 생성량은 100.8 µg/mg으로 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우보다 높게 나타나고 있다. 특히, CDBM과 BDCM의 생성량이 전체의 39.4%와 37.1%를 차지하고 있으며, TCM의 경우는 21.5%를 차지하는 것으로 조사되었다. Indole의 경우도 마찬가지로 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우 보다 Br<sup>-</sup>를 500 µg/L 농도로 첨가한 경우에 단위 DOC당 THMs

**Table 2.** DBP formation potentials in the chlorination of urinary compounds without bromide ion (unit: µg/mgC)

|      | Adenine | Creatinine | Hippuric acid | Indole | Kynurenine | Methylamine | Uracil  |
|------|---------|------------|---------------|--------|------------|-------------|---------|
| THMs | 0.52    | 0.54       | 1.04          | 6.58   | 86.90      | 0.51        | 2.55    |
| TCM  | 0.52    | 0.54       | 1.04          | 6.58   | 86.90      | 0.51        | 2.55    |
| BDCM | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| CDBM | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| TBM  | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| HAAs | 0.48    | 0.49       | 2.62          | 20.83  | 95.64      | 0.45        | 33.13   |
| MCAA | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| MBAA | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| DCAA | 0.25    | 0.20       | 1.71          | 3.84   | 22.76      | 0.24        | 23.61   |
| TCAA | 0.23    | 0.29       | 0.91          | 16.99  | 72.88      | 0.21        | 9.52    |
| BCAA | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| DBAA | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| HANs | N.D.    | N.D.       | N.D.          | 1.38   | 29.63      | N.D.        | N.D.    |
| TCAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | 1.70       | N.D.        | N.D.    |
| DCAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | 1.38   | 27.93      | N.D.        | N.D.    |
| BCAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| DBAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| CH   | 2.70    | 2.59       | 3.51          | 3.50   | 39.37      | 2.74        | 1270.10 |
| CP   | 0.40    | 0.38       | 0.39          | 0.42   | 0.50       | 0.54        | 0.40    |

N. D. : Not detected

**Table 3.** DBP formation potentials in the chlorination of urinary compounds with bromide ion (unit:  $\mu\text{g}/\text{mgC}$ )

|      | Adenine | Creatinine | Hippuric acid | Indole | Kynurenine | Methylamine | Uracil  |
|------|---------|------------|---------------|--------|------------|-------------|---------|
| THMs | 2.23    | 2.36       | 2.87          | 31.35  | 100.78     | 2.28        | 3.57    |
| TCM  | 0.38    | 0.43       | 0.51          | 0.78   | 21.65      | 0.46        | 1.07    |
| BDCM | 0.96    | 0.99       | 1.12          | 5.57   | 37.37      | 0.97        | 1.63    |
| CDBM | 0.89    | 0.94       | 1.24          | 21.24  | 39.69      | 0.85        | 0.87    |
| TBM  | N.D.    | N.D.       | N.D.          | 3.76   | 2.07       | N.D.        | N.D.    |
| HAAs | 0.80    | 0.79       | 1.85          | 10.92  | 47.52      | 2.87        | 37.32   |
| MCAA | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| MBAA | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | N.D.       | N.D.        | N.D.    |
| DCAA | 0.25    | 0.26       | 0.85          | 3.34   | 14.15      | 0.22        | 22.20   |
| TCAA | 0.15    | 0.15       | 0.58          | 2.36   | 21.49      | 0.20        | 4.65    |
| BCAA | 0.18    | 0.19       | 0.19          | 3.54   | 9.28       | 2.30        | 9.85    |
| DBAA | 0.22    | 0.19       | 0.23          | 1.68   | 2.60       | 0.15        | 0.62    |
| HANs | N.D.    | N.D.       | N.D.          | 1.09   | 25.62      | N.D.        | N.D.    |
| TCAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | 1.53       | N.D.        | N.D.    |
| DCAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | N.D.   | 22.03      | N.D.        | N.D.    |
| BCAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | 0.24   | 0.84       | N.D.        | N.D.    |
| DBAN | N.D.    | N.D.       | N.D.          | 0.85   | 1.22       | N.D.        | N.D.    |
| CH   | 2.37    | 2.32       | 3.56          | 2.67   | 20.97      | 2.44        | 1027.99 |
| CPK  | 0.53    | 0.34       | 0.56          | 0.34   | 0.39       | 0.34        | 0.39    |

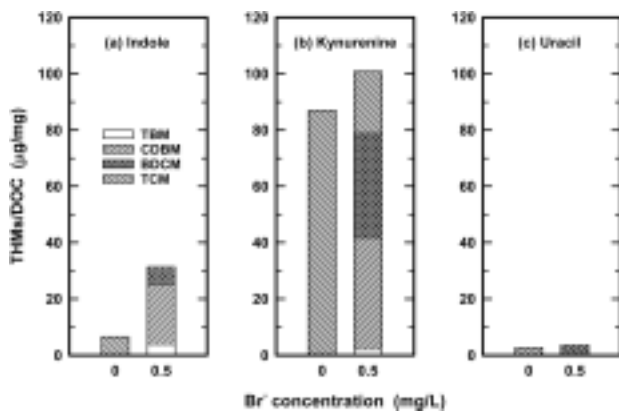
N. D. : Not detected.

생성량이 6.58  $\mu\text{g}/\text{mg}$ 에서 31.4  $\mu\text{g}/\text{mg}$  정도로 높아지는 것으로 조사되었고, 특히, CDBM의 생성량이 전체의 67.8%를 차지하는 것으로 나타났다. Yang과 Shang<sup>19)</sup>은 수중의  $\text{Br}^-$  농도를 증가시키면 CDBM, BDCM 및 TBM과 같은 브롬을 함유하는 DBP의 생성량이 증가하여 총 THM 생성량도 증가한다고 보고하고 있다. 또한, uracil의 경우는 염소와의 반응에서 kynurenine과 indole에 비해서 낮은 THMs 생성능을 나타내었다.

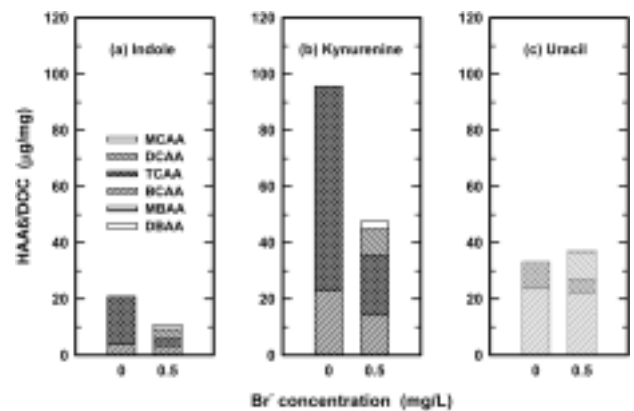
실험에 사용된 7종의 노 성분에서 THMs 생성능은 kynurenine과 indole에서 단위 DOC당 생성량이 높은 것으로 조사되어 노 성분에서 kynurenine과 indole이 THMs 전구물질로서 의심되는 물질로 조사되었다.

Kynurenine, indole 및 uracil에 대해  $\text{Br}^-$  첨가 유무에 따른 단위 DOC당 HAAs 생성능을 조사한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 단위 DOC당 THMs 생성량과 유사하게 kynurenine에서 가장 높은 생성능을 보이고 있으며, 다음으로 uracil과 indole 순으로 조사되었다. 특히, 단위 DOC당 THMs 생성능과는 반대로 uracil을 제외하고 kynurenine과 indole에서  $\text{Br}^-$ 가 첨가된 경우 단위 DOC당 HAAs 생성능이 현저히 감소되는 것으로 나타나고 있다.

또한,  $\text{Br}^-$ 를 첨가하지 않은 경우에 kynurenine과 indole에서는 TCAA가 생성된 HAAs의 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났으나, uracil의 경우는 DCAA가 가장 많은 생성능을 보였다.



**Fig. 2.** THMs formation potentials( $\mu\text{g}/\text{mgC}$ ) after chlorination of urinary compounds for 24 h with and without bromide ion(0.5 mgBr/L).



**Fig. 3.** HAAs formation potentials( $\mu\text{g}/\text{mgC}$ ) after chlorination of urinary compounds for 24 h without and with bromide ion(0.5 mgBr/L).

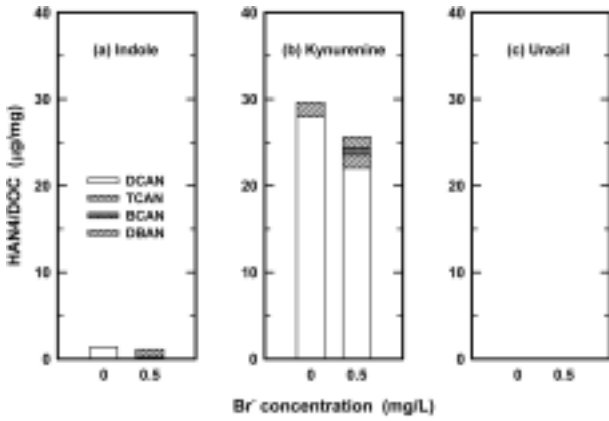


Fig. 4. HANs formation potentials(µg/mgC) after chlorination of urinary compounds for 24 h without and with bromide ion(0.5 mgBr/L).

Kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 HANs 생성능을 조사한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 단위 DOC당 HANs 생성능 역시 kynurenine이 가장 높은 것으로 나타나고 있으며, 생성되는 대부분의 HANs가 DCAN으로 나타나고 있으며, uracil의 경우에는 염소처리에 의해 HANs는 생성되지 않는 것으로 나타났다. Ueno 등<sup>16)</sup>의 연구에서도 uracil을 염소처리한 결과 HANs의 생성은 전혀 없었다고 보고하고 있어 본 연구와 일치한다.

Kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 chloral hydrate(CH) 생성능을 조사한 것을 Fig. 5에 나타내었다. 다른 두 물질에 비해 uracil의 경우 단위 DOC당 chloral hydrate의 생성량이 Br⁻를 첨가하지 않은 시료에서는 1,270 µg/mg, Br⁻를 첨가한 시료에서는 1,028 µg/mg으로 나타나 매우 높은 반응성을 나타내고 있다. Reckhow 등<sup>20)</sup>은 uracil을 포함한 여러 가지 물질을 이용하여 THMs, HAAs 및 HANs 생성능을 조사한 결과, uracil에서 unknown TOX의 생성량이 매우 높게 나타났다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 TOX는 측정하지는 않았으나 Reckhow 등의 연구<sup>20)</sup>에서 unknown TOX의 대부분을 chloral hydrate가 차지한 것으로 판단된다.

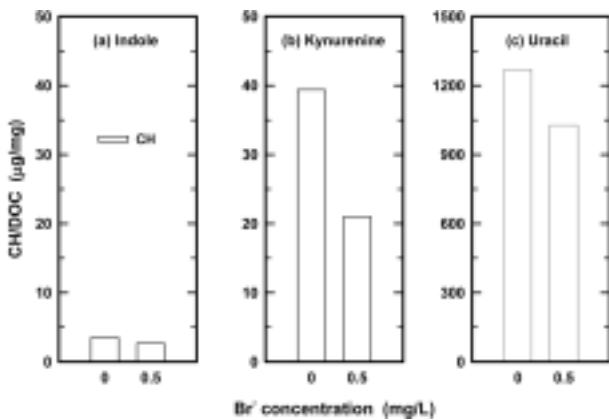


Fig. 5. CH formation potentials(µg/mgC) after chlorination of urinary compounds for 24 h without and with bromide ion(0.5 mgBr/L).

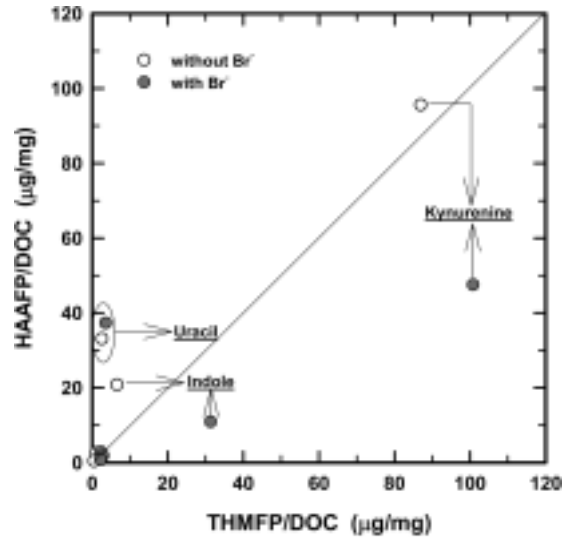
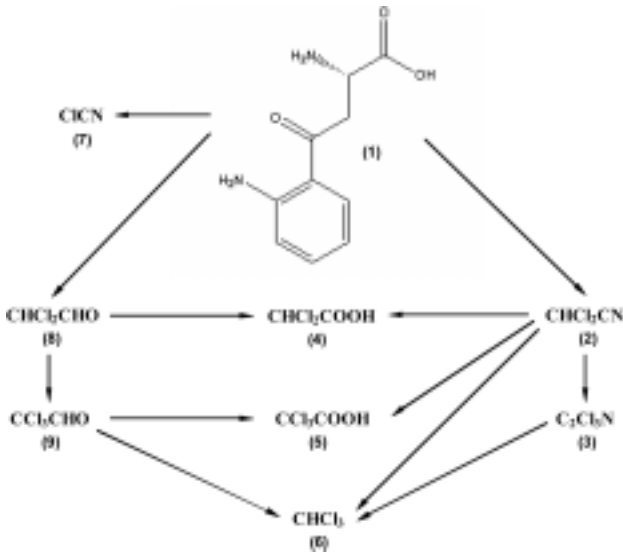


Fig. 6. Chlorination of urinary compounds : relationship between THMFP/DOC and HAAFP/DOC.

Fig. 6은 실험에 사용된 7종의 노 성분에 대해 Br⁻ 첨가 유무에 따른 단위 DOC당 THMs 생성능과 HAAs 생성능의 변화를 조사하였다. Kynurenine, indole 및 uracil을 제외한 4종의 물질은 THMs 및 HAAs 생성능이 매우 낮게 나타났으며, Br⁻ 첨가 유무에 따른 변화폭도 작게 나타났다. 그러나 kynurenine, indole 및 uracil의 경우는 Br⁻ 첨가 유무에 따라 THMs 및 HAAs 생성량이 많아서 변화되는 양상을 쉽게 구분할 수 있다. Uracil의 경우는 Br⁻ 첨가 유무에 따라 THMs와 HAAs 생성능에는 거의 변화가 없는 것으로 나타났으나, kynurenine과 indole의 경우는 Br⁻가 첨가되었을 경우 단위 DOC당 THMs 생성능이 HAAs 생성능 보다 높은 것으로 나타나고 있다. Kynurenine은 Br⁻가 첨가되었을 경우 단위 DOC당 THMs 생성능이 큰 폭으로 증가한 것이라기보다는 단위 DOC당 HAAs 생성능이 95.6 µg/mg에서 47.5 µg/mg으로 감소되어 Br⁻ 첨가에 따라 단위 DOC당 THMs 생성능이 더욱 우세한 것으로 나타났으며, indole의 경우는 단위 DOC당 THMs 생성능이 6.6 µg/mg에서 31.4 µg/mg으로 증가하여 단위 DOC당 THMs 생성능이 더욱 우세한 것으로 나타나고 있다.

이전의 여러 연구결과를 종합하여 간단한 pathway를 Fig. 7에 나타내었다. Br⁻가 존재하지 않을 때 kynurenine을 염소처리시 소독부산물인 dichloroacetaldehyde(8) → chloral hydrate(9) → chloroform(6)으로 단계를 거치는 반응을 제안하였으며, Keith 등<sup>22)</sup>은 dichloroacetonitrile(2) → chloroform(6)과 dichloroacetonitrile(2) → trichloroacetonitrile(3) → chloroform(6)의 단계를 거치는 반응을 제안하였다. Ueno 등<sup>16)</sup>은 kynurenine과 염소와의 반응시 최종생성물이 dichloroacetic acid(4), trichloroacetic acid(5) 및 chloroform(6)이며, 중간산물로는 dichloroacetaldehyde(8), dichloroacetonitrile(2) 및 chloral hydrate(9)로 밝히고 있다. 하지만 trichloroacetonitrile(3)은 전혀 생성되지 않았다고 언급하고 있어 본 연구



1 : Kynurenine      2 : Dichloroacetoneitrile      3 : Trichloroacetoneitrile  
 4 : Dichloroacetic acid      5 : Trichloroacetic acid      6 : Chloroform  
 7 : Cyanogen chloride      8 : Dichloroacetaldehyde      9 : Chloral hydrate  
**Fig. 7.** Possible pathways for the formation of chlorination by-products from kynurenine.

및 Keith 등의 연구<sup>22)</sup>와도 상이한 결과를 나타내었다. 본 연구에서는 반응산물의 농도를 비교 고찰한 결과 trichloroacetoneitrile(3)의 생성농도가 다른 부산물들에 비해 월등히 낮은 것을 알 수 있어 dichloroacetoneitrile(2)에서 trichloroacetoneitrile(3)로 전환되는 반응이 아주 느리게 진행되거나, 또는 dichloroacetoneitrile(2) → trichloroacetoneitrile(3) → chloroform(6)의 단계를 거치는 반응에서 trichloroacetoneitrile(3)에서 chloroform(6)으로 전환되는 반응이 아주 빠르게 진행되어 trichloroacetoneitrile의 생성량이 작게 나타난 것으로 판단되었다.

#### 4. 결론

7종의 노 성분에서의 염소 소독부산물 생성 특성을 조사한 결과, kynurenine, indole 및 uracil에서 단위 DOC당 염소 소독부산물 생성능이 비교적 높게 나타났다.

Kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 THMs/DOC를 조사한 결과, Kynurenine은 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우, THMs/DOC가 86.9 µg/mg으로 나타났으며, Br<sup>-</sup>를 첨가하였을 경우는 THMs/DOC는 100.8 µg/mg으로 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우보다 높게 나타나고 있다. Indole의 경우도 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우 보다 Br<sup>-</sup>를 첨가한 경우에 THMs/DOC가 6.58 µg/mg에서 31.4 µg/mg 정도로 높아지는 것으로 조사되었다. 또한, HAAs/DOC를 조사한 결과에서도 kynurenine에서 가장 높은 생성능을 보이고 있으며, 다음으로 uracil과 indole 순으로 조사되었다. 특히, THMs의 경우와는 반대로 kynurenine과 indole에서 Br<sup>-</sup>이 첨가된 경우 HAAs/DOC가 현저히 감소되는 것으로 나타나고 있다. Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 경우에 kynurenine과

indole에서는 생성된 HAAs의 대부분을 TCAA가 차지하고 있는 것으로 나타났으나, uracil의 경우는 DCAA의 생성능이 높은 것으로 나타났다.

Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 HANs/DOC를 조사한 결과에서는 kynurenine에서의 생성능이 가장 높았고, 대부분이 DCAN으로 나타났으며, Uracil의 경우에는 염소처리에 의해 HAN은 생성되지 않았다. 또한, CH/DOC 조사결과에서는 kynurenine과 indole에서는 낮은 생성능을 보인 반면, uracil의 경우 CH/DOC가 Br<sup>-</sup>를 첨가하지 않은 시료에서는 1,270 µg/mg, Br<sup>-</sup>를 첨가한 시료에서는 1,027 µg/mg으로 나타나 매우 높은 반응성을 나타내고 있다.

Kynurenine, indole 및 uracil에 대해 Br<sup>-</sup> 첨가 유무에 따른 THMs와 HAAs 생성능 변화를 살펴본 결과, kynurenine과 indole의 경우는 Br<sup>-</sup>가 첨가되었을 경우 THMs/DOC가 높아지는 것으로 나타나고 있다. Kynurenine은 Br<sup>-</sup>가 첨가되었을 경우 THMs/DOC가 큰 폭으로 증가한 것이라기보다는 HAAs/DOC가 감소되어 Br<sup>-</sup> 첨가에 따라 THMs/DOC가 큰 것으로 나타났으며, indole의 경우는 kynurenine과는 반대로 THMs/DOC가 증가하여 나타난 결과이다.

#### 참고 문헌

1. Zavaleta, J. O., Hauchman, F. S., and Cox, M. W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 95~117(1999).
2. Craun, G. F., Bull, R. J., Clark, R. M., Doull, J., Grabow, W., Marsh, G. M., Okun, D. A., Regli, S., Sobsey, M. D., and Symons, J. M., "Balancing chemical and microbial risks of drinking water disinfection. part I. benefits and potential risks," *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, **43**, 192~199(1994).
3. Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julkunen, P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavaleta, J., Rief, J., and Tardiff, R., "Disinfection by-products in drinking water: critical issues in health effects research," *Environ. Health Perspect.*, **105**(1), (1997).
4. Hargette, P., Budd, G., and Cline, M., "Strategies at Charleston CPW for compliance with DBP regulations," *Proceedings of AWWA 2004 Annual Conference*, June 13~17, Orlando, Florida(2004).
5. Krasner, S. W., "Chemistry of disinfection by-product formation," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 27~52(1999).
6. Chin, Y. P., Aiken, G. O., Loughlin, E. O., "Molecular weight, polydispersity and spectroscopic properties of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **28**(11),

- 1853~1858(1994).
7. Cowman, G. A. and Singer, P. C., "Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(1), 16~24(1996).
  8. Chang, E. E., Lin, Y. P., and Chiang, P. C., "Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs," *Chemosphere*, **43**, 1029~1034(2001).
  9. Richardson, S. D., "Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water," *Trends in Analytical Chemistry*, **22**(10), 666~684(2003).
  10. Babcock, D. V. and Singer, P. C., "Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids," *J. AWWA*, **71**(3), 149(1979).
  11. Keith, L. H., Hall, R. C., Hanisch, R. C., Landolt, R. G., and Henderson, J. E., "New methods for analyzing water pollutants," *Water Sci. Technol.*, **14**, 59-71(1982).
  12. Bull, R. J. and Robinson, M., "Carcinogenic activity of haloacetonitrile and haloacetone derivatives in the mouse skin and lung," In *Water Chlorination, Chemistry, Environmental Impact and Health effects*, Vol. 5, pp. 221~227(1983).
  13. Bull, R. J., Bull, M., Reckhow, D. A., Use of quantitative structure toxicity relationships(QSTR) to identify disinfection by-products of potential health importance, *Proceedings of AWWA Water Quality Technology Conference*, San Antonio, U.S.A.(2004).
  14. Krasner,BS. W., McGuire, M J., Jacangelo, J. G., Pataunia, N. L., Reagan, K. M. and Aieta, E. M., "The occurrence of disinfection by-products in U.S. drinking water," *J. AWWA*, **81**(8), 41(1989).
  15. Oliver, B. G., "Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursors," *Environ. Sci. Technol.*, **17**(2), 80(1983).
  16. Ueno, H., Moto, T., Sayato, Y., and Nakamuro, K., "Disinfection by-products in the chlorination of organic nitrogen compounds: by-products from kynurenine," *Chemosphere*, **33**(8), 1425~1433(1996).
  17. U.S.EPA *National Exposure Research Laboratory*, Office of Research and Development, Method 552.3., Cincinnati, Ohio(2003).
  18. U.S.EPA *National Exposure Research Laboratory*, Office of Research and Development, Method 551.1., Cincinnati, Ohio(1995).
  19. Yang, X. and Shang, C., "Chlorination byproduct formation in the presence of humic acid, model nitrogenous organic compounds, ammonia and bromide," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(19), 4995~5001(2004).
  20. Reckhow, D. A., Rotello, V., Kim, J., and Bull, R. J., "Disinfection byproduct formation from key nitrogenous precursors," *Proceedings of AWWA WQTC*(2004).
  21. Trehy, M. L. and Bieber, T. I., "Detection, identification and quantitative analysis of dehaloacetonitriles in chlorinated natural waters," *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*, Keith, L. H. (Ed), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, pp. 941~978(1981).
  22. Keith, L. H., Hall, R. C., Hanisch, R. C., Henderson, J. E., and Landolt, R. G., "New methods for gas chromatographic analysis of water pollutants," *Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects* Vol. 4, Jolley, R. L., Brungs, W. A., Cotruvo, J. A., Cumming, R. B., Mattice, J. S. and Jacobs, V. A.(Eds), Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, pp. 941~978(1981).